


189  
474024  
Д. Н. Трифонов В. Д. Трифонов



Как были  
открыты  
химические  
элементы

ПЕРИ-ОДЫ	ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА										a VII б		a VIII б							
	a I б		a II б		a III б		a IV б		a V б		a VI б		1 H	2 He						
1	1 H 1,0079 ВОДОРОД												2 He 4,00260 ГЕЛИЙ							
2	3 Li 6,94 ЛИТИЙ		4 Be 9,01218 БЕРИЛЛИЙ		5 B 10,81 БОР		6 C 12,011 УГЛЕРОД		7 N 14,0067 АЗОТ		8 O 15,9994 КИСЛОРОД		9 F 18,99840 ФТОР		10 Ne 20,179 НЕОН					
3	11 Na 22,98977 НАТРИЙ		12 Mg 24,305 МАГНИЙ		13 Al 26,98154 АЛЮМИНИЙ		14 Si 28,086 КРЕМНИЙ		15 P 30,9737 ФОСФОР		16 S 32,06 СЕРА		17 Cl 35,453 ХЛОР		18 Ar 39,948 АРГОН					
4	19 K 39,098 КАЛИЙ		20 Ca 40,08 КАЛЬЦИЙ		21 Sc 44,9559 СКАНДИЙ		22 Ti 47,90 ТИТАН		23 V 50,941 ВАНАДИЙ		24 Cr 51,996 ХРОМ		25 Mn 54,9380 МАРГАНЕЦ		26 Fe 55,847 ЖЕЛЕЗО		27 Co 58,9332 КОБАЛЬТ		28 Ni 58,70 НИКЕЛЬ	
	29 Cu 63,546 МЕДЬ		30 Zn 65,38 ЦИНК		31 Ga 69,72 ГАЛЛИЙ		32 Ge 72,59 ГЕРМАНИЙ		33 As 74,9216 МЫШЬЯК		34 Se 78,96 СЕЛЕН		35 Br 79,904 БРОМ		36 Kr 83,80 КРИПТОН					
5	37 Rb 85,4678 РУБИДИЙ		38 Sr 87,62 СТРОНЦИЙ		39 Y 88,9059 ИТТРИЙ		40 Zr 91,22 ЦИРКОНИЙ		41 Nb 92,9064 НИОБИЙ		42 Mo 95,94 МОЛИБДЕН		43 Tc 98,9062 ТЕХНЕЦИЙ		44 Ru 101,07 РУТЕНИЙ		45 Rh 102,9055 РОДИЙ		46 Pd 106,4 ПАЛЛАДИЙ	
	47 Ag 107,868 СЕРЕБРО		48 Cd 112,40 КАДМИЙ		49 In 114,82 ИНДИЙ		50 Sn 118,69 ОЛОВО		51 Sb 121,75 СУРЬМА		52 Te 127,60 ТЕЛЛУР		53 I 126,9045 ИОД		54 Xe 131,30 КСЕНОН					
6	55 Cs 132,9054 ЦЕЗИЙ		56 Ba 137,34 БАРИЙ		57 La 138,9055 ЛАНТАН		72 Hf 178,49 ГАФНИЙ		73 Ta 180,9479 ТАНТАЛ		74 W 183,85 ВОЛЬФРАМ		75 Re 186,207 РЕНИЙ		76 Os 190,2 ОСМИЙ		77 Ir 192,22 ИРИДИЙ		78 Pt 195,08 ПЛАТИНА	
	79 Au 196,9665 ЗОЛОТО		80 Hg 200,59 РТУТЬ		81 Tl 204,37 ТАЛЛИЙ		82 Pb 207,2 СВИНЕЦ		83 Bi 208,9804 ВИСМУТ		84 Po [209] ПОЛОНИЙ		85 At [210] АСТАТ		86 Rn [222] РАДОН					
7	87 Fr [223] ФРАНЦИИ		88 Ra 226,0254 РАДИЙ		89 Ac [227] АКТИНИЙ		104 Ku [261] КУРЧАТОВИЙ		105 Ns [260] (НИЛЬСБОРИЙ)		106		107		<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">           Атомный номер 92 U Атомная масса 238,02 УРАН         </div>		Распределение электронов по застраивающимся и ближайшим			

\* Л А Н Т А Н О И Д Ы

58 Ce 140,12 ЦЕРИЙ	59 Pr 140,907 ПРАЗЕОДИМ	60 Nd 144,24 НЕОДИМ	61 Pm [145] ПРОМЕТИЙ	62 Sm 150,4 САМАРИЙ	63 Eu 151,96 ЕВРОПИЙ	64 Gd 157,25 ГАДОЛИНИЙ	65 Tb 158,9254 ТЕРБИЙ	66 Dy 162,50 ДИСПРОЗИЙ	67 Ho 164,9304 ГОЛЬМИЙ	68 Er 167,26 ЭРБИЙ	69 Tm 168,9342 ТУЛИЙ	70 Yb 173,04 ИТТЕРБИЙ	71 Lu 174,97 ЛЮТЕЦИЙ
--------------------------	-------------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	------------------------------	-----------------------------	------------------------------	------------------------------	--------------------------	----------------------------	-----------------------------	----------------------------

\*\* А К Т И Н О И Д Ы

90 Th 232,0381 ТОРИЙ	91 Pa 231,0359 ПРОТАКТИНИЙ	92 U 238,02 УРАН	93 Np 237,0482 НЕПУНИЙ	94 Pu [244] ПЛУТОНИЙ	95 Am [243] АМЕРИЦИЙ	96 Cm [247] КЮРИЙ	97 Bk [247] БЕРКЛИЙ	98 Cf [251] КАЛИФОРНИЙ	99 Es [254] ЭЙНШТЕЙНИЙ	100 Fm [257] ФЕРМИЙ	101 Md [258] МЕНДЕЛЕВИЙ	102 —	103 (Lr) [256] (ЛОУРЕНСИЙ)
----------------------------	----------------------------------	------------------------	------------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------------	---------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	-------------------------------	-------	----------------------------------

Д. Н. ТРИФОНОВ, В. Д. ТРИФОНОВ

КАК  
БЫЛИ ОТКРЫТЫ  
ХИМИЧЕСКИЕ  
ЭЛЕМЕНТЫ

*Пособие для учащихся*

А 929029

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1980

ББК 24.12

Т69

Трифонов Д. Н., Трифонов В. Д.

Т69 Как были открыты химические элементы: Пособие для учащихся.— М.: Просвещение, 1980.— 224 с., ил.

В книге изложена история открытия химических элементов от древних времен до наших дней. При описании этой истории авторы рассказывают о важнейших закономерностях в открытиях элементов, о роли различных методов исследования, освещают вклад ученых разных стран в развитие учения об элементах. Книга является дополнением к школьным учебникам по химии и может быть использована учащимися при самостоятельной работе.

Т  $\frac{60601-230}{103(03)-80}$  269-80 4306021400

ББК 24.12

540



Язык науки химии имеет свой алфавит. Его буквы — символы химических элементов; составленные из них слова — это самые разнообразные сочетания букв, бесчисленное разнообразие химических соединений. Их известно сейчас более четырех миллионов, каждую неделю это число увеличивается на шесть тысяч, и, наверное, не будет конца этому словообразованию в химии.

Отдельных букв — элементов несравненно меньше, сегодня их насчитывается всего сто семь. Чтобы составить алфавит химического языка, потребовалось несколько тысячелетий, по подавляющее большинство букв было расшифровано в последние двести лет. За этот короткий период и возникла фактически химическая наука.

Все химические соединения, из которых состоит живая и неживая природа, представляют собой многообразные сочетания восьмидесяти с небольшим элементов. Остальные известные ныне элементы в окружающем нас мире практически не существуют. Ученые создали их искусственным путем, с помощью ядерных реакций. На этом пути возможно получение новых элементов; сколько именно — мы не знаем. Но очевидно, что химический алфавит еще не исчерпан.

В книге будет дано описание того, как этот алфавит создавался, как пылкий ум исследователей позволял открывать — один за другим — все новые и новые химические элементы.

В наше время почти о всех химических элементах написано немало книг, и все вместе они составили бы большую библиотеку. В этих книгах рассказывается о том, в каких минералах и рудах встречаются химические элементы, как их оттуда извлекают, каковы их физические и химические свойства,

как они служат человеку в его практической деятельности. Очень многие элементы вызывают удивление своей вездесущностью — разнообразием и неожиданностью областей использования на благо людей. Почти каждый элемент заявляет теперь о себе в полный голос, играет видную роль в современной научно-технической революции.

Но история химических элементов начинается с их открытия. Этим-то важным событиям обширные фолианты, в которых элементы подробно описаны, уделяют мало внимания. В то же время история открытия химических элементов — это большая часть истории человеческих знаний.

Приглашаем вас познакомиться с историями их открытий.

Каждый элемент имеет свою «биографию»; каждая «биография» по-своему интересна. История открытия многих элементов до сих пор не изучена в деталях, и немало спорных вопросов предстоит еще выяснить исследователям, изучающим историю химии. Быть может, кто-нибудь из вас в будущем окажется среди них...



Лет восемьдесят назад немецкий химик Клеменс Винклер, тот самый, кто открыл химический элемент германий, предсказанный Дмитрием Ивановичем Менделеевым под именем «экасилиция», уподобил мир элементов театральным подмосткам, где непрерывно разыгрывается сцена за сценой, а элементы являются действующими лицами. Каждый элемент, говорил Винклер, играет свою собственную роль. Иногда это роль статиста, иногда главная.

Так характеризовал ученый значение элементов уже открытых и известных людям.

С точки зрения истории открытия не может быть элементов главных и второстепенных. Какой бы элемент мы ни взяли, ознакомление с ним, сам факт констатации его существования представляют важное историческое событие.

Поэтому нужно решить, в какой последовательности рассказывать об открытии элементов.

Можно двигаться от элемента к элементу в порядке увеличения их порядковых номеров: водород, гелий, литий... и так далее до элемента № 107, который еще не имеет названия. Или направить повествование по пути освещения истории открытия элементов, составляющих последовательные группы периодической системы Д. И. Менделеева. Или, наконец, расположить очерки об элементах согласно алфавитному порядку их названий.

Нам кажется, что все эти пути не очень удачны, так как существенно нарушается хронологическая последовательность открытий отдельных элементов. Ее-то мы и положим в основу изложения материала.

Но сначала четко уясним, что именно называется химическим элементом.

### О ПОНЯТИИ «ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ»

Элемент — это совокупность атомов, устроенных определенным образом. Атом состоит из ядра и окружающих его электронов. Ядро имеет целочисленный положительный заряд, обозначаемый латинской буквой *Z*. Этот заряд, в свою очередь, определяется числом содержащихся в ядре элементарных час-

тниц — протонов. Заряд протона (положительный) равен заряду электрона (отрицательному). Значит, число протонов ( $Z$ ) в ядре определяет число электронов в электронных оболочках атома. Химические свойства элементов, их индивидуальное поведение зависят от того, как электроны распределены по оболочкам. Следовательно, заряд ядра  $Z$  определяет сущность данного химического элемента. Добавим, что величина  $Z$  численно равна порядковому номеру элемента в периодической системе элементов. Например, ядро атома кислорода (порядковый номер 8) несет положительный заряд, равный 8, т. е. содержит восемь протонов.

Таким образом, элемент есть совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра  $Z$ , который определяет место его (элемента) в периодической системе Менделеева.

Могут ли атомы одного и того же элемента отличаться друг от друга? Оказывается, да. Ведь в состав ядра, помимо протонов, входят нейтроны. По массе они мало отличаются от протонов, но в отличие от последних не несут никакого заряда: они нейтральны. Нет ядер, не содержащих нейтронов (кроме ядра атома самого легкого элемента — водорода, состоящего из единственного протона; однако есть и ядра разновидностей водородных атомов, включающие и нейтроны). Суммарная масса ядерных протонов и нейтронов фактически определяет массу атома, потому что массы электронов очень малы (электрон в 1840 раз легче протона). Разновидности атомов данного элемента, ядра которых содержат разное число нейтронов, называются изотопными атомами или изотопами. Греческое слово «изотоп» означает «одинаковоместный», т. е. все изотопы одного и того же элемента занимают одно и то же место в периодической системе. Примерно три четверти существующих в природе элементов имеют изотопы, или, как говорят, представляют плеяду изотопов. Остальные — так называемые элементы-одиночки. Для них в природе известна только одна разновидность, один сорт атомов.

Но при всей своей, казалось бы, определенности понятие «химический элемент» довольно отвлеченное, обозначающее именно совокупность атомов с данным зарядом ядра. В действительности мы имеем дело с элементами как составными частями различных химических соединений либо находящимися в виде простых веществ. Простое вещество — это форма существования элемента в свободном виде, позволяющая представить себе его внешний облик. Некоторые элементы существуют в природе только в виде простых веществ, другие — и как простые вещества и в составе соединений и, наконец, третьи встречаются исключительно в соединениях с другими элементами. Представители последней группы наиболее многочисленны. Форма существования элементов в природе сыграла важную роль в истории их открытия.



## ПОЧЕМУ ЭЛЕМЕНТ НАЗЫВАЕТСЯ ЭЛЕМЕНТОМ?

Среди историков химии на сей счет единой точки зрения нет, и существуют более или менее правдоподобные предположения. Дело в том, что встречавшееся еще в древности понятие «элемент» по содержанию своему являлось более широким, нежели то, которое относится к химическому элементу. Оно в значительной степени носило философский характер.

Одна из предлагаемых гипотез состоит в следующем. В соответствии с ней слово «элемент» произошло из букв латинского алфавита: *l*, *m*, *n* и *t*, при чтении которых получается звуковое сочетание «эль»-«эм»-«эн»-«тэ» или «элементе» (по-латински звучит как «элементум» — *elementum*). Вероятно, производя слово «элемент» указанным способом, ученые хотели как бы подчеркнуть, что если слова состоят из букв, то различные вещества можно представить себе состоящими из элементов. Такая трактовка столь же проста, сколь и неожиданна. Есть и другие версии, но на них мы останавливаться не будем.

### КАК «ЭЛЕМЕНТ» СТАЛ «ХИМИЧЕСКИМ ЭЛЕМЕНТОМ»?

Пока не появилась современная модель атома, понятие элемента во многом носило умозрительный характер. Одно из первых определений этого понятия принадлежит величайшему мыслителю древности Аристотелю: «Элементом называется первооснова вещи, из которой она слагается и которая по виду неделима на другие виды...»<sup>1</sup>. Аристотель считал, что существует единая первичная материя и четыре основных свойства: тепло, холод, сырость и сухость. Их сочетания суть материальные элементы: огонь, вода, воздух и земля. Из них, по Аристотелю, составлены все тела. Вот что представляли элементы в давние времена, а учение Аристотеля на протяжении многих столетий служило своеобразной теоретической основой алхимии и разных натурфилософских учений.

Лишь в XVI столетии знаменитый врач и естествоиспытатель Парацельс сделал представления об элементах более «земными». Он предположил, что все вещества состоят из трех основных начал: ртути, соли и серы, носителей трех качеств: летучести, твердости и горючести.

Предпосылки для правильного понимания природы элементов содержались в учении выдающегося английского химика XVII столетия Р. Бойля. В своей книге «Химик-скептик» Р. Бойль отрицал взгляды на элементы как на носителей определенных качеств. Они, по Р. Бойлю, должны были иметь материальную природу и являться составными частями твердых тел. Кроме того, ученый выступал против представлений об ог-

<sup>1</sup> Аристотель. Собр. соч., т. I, с. 118.

раниченности числа элементов. Тем самым возможным становилось открытие новых элементов. Но до ясного понимания того, что же должно считаться химическим элементом, было еще далеко, и потому открытия новых элементов часто оказывались событиями, которым ученые не могли дать правильное объяснение.

Существенным прогрессом в этой области стали воззрения А. Лавуазье, который достаточно четко сформулировал представления о простых телах и считал, что все вещества, которые ученые еще не смогли каким-либо образом разложить, являются элементами. А. Лавуазье разделил все простые вещества на четыре группы.

К первой группе относили кислород, азот, водород, а также свет и теплород (что было, конечно, явным заблуждением); ученый считал, что эти простые вещества можно рассматривать как настоящие элементы. Ко второй группе А. Лавуазье отнес серу, фосфор, уголь, радикал муриевой кислоты (будущий хлор), радикал плавиковой кислоты (будущий фтор), радикал борной кислоты (будущий бор). Все это были, по А. Лавуазье, простые неметаллические вещества, способные окисляться и давать кислоты. Далее, третья группа включала простые металлические вещества: сурьму, серебро, мышьяк, висмут, кобальт, медь, олово, железо, марганец, ртуть, молибден, никель, золото, платину, свинец, вольфрам и цинк. Они тоже могли окисляться и образовывать кислоты. И наконец, в четвертую группу ученый объединил солеобразующие вещества («земли»), которые, однако, заведомо были сложными: известь (оксид кальция), магнезию (оксид магния), барит (оксид бария), глинозем (оксид алюминия), кремнезем (оксид кремния). Но о том, что эти вещества суть оксиды неизвестных элементов, в 1789 г. можно было только догадываться. В этой классификации и в комментариях к ней было еще много путаного и неясного, но она стала программой для дальнейшего исследования природы элементов.

Фактически А. Лавуазье не делал различия между понятиями «элемент» и «простое тело». Оно было четко сформулировано в XIX в. благодаря развитию атомно-молекулярного учения, а наиболее отчетливо — в работах Д. И. Менделеева.

### ЕСТЬ ЛИ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ОТКРЫТИИ ЭЛЕМЕНТОВ?

Казалось бы, вопрос этот логичнее было бы поставить в конце книги, когда читатель уже познакомится с историей открытия каждого элемента. Всякие рассуждения хороши, когда они подкрепляются фактическим материалом. Впрочем, мы так и поступим, лишь только дело дойдет до заключения. Здесь же мы дадим лишь общую картину, так сказать, «с птичьего полета».

Раскройте с. 213—214 книги, там приведена сводная хронологическая таблица открытий элементов. Какие же из них были открыты в первую очередь? Примерно для десяти элементов в графе «дата открытия» вместо конкретной даты указано: «известен в древности». Понятие «древность» весьма растяжимое, и, приведя такую запись, мы лишь отмечаем, что эти элементы были известны человечеству задолго до нашей эры. Столь же очевидно, что нельзя назвать авторов этих открытий. Ученые далекой от химии специальности — археологи — дают более или менее достоверные сведения о том, когда люди впервые стали использовать тот или иной элемент в древности (конечно, ни в коей мере не отдавая себе отчета в том, что имеют дело с химическим элементом). Вот перечень элементов древности: железо, углерод, золото, серебро, ртуть, олово, медь, свинец, сера. Даже начинающему химику ясно, что они резко отличаются по свойствам. Так почему же они оказались первыми в списке обнаруженных элементов? Быть может, потому, что они наиболее распространены на Земле? (см. рис. на форзаце 2).

В перечне элементов древности только железо и углерод входят в первую десятку элементов по величине распространенности. Достаточно распространенной является и сера. Остальные же редко встречаются на Земле.

Первые места в списке самых распространенных элементов занимают совсем другие элементы: кислород, кремний, алюминий. Люди вдыхали кислород и не знали, что он химический элемент, вплоть до конца XVIII в. Кремний составляет основу земной тверди, а этот химический элемент был открыт только в XIX в. Точно так же, как алюминий, хотя глиной человек пользовался издавна.

А все это значит, что действительная распространенность химических элементов никак не связана с датой их открытия. Следовательно, неправилен тезис: «Чем больше, тем раньше». Так почему же перечисленные элементы древности стали известны в незапамятные времена?

Несмотря на различие свойств, у этих элементов есть и кое-что общее. Большая часть из них встречается на Земле в самородном состоянии. Не в виде химических соединений, а в виде простых веществ. До сих пор мы читаем сообщения, что где-то найдены, например, самородки золота. Чтобы их обнаружить, не надо никаких химических операций. Достаточно лишь простого визуального наблюдения. В свободном состоянии (в виде простых веществ) существуют на Земле серебро и сера (но в основном они входят в состав минералов), гораздо реже — медь и ртуть. Вот почему эти элементы оказались в числе первых, с которыми познакомился человек. Особое место занимает углерод: он, пожалуй, действительно самый первый среди элементов, просигнализовавших о своем существо-

вовании. Головешки первого костра — образец простого вещества углерода. Железо дало название целой эпохе в развитии человечества — железному веку. Многие ученые полагают, что люди прежде всего познакомились с железом, находящимся в свободном состоянии, — с металлическим железом, входящим в состав метеоритов. И лишь затем древнейшие металлурги изобрели способы выплавки железа из руд. Из минералов же были выплавлены олово и свинец. Процессы выделения этих металлов из соединений (мы сказали бы теперь — процессы восстановления) являются сравнительно несложными и оказались под силу людям, имевшим лишь самое примитивное представление о химических операциях.

Население разных областей земного шара начинало применять те или иные элементы в различные времена. И потому более точная дата их открытий связана с хронологически первым упоминанием об их употреблении. Легко понять, что сам термин «открытие» здесь условен и фактически не имеет ничего общего с тем содержанием, которое вкладывалось в него в более поздние эпохи, когда человеческое знание достигло определенного уровня.

Эпоха массового открытия химических элементов началась лишь во второй половине XVIII в. Десятки предшествовавших этому времени столетий принесли сведения об открытии лишь пяти новых элементов: мышьяка, сурьмы, висмута, фосфора и цинка. Их случайно обнаружили при своих манипуляциях алхимики, тщетно пытавшиеся найти философский камень. Помогли характерные свойства этих элементов, например удивительное свечение фосфора в темноте и специфические особенности соединений мышьяка.

Открытие новых химических элементов стало не внезапным озарением, но вполне будничным делом после того, как были соблюдены два основных условия. Во-первых, химия начала уверенно оформляться в самостоятельную науку, методы ее исследования сделались в достаточной степени удовлетворительными, а ученые научились определять состав минералов — кладовых химических элементов. Во-вторых, большинство ученых в конце концов пришли к единой точке зрения на то, что представляет собой химический элемент. Так начался великий аналитический период в развитии науки химии, в ходе которого была найдена в природе значительная часть существующих на Земле элементов.

Особое место на этом пути занимает процесс открытия водорода и элементарных газов атмосферы — азота и кислорода. Оно стало возможным благодаря работам по пневматической химии. Долгое время изучение газов было уделом физиков, и долгое время исследователи, обнаруживая новые газы, полагали, что те представляют собой лишь новые разновидности воздуха. Не сразу пришло убеждение в том, что эти разновид-

ности суть химические элементы. Потребовалось кардинально пересмотреть старые теоретические представления и прежде всего низвергнуть так называемую концепцию флогистона — некоего начала горючести. С ним нам еще предстоит столкнуться позже. Труды ученых были вознаграждены сторицей: открытие водорода, азота и кислорода сыграло гигантскую роль в разработке важнейших понятий современной химии, ее основных теоретических представлений и экспериментальных методов.

В этом свете уже не кажется парадоксом, что кислород (самый распространенный элемент, составляющий по массе почти половину земной коры) был обнаружен исторически так поздно. Химия должна была в достаточной степени прозреть, чтобы суметь установить его индивидуальность как нового простого вещества. И для этого потребовались соответствующие методы исследования.

Различные, постоянно совершенствующиеся аналитические методы исследования — вот те рычаги, которые приводили шаг за шагом к констатации существования новых представителей мира химических элементов. Но химический анализ в его чистом виде оказался не способен заполнить все клетки периодической системы. К выводу о существовании многих новых элементов ученые пришли отнюдь не потому, что обнаружили их, образно говоря, на дне пробирки. Эти элементы иным способом заявляли о своем присутствии в природе, главным образом элементы, содержание которых в земных объектах очень и очень невелико.

Миллиарды лет длилось формирование земной коры, образование различных минералов и руд, и в ходе этого процесса выявились удивительные причуды природы, а точнее, своеобразные закономерности науки геохимии. Некоторые элементы оказались обделенными в том смысле, что им не удалось образовать собственных минералов, таких, где они были бы главной или, по крайней мере, заметной составной частью. Они оказались незначительными примесями к самым разнообразным минералам других элементов. Они словно бы рассеялись по земной коре, потому их и называют «рассеянные». Только в редчайших случаях образуют они свои минералы, и если ученым по счастливому стечению обстоятельств удавалось напасть на них, то новый элемент сразу оказывался добычей химического анализа. Такова была, как мы увидим далее, судьба германия, извлеченного из уникально редкого минерала аргоидита.

Для других рассеянных история складывалась по-иному. Цезий, рубидий, индий, таллий и галлий — вот классический пример, когда существование новых химических элементов поначалу было зафиксировано без вмешательства химии. Они сигнализировали о своем присутствии своеобразной визитной

карточкой — своим спектром. К их открытию привел новый метод исследования — спектральный анализ. Если внести крупинку вещества в пламя газовой горелки и рассматривать пламя через призму, то на развертке преломленного света можно наблюдать целый набор разноцветных и по-разному расположенных спектральных линий. Изучая спектры известных элементов, ученые пришли к выводу, что каждому элементу соответствует своя спектральная картина. Спектральный анализ сразу зарекомендовал себя как могучее средство исследования. Если же спектр какого-либо вещества содержал неизвестные спектральные линии, то логично было предполагать, что в веществе содержится новый, ранее не открытый элемент. Именно так и были обнаружены только что перечисленные пять химических элементов. Но здесь проявилась и определенная научная дерзость ученых: заявлять о существовании новых элементов, не держа в руках и крупинцы их и не зная их свойств.

По спектрам были открыты и такие необычные химические элементы, как гелий, неон, аргон, криптон и ксенон. Они получили название благородных газов или инертных элементов. Их содержание чрезвычайно невелико, и составляют они незначительную часть земной атмосферы. Долгое время считали, что они совершенно не способны к химическим взаимодействиям, и находились люди, полагавшие, что к этим газам неприменимо понятие «химический элемент». Открытие инертных элементов произошло без вмешательства химии, а выделить их из земной атмосферы и отделить друг от друга удалось лишь благодаря разработке методов сжижения газов при низких температурах.

Конечно, в истории открытия элементов в какой-то мере проявился и фактор распространенности: все же те элементы, которых в природе мало, открыты были в последнюю очередь. Прекрасное подтверждение этому тезису можно найти на примере истории естественных радиоактивных элементов. Их удалось обнаружить в конце XIX и начале XX в. И если бы не одно существенное обстоятельство, то они могли бы долго оставаться вне поля зрения человеческого, поскольку ни химический, ни спектральный методы анализа не смогли бы обнаружить ничтожные концентрации этих элементов. Упомянутое обстоятельство — открытие нового физического явления, названного явлением радиоактивности. Некоторые вещества способны самопроизвольно и постоянно испускать излучение. Сначала выяснили, что данное свойство присуще не веществам вообще, даже не химическим соединениям, а конкретным химическим элементам — урану и торью, расположенным в самом конце периодической системы. В ходе исследований ученые заметили: иногда наблюдается гораздо более сильное излучение, чем то, которое присуще атомам тория и урана. Была высказана гипотеза, что за него ответственны еще неизвестные радиоактивные элементы. Она подтвердилась открытием поло-

ния и радия. И тем самым в практику вошел еще один метод исследования — радиометрический, который и привел к открытию естественных радиоактивных элементов. В данном случае опознавательным знаком послужило свойство радиоактивности. Радиометрический метод несравненно более чуткий, более чувствительный, чем другие методы обнаружения элементов.

К концу 20-х годов нашего столетия было, наконец, покончено с открытием элементов, существующих в природе. Но история открытия новых химических элементов на этом не завершилась. Однако само понятие «открытие» получило новое содержание. Оно подразумевало теперь ознакомление с элементами, которых нет на Земле, — с элементами, искусственно созданными человеком с помощью ядерных реакций. Это была задача огромной научной и технической трудности, которую решали ученые разных стран. Все искусственные, или синтезированные, элементы радиоактивны, поэтому радиометрический метод здесь сыграл и играет важнейшую роль. Здесь решающее слово сказали физики. Но и на долю химиков выпала исключительно сложная проблема. Многие синтезированные элементы даже в наши дни могут быть получены в количестве буквально считанных атомов. И чтобы изучить их свойства (добавим, что эти атомы, будучи сильно радиоактивными, иногда живут лишь доли секунды), химикам приходится проявлять чудеса изобретательства.

Вот такая картина раскрывается перед нами, если попытаться в самых общих чертах представить многовековой процесс открытия химических элементов, символы которых заполняют ныне клетки периодической системы Д. И. Менделеева. Рассмотрим же этот процесс детально. Внимательно познакомимся с историей героев нашего повествования — с каждым в отдельности.

Но прежде несколько слов нужно сказать о том, как построена эта книга. Она состоит из двух частей: в первой рассказывается об элементах, обнаруженных в природе, во второй — о синтезированных элементах. Понятно, что часть первая должна начинаться с изложения исторических сведений об элементах древности (глава первая); затем речь пойдет об элементах, открытых в средние века (глава вторая). По отношению к элементам, фигурирующим в этих главах, сам термин «открытие» еще не может быть применен. Он приобрел современное звучание после того, как уточнилось понятие «химический элемент». Этому событию способствовало развитие пневматической химии и постепенное опровержение теории флогистона, в ходе чего были открыты кислород, азот и водород и осознана их элементарная природа (глава третья).

Значительное количество новых химических элементов было обнаружено во второй половине XVIII и первой половине XIX в. с помощью химико-аналитического метода (глава чет-

вертая), причем в выделении некоторых щелочных и щелочно-земельных металлов сыграл роль электрохимический метод (этому специально посвящена глава пятая). На стыке 50-х и 60-х годов прошлого столетия был разработан спектроскопический метод, благодаря которому удалось констатировать существование на Земле нескольких новых элементов (глава шестая).

Особый интерес представляет открытие редкоземельных элементов, благородных (или инертных) газов и, наконец, элементов, предсказанных Д. И. Менделеевым на основе периодической системы. Хотя эти открытия совершились посредством химико-аналитического и спектроскопического методов, история отмеченных совокупностей элементов во многом специфична и ее изложение заняло специальные главы (главы седьмая, восьмая и девятая). Не менее своеобразна и история последних стабильных элементов, обнаруженных на Земле,— гафния и рения (глава десятая). Завершается первая часть книги рассказом об истории открытия радиоактивных элементов (глава одиннадцатая), и тем самым читатель входит в мир радиоактивности, мир нестабильных элементов и изотопов, значительное количество которых было получено искусственно, путем ядерных реакций.

Этим синтезированным элементам посвящается вторая часть книги, состоящая из двух глав (двенадцатая и тринадцатая). В первой из них читатель познакомится с синтезом новых элементов в прежних границах периодической системы — от водорода до урана (технеций, прометий, астат и франций). Вторая глава рассказывает об истории открытия трансурановых элементов и перспективах ядерного синтеза.

В заключение книги приведены статистические данные по истории открытия элементов. Обсуждено содержание понятия «открытие химического элемента» и рассказано о тех ошибках, которые имели место в истории открытия элементов (раздел о ложных открытиях написан В. П. Мельниковым).



## ЭЛЕМЕНТЫ, ОБНАРУЖЕННЫЕ В ПРИРОДЕ



Большинство химических элементов, известных к настоящему времени, были обнаружены в природных объектах, будь то различные руды и минералы или земная атмосфера, и можно с уверенностью сказать, что в природе более нет новых элементов, которые когда-либо будут найдены. Сюда причисляются все стабильные элементы, а также те, которые относят к естественно-радиоактивным. Их можно назвать и так: «открытые посредством анализа». Они существуют независимо от человека, от его знаний и методов исследования. Они существовали и на самых ранних этапах эволюции солнечной системы, когда формировалась планета Земля.

История открытия этих элементов и составляет содержание первой части нашей книги.

Более 90% элементов, найденных в природе, являются стабильными, т. е. не проявляют свойства радиоактивности. Они занимают в периодической системе Д. И. Менделеева клетки с 1 по 83, начиная от водорода и кончая висмутом. В этом ряду есть два «пробела», отвечающих элементам с  $Z=43$  (технеций) и 61 (прометий). Причудливые закономерности свойств атомных ядер приводят к тому, что все изотопы технеция и прометия радиоактивны, характеризуются сравнительно небольшой продолжительностью жизни, а потому и не сохранились в природных объектах до нашего времени, а распались, превратившись в соседние стабильные элементы.

Естественно-радиоактивных элементов на Земле значительно меньше. Их последовательность в таблице начинается с полония ( $Z=84$ ) и кончается ураном ( $Z=92$ ). Среди них только торий и уран имеют очень большие периоды полураспада, а потому сохранились на Земле со времени ее образования и содержатся в довольно заметных концентрациях. Вот почему уран и торий были открыты как новые химические элементы задолго до того, как ученым удалось наблюдать явление радиоактивности. Других же естественно-радиоактивных элементов (полония, радона, радия, актиния и протактиния) несравненно меньше.

## ЭЛЕМЕНТЫ ДРЕВНОСТИ



Древность, разумеется, понятие растяжимое, и потому название, под которым мы объединяем несколько химических элементов, в значительной степени условно. Но им широко пользуются в истории. В этой главе речь пойдет об элементах (главным образом металлах), упоминания об использовании которых встречаются в различных письменных источниках весьма далекого прошлого или их применение в те или иные времена удастся установить на основании археологических данных.

Пользование термином «открытие» в данном случае совершенно беспочвенно. По временным меркам истории герои этой главы были признаны самостоятельными химическими элементами сравнительно недавно. Даты и авторы открытий вообще не могут фигурировать в описании ранних судеб элементов древности. В связи с этим и стиль, и метод изложения материала в настоящей главе будут специфическими. Это будет короткий рассказ о том, какие сведения об этих элементах известны и какое применение они имели в отдаленные времена.

Нам предстоит рассказать о семи металлах древности: золоте, серебре, меди, железе, свинце, олове, ртути — о «великолепной семерке» металлов, которая сыграла огромную роль и в развитии цивилизации, и в различных натурфилософских учениях. О сере, которой широко пользовались с давних времен. И наконец, об углероде. Быть может, именно он является самым древним химическим элементом, ставшим известным человеку. Поэтому с углерода мы и начнем историю химических элементов.

Иногда к элементам древности причисляют еще цинк, платину, сурьму и висмут, но сведения о том, что они были известны в древности, не очень определены.

## УГЛЕРОД

Определить точную дату открытия углерода невозможно. Однако установить, когда он был признан простым веществом, нетрудно. Для этого достаточно обратиться к «Таблице простых тел» Лавуазье, опубликованной в 1789 г. В ней углерод фигурирует как простое вещество. Но путь, который прошел уг-

лерод, прежде чем занять это место в таблице, измеряется не годами и даже не веками, а тысячелетиями. Человек познакомился с углеродом даже раньше, чем научился добывать огонь, встречаясь со сгоревшими от удара молнии лесами. Когда же человек овладел искусством добывания огня, углерод стал его постоянным спутником.

Углерод сыграл важную роль в развитии теории флогистона. Эта теория даже помогла на некоторое время укрепиться мнению, что углерод не есть простое вещество. Основатели теории флогистона принимали уголь за чистый флогистон. Первым, кто показал, что углерод есть простое вещество, был А. Лавуазье, который исследовал процесс сжигания угля и других веществ. Здесь мы немного отвлечемся от рассказа о том, как углерод стал самим собою, и вот почему.

Дело в том, что в природе углерод встречается в виде двух аллотропных модификаций — алмаза и графита, причем обе были известны человеку с давних пор. То, что алмаз при сильном нагревании сгорает без остатка, было известно также давно. Тем не менее алмаз и графит считали двумя совершенно разными веществами. Событием, которое помогло установить, что алмаз и графит есть видоизменения одного и того же вещества, было открытие углекислого газа. А. Лавуазье провел опыты по сжиганию алмаза и древесного угля и установил, что при сгорании оба вещества дают углекислый газ. Это дало ученому основание считать, что алмаз и уголь имеют одно и то же «начало». В 1787 г. в книге «Метод химической номенклатуры» (А. Лавуазье, А. Гитона де Морво, К. Бертолле и А. Фуркруа) появляется название *карбонеум* (углерод).

Можно провести некоторую параллель между самим элементом, известным с древнейших времен, и его латинским названием, корень которого восходит к одному из самых древних языков — санскриту. Санскритское *кра* означает «кипятить, варить». Русское же название восходит к корню *гор-* — *гар-*, который мог переходить в *гол-* или *гал-*. В древнерусском языке уголь назывался *угъль* или же *югъль*. Эти слова имеют тот же корень. В старой русской литературе уголь назывался углетвором. Название «углерод» было предложено в 1824 г.

В 1797 г. С. Теннант обнаружил, что при сгорании одинаковых количеств алмаза и графита выделяется одно и то же количество углекислого газа, а в 1799 г. А. Гитон де Морво подтвердил, что углерод является единственной составляющей алмаза, графита и кокса. Через двадцать лет после этого ему же удалось перевести алмаз в графит, а затем в углекислый газ путем осторожного нагревания. Но обратный перевод графита в алмаз оказался не под силу науке XVIII и XIX вв. Лишь в 1955 г. группе английских ученых удалось получить первые в мире искусственные алмазы. Синтез проводили при давлении свыше  $10^9$  Па и температуре  $3000^\circ\text{C}$ .

Вскоре после синтеза алмаза советские ученые получили новое вещество — карбин, которое, как теперь уже доказано, является новой, третьей аллотропической модификацией углерода. Атомы углерода в карбине вытянуты в длинные цепочки. Это вещество похоже на сажу.

Исследования углерода и его соединений положили начало огромной области химии — органической.

## СЕРА

Сера известна человеку очень давно. Уже во времена Гомера древние греки использовали специфические свойства сернистого газа, получающегося при сгорании серы, для дезинфекции помещений. Месторождения самородной серы также известны с давних пор. Так, Плиний Старший описывает месторождения серы в Италии и на Сицилии. Серу использовали для приготовления красок и обработки тканей. Как и уголь, серу издревне применяли в качестве пиротехнического средства. Состав, известный под названием греческого огня и изобретенный, по-видимому, в V в. в Византии, представлял собой смесь мелко растертой серы (одна часть), угля (две части) и селитры (шесть частей). Интересно отметить, что этот состав мало отличается от состава черного (дымного) пороха.

То, что сера — хороший горючий материал, и то, что она довольно легко соединяется с большим количеством металлов, объясняет ее «привилегированное» положение среди других веществ в средние века. Алхимики считали серу началом горючести и составной частью всех металлов. Сера часто приписывали самые необыкновенные свойства, хотя у некоторых алхимиков мы встречаем точное описание многих ее настоящих свойств.

Элементарную природу серы установил А. Лавуазье. Однако, несмотря на то что к началу XIX в. сера уже признавалась самостоятельным элементом, были проведены опыты с целью выяснения точного состава самородной серы. В 1808 г. Г. Дэви полагал, что сера в обычном состоянии является соединением малых количеств кислорода и водорода с большим количеством серы. Это ставило под сомнение элементарную природу серы, но уже в 1809 г. Ж. Гей-Люссак ее точно установил. В 1810 г. Г. Дэви указал, что, по-видимому, содержание кислорода в сере обусловлено присутствием в самородной сере ее оксидов. В зависимости от месторождения, где были отобраны пробы, менялось и количество кислорода в сере. С точки зрения современной химии можно сказать, что найденный Г. Дэви кислород в сере не был кислородом ее оксидов, а был кислородом оксисульфидов различных металлов, которые всегда присутствуют в сере.

Русское название элемента восходит своими корнями к санскритскому слову *сира* (светло-желтый). На Руси в древности

серой называли самые разнообразные вещества: смолы, дурно пахнущие, горючие. Второе древнее название серы, встречающееся в русском языке, — *жупел* — также сочетало в себе как понятие горючести, так и дурного запаха. Происхождение латинского названия серы — *сульфур* — неясно.

## ЗОЛОТО

Карл Маркс в свое время писал: «Золото было, в сущности, первым металлом, который открыл человек»<sup>1</sup>.

Это действительно так. Золотые предметы обнаруживали в раскопках вместе с каменными орудиями, относящимися к неолитическому периоду. Но тогда, по-видимому, использовали золото, которое люди находили случайно, во время кочевий и стоянок. Лишь с расслоением общества на классы стали предприниматься попытки разработок золотых рудников. Объяснение простое. Благодаря хорошей сохранности при любых условиях, хорошей делимости на части и высокой стоимости золото с давних пор стало выполнять функцию денег.

В качестве материала для украшений золото также употреблялось с незапамятных времен. В Египте при раскопках пирамид всех династий фараонов археологи находили огромное количество золотых украшений, и не только украшений, но и предметов домашнего обихода.

Золото применяли не только в Египте. За 1000 лет до нашей эры его использовали в Китае, Индии, государствах Месопотамии. В Греции золотое обращение было уже в VIII—VII вв. до н. э., в Армении золотые деньги появились в I в. до н. э. Таким образом, народы древних государств в Европе и Азии были знакомы с золотом. Древнейшие золотые копи находились в Индии и Нубии (Северо-Восточная Африка).

Но способы очистки золота в древности не позволяли выделить металл в чистом виде. Обычно получали сплав золота с серебром, сопутствующим ему. Этот сплав назывался азем. Был известен и природный сплав золота и серебра — *электрум*.

Ни один металл не сыграл в истории человечества такой неблагоприятной роли, как золото. За право им обладать велись войны, уничтожались народы и государства. Совершались страшные преступления. Но обладание золотом не приносило человеку успокоения. Наоборот, в душу его вселялись тревога и боязнь за свои сокровища.

Мрачным периодом в истории погони за золотом является алхимический период, длившийся с IV по XVI в. Алхимики пытались найти философский камень, с помощью которого можно было превращать в золото неблагородные металлы. Алхимия возникла не на пустом месте. Тому был целый ряд предпосылок. Быстрое развитие Египта было связано с тем, что египтя-

<sup>1</sup> Маркс К. К критике политической экономики. М., 1951, с. 160.

не знали способ извлечения золота. Далее, было известно, что железные предметы, долгое время находившиеся в медных рудниках, покрывались слоем меди. Считали, что железо переходит в медь. Если так, то почему другие металлы не могут перейти в золото? Природный сульфид свинца почти всегда содержит примеси серебра, которое иногда удавалось выделить. Не могло ли серебро образоваться на свинце? И наконец, развitiю алхимии способствовал взгляд о единстве материи, т. е. мысль, что все вещества состоят из одних и тех же составных частей, находящихся в различных соотношениях.

Все поиски философского камня оказались, как и следовало ожидать, тщетными, хотя многие алхимики заплатились жизнью за эти изыскания. Все же сообщения о якобы найденных способах получения золота из других металлов оказались откровенным шарлатанством.

Алхимия еще пышно процветала в Европе, когда первые испанские завоеватели отправились в Южную и Центральную Америку. В стране инков они удивились тому количеству золота, которое увидели. Золото было у инков священным металлом бога Солнца, поэтому несметные богатства были накоплены в храмах. Испанцы захватили в плен Великого Инку — Атауальпу. Они пообещали ему свободу за фантастический выкуп — почти 50 м<sup>3</sup> золота. Но Франциско Писарро считал, что опасно освободить Великого Инку, и, не дождавшись до конца обещанного выкупа, испанцы казнили его. В то время, когда инки узнали о гибели своего вождя, в пути находился караван из 1100 лам, груженных золотом. Инки запрятали это золото в горах Азангар, что означает самое отдаленное место. Но спрятать все свои богатства они не смогли. Испанцы захватили и разграбили Куско — один из богатейших городов Перу. Ценнейшие произведения ювелирного искусства переплавляли в слитки и отправляли в Испанию.

В России первые месторождения золота стали разрабатывать в 1600 г., но по-настоящему промышленная добыча этого металла началась лишь в XIX в.

Современное название «золото», по мнению историков химии, имеет своим корнем *сол* — солнце. Латинское название золота — *аурум* происходит от слова *Аврора* — утренняя заря.

## СЕРЕБРО

Серебро является более активным металлом, чем золото, и, хотя его процентное содержание в земной коре примерно на полтора порядка выше, чем у золота, в самородном состоянии оно встречается гораздо реже. Неудивительно, что в древности серебро ценилось выше золота. Например, в Древнем Египте соотношение стоимости этих металлов выражалось как 2,5:1. Если золото главным образом шло на изготовление монет и

украшений, то серебро находило себе иное применение. В частности, из него изготовляли сосуды для воды.

В IV в. до н. э. войска Александра Македонского покорили Персию и Финикию и вторглись в Индию. Здесь на людей обрушилась эпидемия кишечных заболеваний, воины потребовали возвращения домой. Но вот что интересно. Заболевания совершенно не тронули командный состав армии, хотя военачальники делили с солдатами все трудности и тяготы похода. Только более чем через две тысячи лет ученые нашли причину. У простых воинов были оловянные бокалы, у командиров — серебряные. Оказалось, что серебро способно растворяться в воде с образованием коллоида, и этот раствор убивает болезнетворные бактерии. Как ни мала растворимость серебра в воде, этого количества достаточно для дезинфекции.

Серебряные рудники были известны с глубокой древности. Наиболее значительные месторождения серебра находились в Греции, Испании и Германии. С открытием Америки были обнаружены месторождения в Перу и Мексике. Часто в качестве примесей к серебряной руде выступают свинцовые минералы. До нас дошел способ получения серебра, очищенного от свинца. Серебряная руда измельчалась, промывалась водой и высушивалась. Затем она сплавлялась с флюсом, и этот сплав нагревался с древесным углем. Полученный в результате сплав серебра и свинца прокаливали. При нагревании на воздухе серебро практически не окисляется, а свинец почти полностью переходит в оксид. Температура плавления оксида свинца составляет  $896^{\circ}\text{C}$ , а серебра —  $960^{\circ}\text{C}$ . Так получали практически чистое серебро. В наше время используются другие, более совершенные способы очистки серебра от примесей.

Серебро, как и золото, шло на изготовление монет, но стоимость серебра относительно золота все время понижалась. В 1874 г. стоимость одного фунта золота приравнивалась к стоимости 15,5 фунта серебра, а после открытий месторождений серебра в Австралии это соотношение упало до 1:46. В Англии биметаллизм, т. е. использование двух металлов в качестве денежной основы, был устранен в 1816 г. Затем примеру Англии последовали и другие страны.

Названиями «рубль» и «копейка» мы также обязаны серебру. В XIII в. появился на Киевской Руси рубль — слиток серебра массой примерно в 200 г. Полагают, что при изготовлении рублей вначале отливали длинный слиток серебра, а потом его рубили на части. Слово «копейка» появилось несколько позже, в 1534 г., когда в России стали чеканить монеты с изображением всадника, вооруженного копьём.

Название «серебро», по-видимому, происходит от ассирийского слова *серпу* или от готского *силубр*. Латинское же название «аргентум» скорее всего от санскритского *арганта*, что означает «светлый, белый».

По мнению французского ученого М. Бертло, человечество познакомилось с медью не менее пяти тысяч лет назад. По мнению других исследователей, это произошло значительно раньше. Медь и ее сплав с оловом — бронза — были долгое время наиболее употребительными металлическими материалами. Знакомство с этими двумя материалами обозначило целую эпоху в истории развития человечества — бронзовый век. Почему медь сыграла такую важную роль? Медь довольно распространена в природе и хорошо обрабатывается. Вначале люди использовали только ту медь, которая встречалась в самородном состоянии, но затем возникла необходимость в использовании и обработке медных руд. Из руд с большим содержанием меди металл выплавлялся сравнительно легко. Уже в третьем тысячелетии до нашей эры медь широко использовали как материал для изготовления орудий труда. Египетская пирамида Хеопса сложена из гигантских каменных глыб, каждая из которых была обтесана медными инструментами.

Из древних медных рудников особой славой пользовались рудники на острове Кипр, откуда, по-видимому, и пошло латинское название меди — *купрум*. Русское название «медь» происходит от слова *смида*; так древние племена, населявшие европейскую часть нашей страны, называли металл вообще.

Полное вытеснение каменных орудий наступило лишь после знакомства людей с бронзой. Бронза скорее всего первоначально была получена случайно. Об этом говорят и находки на острове Крит, датируемые примерно 3500 г. до н. э. Вместе с медными предметами там попадаются и бронзовые. Вначале бронза была дорога и шла главным образом на изготовление различных украшений и предметов роскоши. В Древнем Египте из бронзы делали зеркала. Бронза, равно как и медь, оказалась прекрасным материалом для чеканки и скульптуры. Уже в V в. до н. э. люди научились отливать бронзовые статуи. Особенного развития бронзовая скульптура достигла в Древней Греции, начиная с Микенского периода. И в наше время медь и бронза сохранили за собой эту роль.

Наряду с бронзой давно известен и другой замечательный медный сплав — латунь, — получавшийся при сплавлении меди с цинковой рудой. Медь, бронза и латунь были знакомы древним египтянам, индусам, ассирийцам, римлянам, грекам. Как медь, так и бронза шли на изготовление оружия. При раскопках, относящихся к VIII—VI вв. до н. э., на Алтае, в Сибири и в Закавказье были найдены ножи, наконечники стрел, щиты и шлемы, изготовленные из меди и бронзы. В Древней Греции и в Риме медь и бронзу также часто использовали как материал для изготовления мечей и щитов. Медь нашла себе применение и с изобретением огнестрельного оружия.



## ЖЕЛЕЗО

Железо является вторым по распространенности среди металлов в природе, уступая лишь алюминию. Но самородное железо — крайняя редкость, и, вероятно, первое железо, попавшее в руки человека, имело метеоритное происхождение. Железо очень легко окисляется в присутствии воды, воздуха и встречается главным образом в виде оксидов. Легкой окисляемостью железа объясняется и тот факт, что изделия из него, относящиеся к древним временам, встречаются крайне редко. С железом люди познакомились около пяти тысяч лет назад. Вначале железо было очень дорого и ценилось гораздо дороже золота, причем многие изделия из железа помещались в золотую оправу.

Если с золотом, серебром и медью народы всех континентов познакомились примерно в одно и то же время, то с железом дело обстояло иначе. Так, в Египте и Месопотамии способ получения железа из руд был открыт во втором тысячелетии до нашей эры, в Закавказье, Малой Азии и Древней Греции — в конце второго тысячелетия, в Индии — в половине второго тысячелетия, а в Китае значительно позднее — лишь в середине первого тысячелетия до нашей эры. В странах Нового Света железный век наступил лишь с приходом европейцев, т. е. во втором тысячелетии нашей эры, а отдельные африканские племена перешли к использованию железа, минуя бронзовый век. Это объясняется различием природных условий. В тех странах, где запасы меди и олова были невелики, возникла необходимость поиска замены этим металлам. В Америке же находится одно из самых крупных месторождений самородной меди, поэтому искать какие-либо новые металлы не было необходимости. Постепенно выработка железа росла, и оно стало переходить из разряда драгоценных металлов в разряд обычных. К началу нашей эры его уже широко использовали.

Среди всех известных к тому времени металлов и сплавов железо обладало наибольшей прочностью. Поэтому, как только железо стало относительно дешево, из него начали изготавливать различные инструменты и оружие. Уже в начале нашей эры производство железа в Европе и Азии было хорошо налажено, причем особенных успехов в выплавке и обработке железа добились индийские металлурги.

Интересен сам процесс развития методов выработки железа. Сначала человек использовал только метеоритное железо, которое было очень редким и потому дорогим. Затем люди научились получать железо путем сильного нагревания его руд с углем на хорошо обдуваемых ветром местах. Железо получалось губчатым, низкого качества, с большими включениями шлака. Важным шагом в процессе производства железа было

появление горна, открытого сверху и обложенного изнутри огнеупорным материалом. Раскопки древних городов в Сирии говорят о том, что с помощью такого метода удавалось получать довольно качественное железо. Далее заметили, что чугуны, который раньше считали отходами производства, можно превращать в железо, причем этот процесс требует куда меньших затрат угля и выгоден из-за высокого качества получаемого продукта.

К концу XV в. появились первые плавильные печи, в которых получали исключительно чугун. Процесс выплавки железа и стали быстро развивался. В 1855 г. был предложен конверторный способ получения стали, который применяется и по сей день. Вслед за ним в 1865 г. был разработан мартеновский способ получения стали, позволивший получать сталь, почти свободную от шлаков.

По поводу происхождения названия элемента существуют две точки зрения. Некоторые ученые полагают, что название произошло от санскритского *джальжа* — металл, руда; другие кладут в основу другой санскритский корень — *жель*, означавший «блестеть, пылать». Химический символ Fe железо получило от латинского *феррум*, что означает «железо».

## СВИНЕЦ

Свинец очень редко встречается в самородном состоянии, но из руд он выплавляется довольно легко. Впервые свинец стал известен египтянам одновременно с железом и серебром. За два тысячелетия до нашей эры свинец умели выплавлять в Индии и Китае. Производство свинца в Европе началось несколько позже, хотя в записях, относящихся к VI в. до н. э., мы находим упоминание о свинце, привозившемся па Тирскую ярмарку. При владычестве царя Хаммурапи в Вавилоне свинец получали в больших количествах. Долгое время свинец путали с оловом. Олово называли плюмбум альбум, а свинец — плюмбум нигрум. Лишь в средние века их стали признавать за различные металлы.

Греки и финикийцы заложили много свинцовых шахт в Испании. Позже эти шахты разрабатывали римляне. В Древнем Риме свинец находил широкое применение. Из него изготавливали посуду, палочки для письма, а также трубы знаменитого римского водопровода. Свинец шел также на изготовление свинцовых белил. Крупнейшим поставщиком белил был остров Родос. Способ, по которому их изготавливали, не утратил своего значения до настоящего времени. Он состоит в следующем. Куски свинца погружают в уксус, образующуюся соль долгое время кипятят с водой и в результате получают свинцовые белила. А вот свинцовый сурик впервые был получен весьма оригинально. Во время пожара в Пирейском порту в огонь попали

и бочки со свинцовыми белилами. Когда пожар потушили, в обуглившихся бочках нашли вещество красного цвета; это и был свинцовый сурик.

В России производство свинца известно с давних пор. Но вплоть до XVIII в. производство его носило кустарный характер. С изобретением огнестрельного оружия из свинца стали изготавливать пули, и сейчас еще военное значение свинца велико. Но помимо «военной» профессии, у свинца существует и много мирных — его сплав с сурьмой служит основным материалом для типографских шрифтов; свинец используется для защиты от проникающей радиации при различных исследованиях.

Греки называли свинец *молибдос*, а своим химическим символом Pb он обязан латинскому названию *плюмбум*. Происхождение русского названия неясно.

## ОЛОВО

Олово, как правило, встречается в природе в виде минерала касситерита. Считается, что с оловом люди познакомились примерно 6—6,5 тысячи лет назад, т. е. в тот же период, что и с медью. Производство олова было широко известно на побережье Средиземного моря, в Персии, в Индии. Египтяне вывозили олово, необходимое для производства бронзы, из Персии. В своей книге «Древние египетские материалы и производство» А. Лукас отмечает, что, хотя в самом Египте оловянные руды не были известны, самые ранние изделия из этого материала, исключая бронзу, были найдены в гробницах фараонов восемнадцатой династии (1580—1350 гг. до н. э.). Эти изделия (в частности, кольцо и бутылку) считают также вообще самыми ранними изделиями из олова. Олово было известно не только в странах средиземноморского бассейна. Так, Юлий Цезарь упоминает о производстве олова в центральных районах Британии. Кортес, прибыв в Южную Америку в 1519 г., обнаружил, что оловянные монеты имели широкое хождение в Мексике. Однако установить, когда олово стало известно в Америке, не представляется возможным.

Олово в древности шло не только на изготовление бронзы. Из него изготовляли посуду, украшения. Плиний Старший и Диоскорид упоминают о лужении медных листов с целью предохранения от коррозии.

Вплоть до XIII в. единственной страной в Европе, где производилось олово, была Англия. Олово ценилось довольно высоко. В середине XVI в. оно было в одной цене с серебром и шло на изготовление предметов роскоши. Затем в связи с расширением производства олово стало находить большое практическое применение. Так, например, оно шло на изготовление белой жести.

Латинское название олова *станнум* корнями восходит к санскритскому *стан*, что означает «твердый». Символом Sn элемент обязан латинскому названию. Происхождение русского названия неясно.

## РТУТЬ

У писателя-фантаста И. А. Ефремова есть рассказ «Озеро горных духов». Люди, оказавшиеся на берегах этого озера в солнечную погоду, погибали. Местные жители уверяли, что озеро населяют дүхи, которые не терпят пришельцев. Экспедиция геологов смогла добраться до затерянного в горах озера, и люди с изумлением обнаружили, что озеро состояло не только из воды. Вместе с водой присутствовала самородная ртуть. А «злыми дүхами» были ртутные пары, которые в жаркую погоду поднимались на поверхности маленьких и больших луж, окружавших озеро и наполненных ртутью.

Действительно, ртуть довольно часто встречается в самородном состоянии, причем порой в самых неожиданных местах. Так, в некоторых горных областях Испании ртуть находили на дне колодцев. Ртуть была известна в древности в Китае и Индии. При раскопках египетских гробниц, относящихся примерно к середине второго тысячелетия до нашей эры, также была найдена ртуть. Большинство исследователей считают, что единственным минералом ртути, известным древним, была киноварь. Теофраст (300 г. до н. э.) описывает способ получения ртути из киновари при взаимодействии ее с медью и уксусом. Раннее знакомство человека со ртутью объясняется тем, что ртуть выделяется из киновари сравнительно легко при достаточно сильном нагреве.

Наиболее крупное месторождение ртути находится в Альмадене (Испания). Разработка этого месторождения началась еще в период Римской империи. Ежегодно римляне добывали 4,5 т ртути.

В древности ртуть находила широкое применение. С помощью ртути изготавливали амальгамированные зеркала, ртуть и ее соединения применяли в медицине, киноварь использовали главным образом как краситель, а не для получения чистой ртути. До изобретения гальванического способа покрытия одного металла другим ртуть использовали для золочения и серебрения. Амальгаму металла наносили на металлический лист и сильно нагревали. При этом ртуть испарялась, а тончайший слой золота или серебра оставался на листе. Но этот способ был очень опасным. Большую роль сыграла ртуть в изучении газов, ее применяли в насосах и сосудах для хранения газов.

Аристотель называл ртуть жидким серебром, Диоскорид — серебряной водой. Отсюда и происходит латинское название ртути — *гидраргирум*. Происхождение русского названия элемента неясно.

## ЭЛЕМЕНТЫ, ОТКРЫТЫЕ В СРЕДНИЕ ВЕКА



Существует несколько химических элементов, которые трудно классифицировать с точки зрения их обнаружения. Когда описанные в главе I девять элементов мы с полной определенностью причисляли к элементам древности, то имели на это все основания. Но вот перед нами пять элементов: фосфор, мышьяк, сурьма, висмут и цинк. Есть свидетельства, что люди имели представление о них, кроме фосфора (или, по крайней мере, об их рудах и минералах), в доисторические времена, во всяком случае до наступления новой эры. Но представления эти были нечеткими и запутанными. Относительная ясность наступила гораздо позже, в ту эпоху, когда расцветали алхимические воззрения и развивались различные химические ремесла, когда в лабораториях и в аптеках производили различные химические операции. Их суть так и оставалась непонятной. Но благодаря им в химический обиход вошли многие полезные для науки вещества, в частности некоторые кислоты и соли.

В ходе подобных исследований были обнаружены элементы, о которых речь пойдет в настоящей главе. Еще далеко за горизонтом пряталась звезда аналитической химии, и факты знакомства с этими элементами никак нельзя было назвать открытиями новых элементов.

Словом, судьбы фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута и цинка оказываются специфическими. По странной прихоти природы P, As, Sb и Bi входят в главную подгруппу пятой группы периодической системы. Сходство свойств часто приводило к путанице представлений.

Поскольку хронологическая последовательность открытий этих элементов не так уж и важна, начнем повествование с фосфора.

**ФОСФОР**

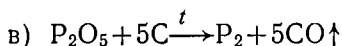
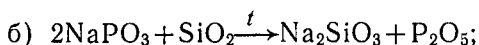
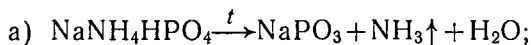
Самое интересное, пожалуй, то, что из всех древних и средневековых элементов только фосфору может быть приписана совершенно точная (с точностью до года) дата обнаружения — 1669 г. Практически нет достоверных упоминаний о том, что люди встречались с фосфором или с его соединениями

раньше. Открытие фосфора — это важное и неожиданное событие XVII в. Оно произвело большое впечатление на просвещенные умы, если не сказать, вызвало сенсацию. Причиной тому было совершенно необычное свойство вещества (элементом его назвать было бы преждевременно): оно само по себе при обычной температуре светилось на воздухе. Такого рода вещества (например, болонский камень — продукт прокаливания минерала барита с углем и маслом, т. е. сульфид бария BaS) назывались фосфорами (от греческого *фос* — «свети» и *форо* — «несу»). Так будущее название появилось раньше открытия самого элемента.

Необычной была и история его открытия. В Гамбурге жил разорившийся торговец Хенинг Брандт. Алхимия в то время уже постепенно начинала сдавать свои позиции, но вера в существование философского камня еще жила. Верил в него и Х. Брандт. Желая поправить свои торговые дела, он стал отыскивать первичную материю в различных соединениях. В круг его исследований попала и человеческая моча. Х. Брандт выпарил мочу до сиропообразной консистенции, затем перегнал и получил жидкость красного цвета, которую он назвал уринным маслом. Перегнав эту жидкость еще раз, Х. Брандт обнаружил на дне реторты черный осадок. После долгого прокаливания остаток переходил в белое светящееся вещество, оседавшее на стенках колбы-приемника. Можно представить себе радость алхимика! Ведь он считал, что выделил элементарный огонь. Х. Брандт постарался сохранить свой секрет в тайне и продолжал работы с фосфором, надеясь получить с его помощью золото из других металлов. Эти работы, как и следовало ожидать, ни к чему не привели.

Но сохранить долго в тайне новое вещество Х. Брандту не удалось. И открыл эту тайну он сам. Не получив золота из неблагородных металлов, он решил заняться продажей нового диковинного вещества, стараясь при этом не сообщать никому способ его приготовления. Но и это не удалось. Фосфор, как только стал известен в Европе, сразу же привлек к себе внимание многих ученых: крупнейшего математика Г. Лейбница, химиков и физиков И. Крафта, И. Кункеля, Р. Бойля, Х. Гюйгенса и др. И. Кункель, бывший в то время придворным алхимиком у саксонского курфюрста, направил в Гамбург своего помощника И. Крафта с целью выведать у Х. Брандта секрет приготовления фосфора. И. Крафт купил этот секрет за 200 талеров, но к И. Кункелю способ приготовления фосфора так и не попал. И. Крафт решил монопольно пользоваться правом получения нового вещества и отправился в путешествие по Европе, удивляя знатных особ свечением вещества, доселе невиданного. И. Кункель попытался самостоятельно получить фосфор и в результате долгой работы смог наконец-то выделить новый элемент.

До нас не дошел в деталях способ, по которому Х. Брандт получил фосфор, но способ И. Кункеля (1676) известен достаточно хорошо. Сущность его в следующем: свежую мочу выпаривали до черного осадка, который нагревали сначала осторожно, затем сильно с песком и углем. После того как летучие и маслянистые вещества были удалены, фосфор осаждался на холодных стенках реторты-приемника в виде белого налета. При этом происходили следующие химические реакции:



Однако и И. Кункель не решился опубликовать способ получения фосфора, предпочитая сохранять его в тайне. В третий раз примерно тем же способом получил в 1680 г. фосфор и Р. Бойль, который сообщил об этом в закрытом письме Лондонскому королевскому обществу. Ассистент Р. Бойля А. Хенкниц довольно широко поставил производство фосфора и извлекал немалую прибыль, так как фосфор стоил дорого.

Долгое время считалось, что фосфор существует лишь в одной — белой — аллотропической модификации, но в 1847 г. А. Шреттер, нагревая белый фосфор без доступа воздуха до 300°C, получил красный фосфор, который в отличие от белого не был ядовит и не возгорался на воздухе. В 1934 г. П. Бриджмен, подвергнув фосфор нагреванию при значительном давлении, получил третью модификацию — черный фосфор.

### МЫШЬЯК

Соединение мышьяка, а именно его сульфида  $\text{As}_2\text{S}_3$  — аурипигмент и  $\text{As}_4\text{S}_4$  — реальгар, или сандарах, были хорошо известны грекам и римлянам. Аурипигмент был известен также под названием «арсеник». Плиний Старший и Диоскорид отмечали ядовитость этих веществ, а Диоскорид упоминал о прокаливании арсеника с целью получения белого мышьяка — оксида.

Мышьяк изредка встречается в природе в самородном состоянии и довольно легко выделяется из своих соединений. Кто первым получил элементарный мышьяк, неизвестно. Обычно это достижение приписывается алхимику Альберту Великому. Парацельс описывал процесс получения мышьяка в металлическом состоянии путем прокаливании арсеника с яичной скорлупой. Согласно некоторым источникам металлический мышьяк был известен гораздо раньше, но его считали разновидностью самородной ртути. Это объясняется тем, что сульфид

мышьяка похож на один из ртутных минералов, а выделение мышьяка из его руд не представляет значительного труда.

Мышьяк был известен в средние века не только в Европе, но и в Азии. Китайские алхимики также умели получать мышьяк из его руд. Если в Европе в средние века не существовало еще способа установить, явилось ли причиной смерти человека отравление мышьяком, то китайские алхимики могли это доказать. К сожалению, метод анализа так и остался неизвестным. В Европе же реакция на содержание мышьяка в теле человека и в пище, которую он принимал незадолго до смерти, была открыта позже Д. Маршем. Эта реакция является очень чувствительной и применяется до сих пор.

Так как мышьяк иногда сопровождает олово, то в истории были случаи, упоминаемые, например, в китайской литературе, отравления людей водой и вином, стоявшими некоторое время в новых оловянных сосудах.

Долгое время люди путали белый мышьяк, или же его оксид, и сам мышьяк, принимая их за одно и то же вещество. Эта путаница была устранена вначале Г. Брандтом, а затем А. Лавуазье, который доказал, что мышьяк является самостоятельным химическим элементом.

Оксид мышьяка издавна использовали для уничтожения грызунов и насекомых. Отсюда и пошло русское название мышьяка, которое происходит от двух слов: «мышь» и «яд». Символ элемента As произошел от латинского названия *арсеникум*, истоки которого очень запутаны.

## СУРЬМА

Сурьма известна, как и ее соединения, с глубокой древности. Некоторые исследователи утверждают, что металлическую сурьму применяли в Южной Вавилонии для изготовления сосудов около 3400 лет до н. э. Однако самым распространенным использованием сурьмы в древности было применение ее соединений в качестве косметических средств. Из них изготавливались румяна и черная краска для бровей. Однако в Египте, по всей видимости, сурьма была неизвестна или почти неизвестна. Об этом свидетельствуют раскраска мумий и исследование египетских гробниц.

В древности сурьму путали со свинцом. Лишь в алхимической литературе эпохи Возрождения сурьма определяется достаточно точно. У Г. Агриколы уже точно указывается, что сурьма представляет собой металл, отличающийся от других металлов. Василий Валентин посвятил сурьме целый трактат «Триумфальная колесница антимония». В нем он описал применение сурьмы и ее соединений.

По поводу латинского названия сурьмы — *антимоний* — существует несколько версий. Скорее всего, название происхо-



дит от греческого слова *антимонос* — противник уединения, чем подчеркивается совместное присутствие сурьмы с другими минералами.

Русское слово «сурьма» имеет тюркский корень. Первоначальное его значение — грим, мазь, сохранившееся до нашего времени в некоторых восточных языках. Русское название «сурьма» было введено в 1724 г.

## ВИСМУТ

Висмут известен человечеству давно, но его на протяжении долгого времени путали с сурьмой, свинцом и оловом. Парацельс, например, отмечал, что известны две разновидности антимония: одна обычно черная, с ее помощью очищается золото, и она очень похожа на свинец; другая же разновидность белая, которую называют также висмутом, она сходна с оловом, а при смешивании с другой разновидностью становится похожей на серебро. Такая путаница продолжалась долгое время. С химической точки зрения это объясняется просто. Сурьма и висмут — элементы-аналоги, обладающие вместе с тем и рядом сходных свойств со свинцом и оловом, элементами соседней группы.

Агрикола в отличие от Парацельса, дал довольно детальное описание висмута и способа его извлечения из руд, добываемых в Саксонии. Горняки считали, что висмут, как и олово, является разновидностью свинца и что висмут способен превращаться в серебро.

В Центральной России висмут известен с XV в. С развитием книгопечатания висмут вместе с сурьмой стали применять для изготовления типографских шрифтов. Пожалуй, найдется мало элементов, которые встречались бы в литературе под столь большим количеством названий, как висмут Е. фон Липман в своей книге «История висмута с 1480 по 1800 г.» указывает двадцать одно название этого металла в Европе. Достаточно полное представление о висмуте как о самостоятельном металле сложилось только в XVIII в. Название «висмут» происходит от искаженных немецких слов *вис* и *мат* — белая масса.

## ЦИНК

Цинк относится к элементам, соединения которых были известны человечеству с давних времен. Наиболее известным минералом цинка был галмей, или каламин, — карбонат цинка. При его прокаливании получался оксид цинка, находивший довольно широкое применение, например, при лечении глазных болезней.

Оксид цинка сравнительно легко восстанавливается до свободного металла, но получить цинк в металлическом виде уда-

лось гораздо позже, чем были получены медь, железо, олово и свинец. Дело в том, что для восстановления оксида цинка углем требуется высокая температура ( $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ). Температура кипения металла —  $906^{\circ}\text{C}$ , поэтому пары цинка легколетучи и уходят из сферы реакции.

Раньше, чем был получен сам металл, руды цинка применяли для приготовления латуни — сплава цинка и меди. Латунь была известна в Греции, Риме, Индии и Китае. Точно установлено, что римляне впервые получили латунь во времена императора Августа (20 г. до н. э.—14 г. н. э.). Интересно, что римский способ получения латуни не менялся вплоть до XIX в.

Установить, когда был получен металлический цинк, невозможно. В доисторических дакийских развалинах найден идол, содержащий 27,5% цинка. Возможно, что цинк получали при производстве латуни как побочный продукт.

В X—XI вв. искусство получения цинка в Европе было утрачено, и цинк ввозился из Индии и Китая. Считается, что впервые промышленное производство цинка было налажено в Китае. Способ производства был крайне прост. Глиняные горшки, наполненные каламином, плотно закрывали, складывали в пирамиду, промежутки между ними заполняли углем, и горшки нагревались докрасна. После охлаждения горшки разбивали и извлекали слитки металла. Горшки служили конденсаторами паров цинка.

Вторично получение цинка в Европе стало известно в XVI в., причем уже к тому времени цинк признавался как самостоятельный металл. В течение последующих двух веков много химиков и металлургов занималось методами выделения цинка. Тут большая заслуга принадлежит А. Маргграфу, который в 1746 г. опубликовал обширное исследование «Методы выделения цинка из его природного минерала каламина». Он также показал, что свинцовые руды из Раммельсберга (Германия) содержат цинк и что цинк можно также получить из сфалерита — природного сульфида цинка.

Название «цинк» происходит от латинского слова, обозначающего бельмо или белый налет. Ряд других исследователей сопоставляют название «цинк» с немецким словом *цинн* — олово.

## ЭЛЕМЕНТЫ ВОЗДУХА И ВОДЫ



В этой главе мы расскажем о трех элементарных газах: водороде, азоте и кислороде, открытие которых стало важнейшим событием в химии второй половины XVIII в. Из азота и кислорода состоит практически вся земная атмосфера (остальные газы — малая примесь). Водород и кислород образуют одно из самых удивительных соединений — воду. Все три элемента вместе с углеродом являются органогенами; они входят в состав всех животных и растительных организмов без исключения.

Открытия водорода, азота и кислорода, когда они были правильно поняты, сыграли исключительно важную роль в развитии химии, так как способствовали появлению многих современных химических понятий и представлений. Вот лишь краткий перечень достижений, прямо связанных с обнаружением этих газов: разработка кислородной теории горения (А. Лавуазье); возникновение атомистической теории (Дж. Дальтон); появление теории кислот и оснований; использование кислородной и водородной шкал атомных весов (масс); представление о водороде как о первичной материи, из которой образовались все прочие элементы (В. Праут).

В истории элементов открытия водорода, азота и кислорода занимают особое положение. Понимание их истинной природы явилось сложным, противоречивым, растянутым во времени процессом. Обнаруживая при химических операциях новые газообразные продукты — будущие водород, азот, кислород, ученые еще не знали, что имеют дело с новыми химическими элементами.

С давних времен был известен лишь один вид газа — воздух, и был он предметом физических исследований. В сферу интересов химии воздух не включался. А те газообразные продукты, которые образовывались в различных процессах, например при брожении или гниении, ученые считали разновидностями воздуха. Само понятие «газ» появилось только в начале XVII в. Его ввел знаменитый естествоиспытатель И. Ван-Гельмонт. Он производил его от греческого слова, означающего хаос. Однажды И. Ван-Гельмонт сжег 62 фунта древесины, из которых получил только 1 фунт золы. Во что же превратилось

остальное? В «лесной дух», считал Ван-Гельмонт. Этот дух, который прежде был неизвестен, я называю новым именем — газ, написал ученый. Теперь мы знаем, что он имел дело с углекислым газом, который спустя 100 с лишним лет был снова получен английским физиком Дж. Блеком. Но И. Ван-Гельмонт не понял сути своего открытия. Только разновидность воздуха видел он в «лесном духе».

Стало быть, мы не имеем права применять по отношению к элементам воздуха и воды термин «открытие нового элемента» (в том смысле, как это стало возможным позже). Но, с другой стороны, открытия водорода, азота и кислорода существенно отличаются от тех совершенно случайных открытий, которые происходили в донаучный период развития химии. Во-первых, потому, что в XVIII в. существовала вполне определенная теоретическая концепция, получившая название флогистонной теории. Во-вторых, потому, что во многом благодаря И. Ван-Гельмонту газообразное состояние материи стало, наконец, объектом химических исследований, и здесь родилось новое направление химической науки — пневматическая химия. Она разработала свои методы исследования и необходимую экспериментальную аппаратуру. Иными словами, к открытию элементарных газов привели целенаправленные экспериментальные исследования, опирающиеся на теоретические представления. И прежде чем приступить к рассказу об этих открытиях, нам придется остановиться на теории флогистона и пневматической химии.

По своему содержанию теория флогистона была очень проста, а потому и казалась убедительной. Ее название происходит от греческого слова *флогистос*, обозначающего «воспламеняющийся». Для чего она была нужна? Для объяснения процессов, протекающих при горении, обжиге металлов и дыхании. Суть их была непонятна. Вот и возникла идея о существовании материи, которая как бы является главным действующим лицом во всех упомянутых процессах, — появилась идея о флогистоне.

Хотя мысли о «горючей материи» в той или иной форме высказывались несколькими учеными, подлинным основателем концепции флогистона считается немецкий химик и врач Г. Шталь. Вот как рассуждал этот исследователь. Тела могут гореть только благодаря наличию в них флогистона. Чем больше флогистона содержит данное тело, тем активнее оно сгорает. Уголь — вот пример вещества, состоящего почти из одного флогистона. При обжиге металлов они превращаются в «известь» (земли) вследствие потери флогистона. Если к прокаленному металлу добавить флогистон, снова получится чистый металл. Хороший пример тому — прокаливание металлической окалины с углем. Процесс, хорошо известный даже древним металлургам.

На языке представлений современной химии все это означает следующее: в ходе реакции окисления (например, образование оксида при обжиге металла) флогистон теряется; при реакции восстановления (прокаливание оксида металла с углем) флогистон, напротив, приобретает. Все очень просто и очень наглядно. Но даже начинающему химику в наше время видно, что теория флогистона ошибочна. Ведь из нее следовало, что вес вещества при горении должен уменьшаться, а не увеличиваться; оксид металла должен быть легче самого металла. Если принять концепцию флогистона, то металлы надо рассматривать как сложные вещества (металл + флогистон), а их оксиды (земли) — как простые (металл — флогистон).

И тем не менее теория флогистона просуществовала в науке около столетия, и ее ревностно исповедовали крупнейшие химики того времени, в том числе Г. Кавендиш, Дж. Пристли и К. Шееле, с именами которых и связаны открытия элементов воздуха и воды. На начальных стадиях этих открытий представления теории флогистона сыграли существенную роль.

Пробудившийся у химиков интерес к изучению газов способствовал возникновению пневматической химии, и это был второй логически неизбежный шаг к ознакомлению с будущими водородом, азотом и кислородом. Изучение газов долго затруднялось тем, что не было удобных методов их получения, собирания и, наконец, исследования их свойств. Мочевой пузырь животных служил едва ли не единственным экспериментальным прибором — емкостью, куда можно было собирать выделяющиеся газы и взвешивать их. Познавать газ оказалось значительно труднее, чем изучать твердые и жидкие вещества.

В начале XVIII в. английский ученый С. Гейлс изобрел пневматическую ванну. В этом аппарате сосуд, где образовывался газ (реторта с реакционной смесью), был отделен от приемника, где выделяющийся газ собирался. Роль приемника выполняла перевернутая колба, заполненная водой. Проникая в нее, пузырьки газа вытесняли воду, и колба заполнялась исследуемым газом.

Пневматической ванной воспользовался другой английский ученый Дж. Блэк (один из основателей пневматической химии). Он изучал вещества, давным-давно известные, — известь и белую магнезию (карбонаты кальция и магния). При обжиге и действия кислот из них выделялся газ. Теперь легко сообщить, что это был тот самый «лесной дух», который получал И. Ван-Гельмонт, сжигая древесный уголь. Но И. Ван-Гельмонт не пошел дальше констатации факта и туманных рассуждений. Дж. Блэк же заметно продвинулся вперед. Он обратил внимание на то, что образующиеся (после обжига или действия кислот) вещества могут быть вновь переведены в исходное состояние.

Современный химик прокомментирует достижение Дж. Блэка следующим образом: ученый провел прямую реакцию (разложил карбонаты на оксиды и углекислый газ) и осуществил обратную реакцию (присоединил углекислый газ к оксидам, получив исходный продукт). Масса исходных продуктов полностью восстанавливалась, и тем самым Дж. Блэк сделал то, чего ранее никому не удавалось.

Он взвесил газ в связанном состоянии. Этот газ он назвал связанным или фиксируемым воздухом. Газ выделялся в процессах брожения, при горении древесного угля, но не поддерживал дыхания и горения. И являлся, согласно Дж. Блэку, самостоятельной составной частью атмосферного воздуха.

Так, в 1754 г. под названием «фиксируемого воздуха» был открыт углекислый газ, и событие это сыграло огромную роль для последующего обнаружения других газов прежде всего потому, что после неизбежных споров и дискуссий ученые стали рассматривать его не как разновидность воздуха, а как самостоятельное вещество, отличное от воздуха, притом содержащееся во многих твердых телах. И поскольку при присоединении углекислого газа к оксидам масса образующегося продукта превышала массу исходного, подрывался основной принцип флогистонной теории. Прошло немало времени, прежде чем удалось это осознать. Флогистонная теория долгое время оставалась по сути дела единственным компасом для объяснения многих наблюдений пневматической химии.

## ВОДОРОД

Это один из самых удивительных элементов периодической системы — первый ее представитель, наиболее легкий из существующих газов. Элемент, открытие которого стало ключом к решению многих проблем химической теории. Элемент, атом которого, теряя единственный валентный электрон, становится «голым» протоном. И потому химия водорода — это единственная в своем роде химия элементарной частицы.

Когда-то Д. И. Менделеев назвал водород наиболее типичским из типических элементов (к ним он относил элементы коротких периодов системы): ведь именно водородом начинается естественный ряд химических элементов.

И такой удивительный элемент легкодоступен: в любой школьной лаборатории получить его не составляет труда, например, подействовав соляной кислотой на цинковые стружки.

Еще в те далекие времена, когда химия не была наукой, когда алхимики колдовали над философским камнем, тогда уже были известны такие кислоты, как соляная, серная и азотная, и были известны некоторые металлы, такие, как железо и цинк. Иными словами, в человеческих руках находились все те компоненты, взаимодействие которых порождает водород. Нужен

был лишь случай. И таких случаев бывало немало в XVI—XVIII вв. И это лишь те, которые описаны в химической литературе. Много раз исследователи наблюдали, как при действии, скажем, серной кислоты на железные стружки образовывались пузырьки газа — разновидность воздуха, которая воспламеняется.

Среди тех, кому удалось наблюдать выделение загадочной разновидности воздуха, был наш великий соотечественник М. В. Ломоносов. В 1745 г. он написал диссертацию под названием «О металлическом блеске». В ней находим следующие слова: «При растворении какого-либо неблагородного металла, особенно железа, в кислотных спиртах из отверстия склянки вырывается горючий пар...»<sup>1</sup>. (Кислотными спиртами по терминологии тех времен назывались кислоты.) А стало быть, не что иное, как водород, наблюдал М. В. Ломоносов. Но если мы продолжим фразу, оборванную отточием, то прочтем: «...который представляет собой ... флогистон». Растворяясь в кислоте, металл исчезал. При этом он выделял горючее начало, горючий пар. Очень удобный повод предположить, что в ходе растворения металл теряет флогистон: все хорошо укладывается в рамки флогистонной теории.

Здесь в нашем повествовании впервые появляется замечательный английский ученый Г. Кавендиш, человек, фанатически преданный науке, великолепный экспериментатор. Г. Кавендиш никогда не торопился с опубликованием результатов своих работ, и порой проходило несколько лет, прежде чем появлялись его статьи. Поэтому трудно назвать точную дату, когда ученый наблюдал и описал выделение горючего воздуха. Известно лишь, что эта работа, проведенная в русле пневматической химии, называлась «Опыты с искусственным воздухом» и была опубликована в 1766 г. Можно также предполагать, что она была сделана под влиянием Дж. Блэка. Г. Кавендиш заинтересовался фиксируемым воздухом и решил проверить, не существуют ли и другие виды искусственного воздуха. Так ученый именовал разновидность воздуха, содержащегося в веществах в связанном состоянии, которые можно выделить из них искусственным путем. О том, что горючий воздух не раз наблюдали, Г. Кавендиш знал. Он сам получал его тем же методом действием серной и соляной кислот на железо, цинк и олово, но, пожалуй, первым убедился окончательно, что во всех случаях образуется один и тот же вид воздуха — все тот же горючий воздух. И первым среди исследователей Г. Кавендиш пришел к идее о самобытности горючего воздуха. Как флогистик, Г. Кавендиш мог лишь однозначно толковать его природу. Вслед за М. В. Ломоносовым он счел будущий водород флогистоном. Изучая и описывая свойства горючего воздуха, он по-

<sup>1</sup> Ломоносов М. В. Полн. собр. соч., т. I, с. 349—367.

лагал, что исследует свойства флогистона. Г. Кавендиш считал далее, что разные металлы содержат горючий воздух в различных пропорциях. Итак, к фиксируемому воздуху Дж. Блэка добавился горючий воздух Г. Кавендиша. Если взглянуть на вещи строже, то оба эти ученых не открыли чего-нибудь нового. Каждый из них подвел определенные итоги предшествующим наблюдениям. Но эти итоги представляли собой существенные шаги в развитии человеческого познания.

Связанный и горючий воздух отличались от обычного воздуха и друг от друга. Горючий воздух поражал своей легкостью. Как убедился Г. Кавендиш, выделенный им флогистон имел массу. Ученый первым ввел количественную величину для характеристики различных газов — плотность. Приняв за единицу плотность воздуха, Г. Кавендиш получил для горючего воздуха 0,09 (для связанного 1,57). Но тем самым Г. Кавендиш-экспериментатор вступил в противоречие с Г. Кавендишем-флогистиком. Раз горючий воздух имел положительную массу, то его никак нельзя было считать чистым флогистоном. Иначе металлы, теряя горючий воздух, должны были терять и в массе. Спасая положение, Г. Кавендиш выдвинул своеобразную гипотезу: горючий воздух есть соединение флогистона с водой. И смысл в ней был лишь тот, как оказалось потом, что наконец-то в составе горючего воздуха появился водород.

Отсюда следует для нас вполне очевидный вывод: как и его предшественники, Г. Кавендиш не понял природы горючего воздуха, хотя и взвесил его, и описал его свойства, и считал самостоятельным видом искусственного воздуха. Словом, Г. Кавендиш, сам того не подозревая, изучал свой «флогистон» так, как если бы он изучал новый химический элемент. Но Г. Кавендишу и в голову не приходило, что горючий воздух является газообразным химическим элементом, — слишком прочными оказывались пути флогистонной концепции. И даже убедившись, что реальные свойства горючего воздуха противоречат последней, он прибегал к помощи спасительной гипотезы, столь же ложной.

Поэтому, строго говоря, фраза «водород был открыт в 1766 г. английским ученым Г. Кавендишем» является бессодержательной. Г. Кавендиш лишь более детально и с большим пониманием описал процессы получения и свойства горючего воздуха по сравнению со своими предшественниками. Однако он «не ведал, что сотворил». Элементарная природа горючего воздуха осталась за рамками его понимания. Но то не была вина Г. Кавендиша: химия просто еще не созрела для подобного понимания. Понадобились еще годы, прежде чем водород, наконец, стал водородом и обрел свое истинное значение в химии.

Свое латинское название *гидрогениум* водород получил от греческих слов *гидр* и *геннао*, означающих «рождаю воду».



Его предложил в 1779 г. А. Лавуазье после того, как был установлен состав воды. Символ Н был предложен И. Берцелиусом.

Водород является удивительным элементом в том смысле, что его изотопы различаются по ряду физических и химических свойств. В свое время подобное различие давало кое-кому из ученых повод рассматривать изотопы водорода в качестве самостоятельных элементов и искать для них специальных мест в периодической системе. Поэтому история открытия изотопов водорода представляет особый интерес, являясь как бы своеобразным продолжением истории открытия элемента.

Обнаружить изотопы водорода ученые безуспешно пытались в 20-х годах нашего столетия, и постепенно сложилось мнение, что водород изотопов не имеет. В 1931 г. было сделано предположение, что все же в водороде присутствует тяжелый изотоп с массовым числом 2. Так как он должен был превосходить своего легкого собрата по массе в два раза, то ученые попытались выделить тяжелый водород физическими методами. В 1932 г. американцы Г. Юри, Ф. Брикведде и Г. Мэрфи проводили испарение жидкого водорода и в остатке спектроскопическим методом нашли искомый тяжелый изотоп. В атмосфере же он был обнаружен только в 1941 г. Название «дейтерий» происходит от греческого слова *дейтерос*, означающего «другой, второй». Следующий изотоп с массовым числом 3 — тритий (от греческого слова *тритос* — «третий») — является радиоактивным и был открыт в 1934 г. в Англии М. Олифантом, П. Гартеком и Э. Резерфордом. За основным изотопом водорода закрепилось название «протий». Это единственный случай, когда изотопы одного и того же элемента имеют различные названия и символы (H, D и T). На долю протия приходится 99,99%, остальное — дейтерий; трития же ничтожные следы.

## АЗОТ

Хотя связанный воздух (углекислый газ) и горючий воздух (водород) впоследствии были обнаружены в составе земной атмосферы, их открытия фактически не были связаны с исследованиями атмосферного воздуха. Последний же продолжали рассматривать как «классический» воздух, и пока никому не приходило в голову, что он является смесью газов. Но именно его исследование позволило пневматической химии достичь наибольших успехов.

Изучение атмосферы подарило человечеству азот. Хотя его открытие связывается с именем определенного ученого и с конкретной датой, следовало бы заметить, что такая простота и ясность обманчивы. Четко выделить линию истории обнаружения азота из общего потока работ по пневматической химии нелегко; можно представить лишь более или менее логическую последовательность событий.

С соединениями азота люди были знакомы с давних времен, например с селитрой и азотной кислотой, и много раз наблюдали выделение бурых паров диоксида азота. Очевидно, не было возможности открыть азот путем разложения его неорганических соединений. Не имея вкуса, цвета и запаха, будучи химически малоактивным, он остался бы незамеченным.

И потому вопрос о том, с чего начать описание истории открытия азота, кажется нам нелегким, а решение его может быть субъективным. Можно начать с 1767 г., когда Г. Кавендиш и одновременно с ним другой, не менее выдающийся английский физик, химик и философ Дж. Пристли стали изучать, как действуют электрические разряды на различные газы. Таких газов в то время было немного: обычный воздух, связанный воздух, горючий воздух. Эти эксперименты не дали определенных результатов, хотя позже было показано, что в процессе электрического разряда во влажном воздухе образуется азотная кислота. Данный факт впоследствии сослужил добрую службу при выяснении газового состава земной атмосферы.

В 1777 г. в частном письме к Дж. Пристли Г. Кавендиш сообщил, что ему удалось получить новую разновидность воздуха, названного удушливым или мефитическим. Г. Кавендиш пропускал обычный воздух над раскаленным углем, повторяя этот процесс многократно. В итоге получался связанный воздух, который поглощался щелочью. Остаток же обычного воздуха и представлял собой мефитический. Г. Кавендиш не стал его исследовать детально, а сообщил Дж. Пристли лишь факт своего наблюдения. К изучению мефитического воздуха Г. Кавендиш вернулся позже, многого здесь достиг, но авторство открытия принадлежало уже другому человеку.

Когда послание Г. Кавендиша попало к Дж. Пристли, тот занимался важными экспериментами и невнимательно отнесся к сообщенному ему факту. Дж. Пристли сжигал в определенном объеме воздуха разные горючие тела и прокаливал металлы; при этом образовавшийся связанный воздух удалялся с помощью известковой воды. Самое главное, что заметил Дж. Пристли, состояло в заметном уменьшении объема воздуха. Современный читатель подкажет: в результате обжига металлов или сгорания тел связывался присутствовавший в объеме кислород и оставался азот. Но Дж. Пристли понятия еще не имел о существовании такого газа, как кислород (хотя спустя два года стал одним из авторов его открытия), и для объяснения своего наблюдения обратился к флогистону. Дж. Пристли считал, что результат обжига металлов заключается исключительно в действии флогистона. Оставшийся воздух насыщен флогистоном, и, следовательно, его можно назвать флогистированным, он не поддерживает дыхания и горения.

Таким образом, Пристли держал в руках будущий азот. Но этот первостепенной важности результат рассматривался им

как имеющий второстепенное значение. Он видел в существовании флогистированного воздуха доказательство роли флогистона в природных процессах. Это лишнее свидетельство того, насколько ложная концепция флогистона тормозила отыскание истины в деле открытия элементарных газов.

Ни Кавендиш, ни Пристли не сумели, таким образом, понять истинную природу нового газа. Это удалось сделать позже, когда на авансцене химической науки появился кислород. Но ведь и английский врач, ученик Дж. Блэка, Д. Резерфорд, который считается автором открытия азота, по сути дела не совершил ничего принципиально нового по сравнению со своими именитыми коллегами. В сентябре 1772 г. Резерфорд опубликовал магистерскую диссертацию: «О так называемом фиксируемом и мефитическом воздухе», в которой дал описание свойств будущего азота. Этот газ, по Резерфорду, не поглощался известковой водой и щелочью и был непригоден для дыхания. Исследователь назвал его испорченным воздухом.

Не будучи еще открыт по-настоящему и понят как газообразный химический элемент, в 70-х годах XVIII в. азот уже фигурировал под тремя названиями, внося дополнительную путаницу и в без того запутанные химические воззрения, пропитанные стойким «флюидом» флогистона. Флогистированному, мефитическому, испорченному воздуху еще предстояло обрести окончательное имя.

Это имя было предложено в 1787 г. А. Лавуазье и другими французскими учеными, разработавшими принципы новой химической номенклатуры. Его авторы производили слово «азот» от греческой отрицательной приставки *a* и слова *зоe*, означающего «жизнь». Безжизненный, не поддерживающий дыхания и горения — в этом качестве видели химики основное свойство азота. Потом оказалось, что все это не так, что азот жизненно необходим растительным организмам. Но название «азот» сохранилось. Символ элемента N происходит от латинского названия *нитрогениум*, означающего «селитрообразующий».

Детальное изучение свойств азота принадлежит Г. Кавендишу. Ученый одним из первых твердо убедился, что флогистированный воздух является составной частью обычного воздуха. В ходе своих экспериментов Г. Кавендиш однажды усомнился в однородности флогистированного воздуха. Он пропускал электрическую искру через смесь последнего с кислородом, превращая эту смесь в оксиды азота, удалявшиеся из сферы реакции. Но при этом всегда небольшая доля флогистированного воздуха (азота) оставалась неизменной, не вступала во взаимодействие с кислородом. Это была маленькая доля, чуть заметный пузырек газа — всего  $\frac{1}{125}$  часть взятого азота. Наблюдение это датировано 1785-м годом. В чем здесь дело, Г. Кавендиш так и не выяснил. Разгадка пришла сто с лишним лет спустя. О ней вы узнаете в главе IX, посвященной инертным газам.

## КИСЛОРОД

Смело можно сказать, что ни один химический элемент не сыграл столь же выдающейся роли в становлении химии, как кислород. Этот поистине животворный воздух в конце XVIII в. позволил химии шагнуть так далеко, как ей еще ни разу не удавалось в предшествующие времена. И прежде всего кислород ниспроверг оказавшуюся весьма живучей концепцию флогистона. При всей ошибочности этой концепции нельзя отрицать ее несомненное историческое значение. Все же до поры до времени она позволяла как-то систематизировать существовавшие химические представления, оценивать различные процессы, протекающие в природе и в лабораториях, с единой (пусть и неправильной) точки зрения. А это придавало исследованиям определенную целенаправленность. Водород и азот были порождениями флогистонных представлений, но изучение этих видов воздуха позволяло постепенно накапливать новые факты, которые требовали объяснения уже с иных позиций. Образно говоря, химия испытывала необходимость взглянуть на себя другими глазами. Такую возможность и дал ей кислород.

...Вопреки теории флогистона, уже давно и не раз высказывались смутные догадки о том, что при сжигании горючих тел и обжиге металлов эти вещества присоединяют к себе некую «субстанцию», содержащуюся в воздухе. Р. Бойль в 1673 г. сделал вывод: при обжиге свинца и сурьмы их вес увеличивается благодаря присоединению к ним мельчайших частиц огненной материи, содержащейся в пламени. «Славного Роберта Бойля мнение ложно», — сказал 80 лет спустя М. В. Ломоносов. Великий русский ученый прямо заявил, что в процессе горения участвует воздух — частицы из воздуха смешиваются с обжигаемым телом и увеличивают его массу.

В эпоху, когда пневматическая химия завоевывала одну позицию за другой, французский химик П. Байен написал работу (1774), в которой рассуждал о причинах увеличения массы металлов при обжиге. Он считал, что при прокаливании к металлу присоединяется особый вид воздуха — упругий флюид, более тяжелый, чем обычный воздух. Этот флюид П. Байен получал разложением ртутных соединений при нагревании. Напротив, действуя на металлическую ртуть, флюид превращал ее в вещество красного цвета.

На констатации указанных фактов П. Байен, к сожалению, остановился. Однако вскоре вы убедитесь, что фактически ученый имел дело с кислородом. Обратите внимание на два момента: дату 1774 г. и вещество, фигурировавшее в исследованиях Байена, — красный оксид ртути. В том же году с тем же соединением экспериментировал Дж. Пристли. Незадолго до этого он обнаружил, что в присутствии зеленых растений фиксируемый воздух, не поддерживающий дыхания, как бы снова ста-

новится обычным воздухом, пригодным для дыхания животных. Это был факт огромной ценности не только для химии, но и для биологии. Дж. Пристли впервые доказал выделение растениями кислорода.

В начале 70-х годов XVIII в. уже был известен так называемый селитряный газ, выделявшийся при действии разбавленной азотной кислоты на железные стружки (с современной точки зрения это оксид азота). Оказалось, что селитряный газ можно превратить (действуя им на влажные железные опилки) в иную разновидность воздуха, поддерживающую горение, но не поддерживающую дыхание. Так, Дж. Пристли открыл другой оксид азота  $N_2O$ , назвав его, по логике флогистонной теории, дефлогистированным селитряным газом. В непрерывных трудах встретил Дж. Пристли день 1 августа 1774 г.; которому суждено было стать замечательной датой в истории химии.

Дж. Пристли поместил в замкнутый сосуд красный оксид ртути и направил на него солнечные лучи, сфокусированные большой линзой. Вещество стало разлагаться с выделением газа и образованием блестящей металлической ртути (спустя годы этот газ обретет имя «кислород» и окажется третьим элементарным газом). В отличие от азота кислород не был первоначально выделен из атмосферы. Новая разновидность воздуха была извлечена из твердого химического соединения. Газ Пристли оказался пригодным для дыхания. Свеча, помещенная в атмосферу этого газа, горела куда более ярко, чем в обычном воздухе. При смешивании его с воздухом ничего не наблюдалось, но при смешивании газа Пристли с селитряным газом возникали бурные пары (что в современной трактовке означает образование  $NO_2$  из  $NO$ ). Впрочем, такая же картина наблюдалась и при соприкосновении селитряного газа с обычным воздухом, хотя и не столь отчетливо. Дж. Пристли оставалось лишь произнести фразу: «Новый газ является составной частью воздуха». Однако он явно был не готов произнести ее, а назвал новый вид воздуха дефлогистированным. Вряд ли что другое можно было ожидать от приверженца флогистонной теории.

После сделанного открытия — важный штрих в истории кислорода — Дж. Пристли отправился в Париж, где рассказал о своих опытах А. Лавуазье и некоторым другим французским ученым. А. Лавуазье сразу оценил все значение наблюдений своего английского коллеги, оценил гораздо правильнее и яснее. Дж. Пристли же (и здесь опять выявляется живучесть флогистона!) рассуждал о дефлогистированном воздухе, наслаивая заблуждение на заблуждение. Он не мог понять всего величия сделанного им открытия. Дж. Пристли считал дефлогистированный воздух сложным веществом. Лишь в 1786 г. под влиянием воззрений А. Лавуазье он стал рассматривать дефлогистированный воздух в качестве газообразного элементарного тела.



К. Шееле

Итак, П. Байен и Дж. Пристли — вот два естествоиспытателя, кому удалось обнаружить кислород. К этим именам необходимо добавить третье имя — выдающегося шведского химика К. Шееле. Оно стало широко известным ученому миру в 1777 г., когда К. Шееле опубликовал книгу «Химический трактат о воздухе и огне». Книга была написана в 1775 г., и лишь по вине издателя публикация ее задержалась на два года. Это досадное обстоятельство лишило К. Шееле права именоваться первооткрывателем кислорода, хотя он описал его еще в 1772 г., причем полнее и четче, чем это сделали П. Байен и Дж. Пристли.

Свой кислород (огненный воздух) К. Шееле получал разными путями, разлагая неорганические соединения. Перегоняя селитру с серной кислотой, он выделил бурые пары. При высокой температуре они обесцвечивались. Эти обесцвеченные пары К. Шееле собрал и признал новым газом — огненным воздухом, в котором, как у Дж. Пристли, свеча горела гораздо ярче, нежели в обычном воздухе. К. Шееле предполагал, что огненный воздух — составная часть обычного. Смешав его с мезитическим воздухом, или испорченным воздухом Резерфорда, К. Шееле получил смесь, ничем от обычного воздуха не отличающуюся. Ученый фактически понял, что атмосферный воздух есть смесь будущих азота и кислорода. Впрочем, этот момент представляется очевидным лишь с высот более поздних знаний. К. Шееле же увела в сторону его приверженность к концепции флогистона. Сжигая горючий воздух (водород) в сосуде с воздухом, шведский химик не обнаружил никаких продуктов взаимодействия горючего воздуха с огненным. Вывод отсюда следовал такой, что в результате взаимодействия образуется теплота. Соединяясь с флогистоном, думал К. Шееле, огненный воздух дает теплоту (теплота, по Шееле, носила материальный характер), а ее «разложение» ведет к выделению огненного воздуха — кислород рождается пламенем.

К. Шееле открыл огненный воздух, ничего не зная об опытах Дж. Пристли, и 30 сентября 1774 г. написал об этом А. Лавуазье. Остается лишь сожалеть, что результаты работ К. Шееле были опубликованы с запозданием. Появись они раньше, вероятно, процесс познания природы элементарных газов, процесс мучительный и противоречивый, мог бы заметно ускориться.

Их подлинное познание стало возможным благодаря деятельности одного из наиболее выдающихся химиков всех времен — А. Лавуазье. Период времени, в течение которого суще-

ствовала флогистонная теория, позволил накопить огромный фактический материал, который способствовал свершению революции в химии. Здесь главная заслуга принадлежит А. Лавуазье и — в его руках — кислороду, правильно понятому. Как писал Ф. Энгельс: «...Лавуазье смог открыть в полученном Пристли кислороде реальный антипод фантастического флогистона и тем самым ниспровергнуть всю флогистонную теорию. Но это отнюдь не означало устранения опытных результатов флогистики. Наоборот, они продолжали существовать; только их формулировка была перевернута, переведена с языка флогистонной теории на современный химический язык, и постольку они сохранили свое значение»<sup>1</sup>.

Путь А. Лавуазье к кислороду был гораздо более четким и определенным, чем у его современников. Правда, так же как и они, французский ученый поначалу апеллировал к флогистонной теории, но, чем больше накапливал он новых фактов, тем решительнее склонялся к ее отрицанию. Еще 1 ноября 1772 г. он закончил описание своих опытов по сжиганию различных веществ в воздухе. Масса всех тел, в том числе и металлов, делал вывод А. Лавуазье, увеличивается при горении и прокаливании.

Поскольку для всех этих процессов необходимо большое количество воздуха, А. Лавуазье сделал и другой вывод. Воздух является смесью газов с различными свойствами. Определенная часть его поддерживает горение и связывается с горящим веществом. Сначала А. Лавуазье предполагал, что этот вид воздуха подобен связанному воздуху Дж. Блэка, но вскоре убедился в своей ошибке. В феврале 1774 г. французский ученый обнаружил, что воздух, взаимодействующий с веществом при горении, оказывается наиболее пригодным для дыхания. Тем самым А. Лавуазье лицом к лицу столкнулся с будущим кислородом, но, рассчитывая провести дополнительные опыты, не решился заявить об открытии нового газа.

В октябре 1774 г. Дж. Пристли сообщил А. Лавуазье о своем открытии, и эта информация показала французскому химику истинную цену его собственного наблюдения. Он тут же начал эксперименты с красным оксидом ртути — наиболее подходящим «генератором» кислорода. В апреле 1775 г. А. Лавуазье сделал в Академии наук доклад: «Мемуар о природе вещества, соединяющегося с металлами при прокаливании и увеличивающего их вес». Это и было сообщение об открытии кислорода. «Этот воздух, — говорил Лавуазье, — был открыт почти в одно время Пристли, Шееле и мною. Я дал ему сначала название в высшей степени легко вдыхаемого, или весьма удобовдыхаемого, но затем заменил названием «жизненный или животельный воздух».

<sup>1</sup> Маркс К. и Энгельс Ф. Соч., т. 20, с. 372.

Уже одно это показывает, насколько дальше продвинулся А. Лавуазье в понимании природы кислорода, чем его современники. Жизненный воздух становится теперь предметом всесторонних исследований. Ученый, далее, приходит к выводу, что наиболее удобовыдыхаемый воздух является кислотообразующим началом, важнейшей составной частью всех кислот. Позднее эта точка зрения оказалась неправильной (когда на примере галогеноводородных кислот были описаны бескислородные кислоты), но тогда в 1779 г. А. Лавуазье счел возможным отразить это качество нового газа в его названии «кислород» или «оксиген»: от греческих слов, обозначающих «рождаю кислоту».



А. Лавуазье

Заключительным аккордом становления кислородной теории стало выяснение состава воды. В 1781 г. Г. Кавендиш наблюдал, что при сжигании горючего воздуха он почти целиком вместе с дефлогистированным воздухом превращается в чистую воду. Однако свои результаты английский ученый опубликовал только в 1784 г. Зная об этих опытах Г. Кавендиша и повторив их, А. Лавуазье пришел к выводу, что вода не есть простое вещество, а состоит из горючего воздуха и живительного воздуха. Этот вывод относится к 1783 г., поэтому А. Лавуазье и считают первым, кто установил состав воды. Однако в действительности первым был Г. Кавендиш. Выяснение состава воды позволило правильно понять природу водорода.

История открытия кислорода показательна в том хотя бы смысле, что процесс открытия нового химического элемента здесь не является одноактным событием. Понадобилось несколько последовательных шагов, чтобы от эмпирического наблюдения кислорода дойти до правильного понимания его природы как газообразного химического элемента. Кроме того, для кислорода (но также и для других элементарных газов) характерно то обстоятельство, что подлинное открытие его не было делом рук лишь одного человека. Вот как говорил Ф. Энгельс: «Пристли и Шееле описали кислород, но они не знали, что оказалось у них в руках... И если даже Лавуазье и не дал описания кислорода, как он утверждал впоследствии, одновременно с другими и независимо от них, то все же по существу дела открыл кислород он, а не те двое, которые только описали его, даже не догадываясь о том, что именно они описывали»<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Маркс К. и Энгельс Ф. Соч., т. 24, с. 19—20.



## ЭЛЕМЕНТЫ, ОБНАРУЖЕННЫЕ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ



В этой главе речь пойдет о тех элементах, открытия которых явились результатом химического анализа природных объектов, главным образом различных минералов. Химия все более и более оформлялась как наука, и росла ее активность в познании прежде всего неорганической природы. Открытием кобальта начинается эта глава и открытием ванадия завершается. Охватываемый ею временной интервал составляет почти 100 лет (с 1735 по 1830 г.). За этот период было обнаружено более 30 химических элементов, что явилось достижением химико-аналитического метода. Разумеется, этот метод сыграл важнейшую роль в открытии и некоторых других элементов, например в открытии редкоземельных элементов, но в силу особенностей их истории они будут рассмотрены в отдельной главе.

### КОБАЛЬТ

Историю открытия кобальта лучше всего начать с истории происхождения названия этого элемента. Своим названием он обязан минералу, который находили с древних пор в Саксонии и называли кобольдом. Так рудокопы именовали злого духа, который якобы обитал в этом минерале. Поверье произошло от того, что все попытки выделить серебро из этого камня (а он очень походил на серебряную руду) оканчивались неудачей.

Синие кобальтовые стекла, эмали и краски были известны еще за 5000 лет до н. э. в Древнем Египте. Так, в гробнице Тутанхамона нашли много осколков синего стекла. Неизвестно, было ли приготовление синих стекол и красок на основе кобальтовых соединений сознательным или случайным. Во всяком случае, рецепт их получения долго был неизвестен. Первое упоминание о приготовлении синих красок относится к 1679 г.

Первооткрывателем кобальта стал шведский химик Г. Брандт. Датой открытия считается 1735 г. В своей «Диссертации по полуметаллам» он говорил об открытом им новом полуметалле — кобольде.

Под полуметаллами Г. Брандт имел в виду вещества, которые многими своими качествами похожи на известные метал-

лы, но не поддаются ковке. Он описал шесть полуметаллов: ртуть, висмут, цинк, сурьму, кобальт, мышьяк. Так как большинство висмутовых руд содержат кобальт, Г. Брандт в своей диссертации предложил несколько способов для того, чтобы различать кобальт и висмут.

В 1744 г. Г. Брандт нашел новый минерал, содержащий кобальт, железо и серу. Этим минералом оказался сульфид кобальта  $\text{Co}_3\text{S}_4$ .

Впоследствии Г. Брандт провел детальное изучение кобальта. В конце XVIII — начале XIX в. изучением свойств кобальта и его соединений занимались Т. Бергман, Л. Тенар, Л. Пруст и И. Берцелиус. Это помогло более подробно изучить элемент. В открытие кобальта долго не верили многие химики. В 1776 г. венгерский химик П. Падакс заявил, что кобальт есть соединение железа и мышьяка, но добавил, что открытый к тому времени никель является элементом. И только к концу XVIII в. благодаря работам многих ученых было подтверждено открытие Г. Брандта.

Кобальт, как и никель, часто присутствует, а иногда и в больших количествах, в метеоритах. В 1819 г. немецкий химик Ф. Штроемейер сообщил об открытии им кобальта в метеорите, а чуть позже С. Теннант в этом же метеорите обнаружил никель.

## НИКЕЛЬ

Сосед кобальта по периодической системе — никель имеет довольно много с ним общего. Прежде всего этот элемент тоже «дьявольский». Название «никель» происходит от немецкого *купферникель* — «медный дьявол», по названию минерала, описанного в 1694 г. шведским минералогом У. Иерне и ошибочно принятого им за медную руду. Все попытки выплавить из этого минерала медь привели к неудаче. И металлурги решили, что это происки Ника — злого духа гор.

Вообще говоря, человечество было знакомо с никелем давно. Еще в III в. до н. э. древние китайцы выплавляли сплав, состоящий из меди, никеля и цинка. В древнем среднеазиатском государстве Бактрии из этого сплава готовили монеты, одна из них сейчас хранится в Британском музее в Лондоне.

Заблуждения относительно состава купферникеля продолжались даже после того, как этот минерал был описан. В 1726 г. немецкий аптекарь И. Линк исследовал его и установил, что при растворении в азотной кислоте он дает зеленую окраску, а потому скорее всего является кобальтовой рудой с примесью меди. Когда шведские горняки нашли красноватый минерал, который, будучи добавлен к стеклу, не давал синей окраски, они называли его «кобольд, потерявший душу». Это также был один из никелевых минералов.

Так обстояли дела до 1751 г. В тот год исследованием минерала, найденного на кобальтовом руднике, занялся шведский минералог и химик А. Кронштедт. В одном из опытов он опустил кусочек железа в кислый раствор этой руды. При наличии в растворе меди она должна была выделиться на железе в свободном состоянии. К его великому удивлению, этого не произошло. Раствор меди не содержал. Это шло вразрез с тогдашними представлениями об исследуемой руде. Тогда А. Кронштедт занялся тщательным изучением зеленых кристаллов, которые были вкраплены в руду. В результате длинной серии экспериментов он выделил из купферникеля металл, на медь совершенно не похожий. А. Кронштедт описал этот металл как твердый и хрупкий, слабо притягиваемый магнитом, при нагревании переходящий в черный порошок, при растворении дающий великолепную зеленую окраску. Металл содержится в купферникеле, заявлял А. Кронштедт, поэтому можно сохранить для него то же имя, а кратко называть его никель. Сейчас известно, что купферникель — это арсенид никеля.

Многие химики в Европе признали открытие нового элемента. Но кое-кто полагал, что никель — смесь кобальта, железа, мышьяка и меди. Конец сомнениям положил в 1775 г. Т. Бергман, который показал, что названная выше смесь элементов, в каких пропорциях они бы ни присутствовали, не может воспроизвести свойств никеля.

## МАРГАНЕЦ

Соединения марганца, в частности его оксид — пиролюзит ( $MnO_2$ ), были известны и применялись с древних времен в стекольном и гончарном производствах. В 1540 г. итальянский металлург В. Бирингуччио писал, что пиролюзит бывает коричневого цвета, не плавится и окрашивает стекло и керамику в фиолетовый цвет. Было замечено и еще одно удивительное свойство пиролюзита — устранять мутность желтых и зеленых стекол.

Первым, кому, по всей вероятности, удалось получить немного металлического марганца, был австрийский ученый И. Кайм. В 1770 г. он нагревал смесь, состоящую из одной части пиролюзита и двух частей черного плавня (т. е. смесь угля с  $K_2CO_3$  — авт.), И. Кайм получил кристаллы хрупкого голубовато-белого металла. Видимо, это был загрязненный марганец, однако ученый заключил лишь, что полученный им металл не содержит железа, и не довел до конца свое исследование.

Дальнейшая судьба марганца связана с именем Т. Бергмана, который к этому времени уже подтвердил открытие никеля. Он дал следующую характеристику пиролюзита: минерал, называемый черной магнезией, является новой землей. Ее нельзя

смешивать ни с обожженной известью, ни с белой магнезией (т. е. с оксидом магния.— Авт.). Однако, в отличие от И. Кайма, Т. Бергман не сумел, хотя и пытался, выделить металл из пиролюзита.

Третьим, кто поставил целью выделение нового элемента из этого минерала, был К. Шееле. В 1774 г. он представил в Стокгольмскую академию доклад под названием «Относительно марганца и его свойств», подводивший итог его трехлетних исследований пиролюзита. В этой исключительно богатой по содержанию работе он объявил о существовании двух металлов (бария и марганца), а также дал описание двух газообразных элементов (будущих хлора и кислорода). К. Шееле установил, что оксид марганца отличается от всех известных к тому времени земель.

В истории марганца интересны две даты: 16 мая и 27 июня 1774 г. Сначала К. Шееле послал своему другу и соотечественнику И. Гану образец очищенного пиролюзита с просьбой попытаться разложить минерал. В угольный тигель И. Ган поместил смесь порошка пиролюзита с маслом и раздробленным углем и сильно прокаливал содержимое тигля в течение часа. На дне тигля он обнаружил королек металла, который весил примерно в три раза меньше образца исходного пиролюзита. 27 июня, получив от И. Гана образец нового металла, К. Шееле написал своему коллеге, что считает королек, полученный из пиролюзита, новым полуметаллом, отличным от других полуметаллов и похожим на железо. Термин «полуметалл» еще некоторое время сохранялся среди понятий химии и металлургии. Таким образом, И. Гану фактически принадлежит заслуга в выделении металлического марганца. Он как бы поставил точку в истории открытия этого элемента. Правда, полученный им марганец содержал много углерода (чистый металл был получен позднее).

Независимо от И. Гана и К. Шееле, не зная их работ, в 1785 г. металлический марганец получил немецкий химик И. Илземан: он нагревал смесь пиролюзита с плавиковым шпатом, известью и угольным порошком. Полученный продукт был сильно прокален. Но в данном случае марганец получался еще более нечистым. Первоначально металлу было дано латинское название *манганезиум* от старинного названия пиролюзита (*Lapis manganensis*). Когда в 1808 г. был получен «магний» (*мангезиум*), то, чтобы избежать путаницы имен, латинское название марганца было изменено на *манганум*.

## БАРИЙ

Барий, так же как и его аналоги по второй группе периодической системы, не встречается в природе в свободном виде. Для него характерно преобладание сульфатных и карбонат-

ных минералов; причем среди них есть минерал, который еще в начале XVII в., точнее в 1602 г., привлек к себе внимание алхимиков.

В том году В. Касциорало, сапожник из Болоньи, заметил, что тяжелый шпат (сульфат бария), будучи нагретым с углем и олифой и охлажденным затем до комнатной температуры, начинает светиться красноватым светом. Камень называли болонский фосфор, болонский камень, солнечный камень и т. д. Это был сульфид бария  $BaS$ . Необычному свечению сразу появилась масса объяснений. Так, французский химик Н. Лемери в своем «Курсе химии» писал, что способность светиться в темноте болонскому камню придает сера. Этим же свойством обладал и другой минерал — фосфор Болдуина (представлявший собой безводный нитрат кальция).

Долгое время, до 1774 г., тяжелый шпат путали с известняком, считая эти минералы за две разновидности одного и того же соединения. В 1774 г. К. Шееле во время своего исследования пиролюзита вместе с И. Ганом открыл новое соединение, которое давало белый осадок с серной кислотой. К. Шееле установил, что тяжелый шпат содержит неизвестную до тех пор землю, которой дали название «баритовая».

К последней четверти XVIII в. оксид бария уже был известен достаточно хорошо; высказывались предположения, что он содержит неизвестный металл. Эта точка зрения находит подтверждение в «Учебнике химии» А. Лавуазье, выпущенном в 1789 г. В «Таблице простых тел» барит относится к числу простых тел. Однако получить новый металл удалось лишь в 1808 г. Г. Дэви по методу, которым он воспользовался при получении кальция (см. главу V).

Свое название барий получил от греческого слова *барос* — «тяжелый», так как его минералы и оксид были впервые охарактеризованы как имеющие большую массу.

## МОЛИБДЕН

История открытия этого элемента отнюдь не богата событиями, даже довольно тривиальна. Лишь один штрих заставляет нассторожиться: малораспространенный элемент был открыт хронологически очень рано, в 1778 г., когда химико-аналитический метод только вступал в пору зрелости. Конечно, первоначально молибден был выделен в форме оксида. Само название «молибден» появилось гораздо раньше, чем был обнаружен новый металл. Оно происходит от греческих наименований минерала свинцового блеска (*молибдена*) и свинца (*молибдос*). Они были похожи друг на друга. Но сильно их напоминал по внешнему виду и еще один минерал, который позднее стал известен как молибденовый блеск (сульфид молибдена).

В 1754 г. шведский минералог А. Кронштедт установил различие между этими минералами, признав за молибденовым блеском определенную самобытность. Но требовались доказательства. По счастливому стечению обстоятельств, исследование молибденового блеска попало в руки К. Шееле. Свой анализ молибденита (другое название молибденовой руды) К. Шееле осуществил в начале 1778 г. Обработка молибденита крепкой азотной кислотой привела к образованию объемистой белой массы, которую К. Шееле охарактеризовал как особую белую землю. В то же время на графит азотная кислота не действовала. Тем самым оказывалась налицо разница между графитом и молибденитом. К. Шееле назвал белую землю молибденовой кислотой, поскольку она обнаруживала кислые свойства. Прокалив ее, шведский химик получил оксид молибдена — оксид нового металла. Так считал сам К. Шееле, и его мнение разделял его соотечественник Т. Бергман.

Важным представлялось теперь получение металла из молибденовой земли. К. Шееле даже наметил путь — прокаливание этой земли с углем. Но по ряду причин не осуществил намеченного, а попросил провести реакцию своего друга П. Гильема. Просьба была выполнена в 1790 г. Однако молибден, полученный П. Гильемом, был загрязнен углеродом и карбидом молибдена. Заслуга получения чистого молибдена (восстановление оксида водородом) принадлежит И. Берцелиусу (1817).

## ВОЛЬФРАМ

Вольфрам также принадлежит к числу элементов, мало распространенных на Земле, но тем не менее, хотя и в форме оксида, был обнаружен еще в последней четверти XVIII в. В какой-то мере это случайное событие, но, несомненно, открытию вольфрама способствовало становление методов аналитической химии.

Само название «вольфрам» имеет более раннее происхождение. В дословном переводе оно означает «волчья пена». Дело в том, что при выплавке из некоторых руд олова часть металла терялась безвозвратно. Средневековые горняки считали, что олово поглощается содержащимся в руде минералом, который «похищает олово, пожирая его, как волк овцу». Этот минерал и был назван вольфрамом или вольфрамитом. С течением времени он все больше привлекал внимание исследователей. В 1761 г. немецкий минералог И. Леманн проделал анализ вольфрамита, не обнаружив в нем каких-либо новых компонентов. Зато его соотечественник П. Вульф в 1779 г. утверждал, что в вольфрамите содержится «нечто». Был известен и другой странный минерал — тунгстен, или тяжелый камень (его нашел в 1751 г. А. Кронштедт). Именно на него обратил в 1781 г. пристальное внимание К. Шееле, который подейство-

вал на тунгстен (вольфрамат кальция) азотной кислотой, получив в итоге какое-то белое вещество. Оно было похоже на молибденовую кислоту. Прекрасный аналитик К. Шееле сумел показать различие обеих кислот. В силу этих обстоятельств названный ученый и признается автором открытия вольфрама.

Но в то же самое время был близок к открытию соотечественник К. Шееле — Т. Бергман. По его мнению, тунгстен вследствие своей большой плотности, мог содержать баритовую землю. Исследуя минерал, ученый обнаружил в нем кое-что другое — белое вещество, которое он назвал тунгстеновой кислотой. Но далее Т. Бергман пошел по ложному пути, полагая, что и тунгстеновая, и молибденовая кислоты являются производными мышьяка. Проверять это предположение он не стал. В 1783 г. два испанских химика — братья Ф. и Х. д'Эльюар выделили из вольфрамита белую кислоту, оказавшуюся аналогичной тунгстеновой. Им же удалось получить элемент в металлическом состоянии, что сумели сделать также Т. Бергман и К. Шееле.

## ТЕЛЛУР

Во второй половине XVIII в. в Австрии, а точнее, в той ее части, которая называлась Семигорьем, была открыта странная голубовато-белая руда. Странная потому, что мнения о ее составе расходились. Главным образом спорили о том, содержит ли она золото или нет. Ее названия также были необычными: парадоксальное золото, белое золото и, наконец, проблематичное золото. Кое-кто, правда, полагал, что никакой проблемы не существует, а скорее всего, руда содержит сурьму или висмут или оба элемента вместе. Горный инженер И. Мюллер (впоследствии ставший бароном фон Рейхенштейн) в 1782 г. подверг руду тщательному химическому анализу и выделил из нее металлические корольки, которые, как ему показалось, сильно напоминали сурьму. Но уже в следующем году И. Мюллер решил, что сходство сходством, а, видимо, он имеет дело с новым, ранее неизвестным металлом.

Не полагаясь целиком лишь на свое мнение, исследователь обратился за консультацией к Т. Бергману. Но образец руды, посланный ему, оказался слишком маленьким, чтобы ученый сумел сделать определенные выводы. Удалось доказать лишь одно, что металл И. Мюллера не является сурьмой. Тем, собственно, дело и закончилось. В течение пятнадцати лет никто фактически и не вспоминал об открытии горного инженера из Австрии. Теллуру еще предстояло родиться окончательно.

Его второму рождению способствовал немецкий химик М. Клапрот. На заседании Берлинской Академии наук 25 января 1798 г. он прочел свою статью о золотоносной руде из Семигорья. М. Клапрот повторил то, что в свое время сделал

И. Мюллер. Но если последний все же оставался во власти сомнений, то для М. Клапрота их не существовало. Он дал новому элементу название «теллур» (от латинского слова *теллус*, означающего «Земля»). Хотя Клапрот получил образец руды от И. Мюллера, он отнюдь не желал разделить славу первооткрывателя теллура с И. Мюллером; но, с нашей точки зрения, роль немецкого химика в открытии отнюдь не меньше. В всяком случае, он определенно возродил к жизни забытый элемент.

И все же есть основания полагать, что к обнаружению теллура причастно третье лицо. Это был профессор химии и ботаники Пештского университета в Венгрии П. Китайбель. В 1789 г. он получил от одного из своих коллег минерал, предположительно молебденит, содержащий серебро. Из него П. Китайбель выделил новый элемент. Потом он нашел, что тот же самый элемент присутствует и в проблематичном золоте. Так, П. Китайбель независимо открыл теллур. Вероятно, он поступил неправильно, что сразу же не опубликовал результаты своих исследований, а лишь разослал описание работы некоторым своим коллегам, в частности венскому минералогу Ф. Эстнеру. Через Ф. Эстнера с данными П. Китайбея ознакомился М. Клапрот и отозвался о них положительно, но при этом не последовало подтверждения результатов П. Китайбея. И. Мюллер же обратился к М. Клапроту спустя несколько лет, и немецкий химик тогда сумел выбрать время, чтобы воспроизвести результаты своего корреспондента, которого считал единственным автором открытия и подчеркнул это в своем докладе.

Теллур долгое время считался металлом. В 1832 г. И. Берцелиус доказал его большое сходство с селеном и серой, и элемент был раз и навсегда зачислен в разряд неметаллов.

## СТРОНЦИИ

В 1787 г. близ деревни Стронциан в Шотландии в свинцовой шахте был обнаружен новый минерал — стронцианит. Некоторые минералоги относили его к одной из разновидностей флюорита ( $\text{CaF}_2$ ). Но большинство считали, что стронцианит — разновидность витерита (бариевого минерала  $\text{BaCO}_3$ ).

В 1790 г. шотландский врач А. Крауфорд тщательно исследовал минерал и пришел к выводу, что соль, полученная действием соляной кислоты на стронцианит, отличалась от хлорида бария. Она лучше растворялась в воде и имела другую форму кристаллов. А. Крауфорд заключил, что стронцианит содержит неизвестную ранее землю.

В конце 1791 г. исследованием стронцианита занялся шотландский химик Т. Хоп. Он четко установил разницу между витеритом и стронцианитом. Также Т. Хоп отметил, что стронциевая земля соединяется с водой активнее, чем негашеная из-



весть; в отличие от оксида бария она гораздо лучше растворяется в воде, а все соединения стронция окрашивают пламя в красный цвет. Т. Хоп доказал, что новая земля не может быть смесью кальциевой и бариевой земель. А. Лавуазье высказывал мысль о металлической природе, но это удалось доказать Г. Дэви в 1808 г.

История открытия стронция будет неполной, если не упомянуть еще об одном ученом, которому, несомненно, принадлежит большая заслуга в изучении стронцианита. Им был русский химик Т. Е. Ловиц, который независимо пришел к выводу, что стронцианит содержит неизвестный доселе элемент. Т. Е. Ловицу принадлежит первенство открытия стронция в тяжелом шпате. Метод получения металлического стронция, предложенный Г. Дэви, не мог дать достаточно чистого продукта. Лишь в 1924 г. П. Даннер (США) получил чистый стронций путем восстановления его оксида металлическим алюминием или магнием.

### ЦИРКОНИЯ

Оксид циркония имеет немало сходства с оксидом алюминия, глиноземом. Долгое время второй надежно маскировал присутствие первого. Никто не подозревал существования в циркониевых минералах (известных еще в средние века) неизвестного элемента. Так, цирконий, один из наиболее распространенных металлов на Земле (0,02%), оставался «невидимым» вплоть до конца XVIII столетия. Теперь основной источник циркония — минерал циркон, встречающийся в двух разновидностях: гиацинт и яргон. Гиацинт еще в древности был известен как драгоценный камень, переливавшийся разными цветовыми оттенками: от желто-коричневого до дымчато-зеленого.

Думали, что по своему составу гиацинт подобен другим драгоценным камням — рубину и топазу.

Анализ циркона производили не раз и всякий раз ошибались. В 1787 г. немецкий химик И. Виглеб обнаружил в цейлонском цирконе лишь кремнезем с небольшими добавками извести, магнезии и железа. Еще раньше такой искусный химик, как Т. Бергман, нашел, что гиацинт, привезенный с Цейлона, содержит 25% кремнезема, 40% оксида алюминия, 13% оксида железа и 20% извести. Будущий цирконий надежно спрятался у Т. Бергмана в оксиде алюминия.

Эту природную маскировку раскрыл в 1789 г. М. Клапрот. Он нагревал в серебряном тигле порошок циркона (тот же образец, что и у Т. Бергмана) со щелочью. Сплав растворялся в серной кислоте, и из раствора М. Клапрот выделил новую землю, названную им циркониевая. Вот данные анализа немецкого аналитика: 25% кремнезема, 0,5% оксида железа, 70% циркониевой земли. Как видите, ничего общего с анализом Т. Бергмана. В том же году результаты М. Клапрота подтвердил

А. Гитон де Морво. Причем он выделил цирконий из гиацанта, найденного во Франции.

Получить металлический цирконий оказалось непросто. В 1808 г. Г. Дэви тщетно пытался разложить циркониевую землю с помощью электрического тока. Лишь в 1824 г. И. Берцелиус получил загрязненный металл, нагревая сухую смесь калия и фторида калия и циркония в платиновом тигле. Свое имя элемент получил по названию минерала.

## УРАН

Трудно привести другой пример химического элемента, который столь долго был обделен вниманием, а затем «в один прекрасный день» удивил всех и заставил уважать себя настоящему. Таков уран, занимающий девяносто вторую клетку в таблице Д. И. Менделеева. Открытый в 1789 г., он длительное время мало интересовал химиков, даже атомная масса его была определена неверно. А на практике его использование ограничивалось лишь окраской стекол. Но в 1906 г. в восьмом издании «Основ химии» Д. И. Менделеев обратился с призывом к тем, кто ищет предметы для новых исследований, особенно тщательно заниматься урановыми соединениями. Потому, пояснял ученый, что с ураном связаны два важнейших события в науке, которые произошли в конце XIX столетия: открытие гелия и открытие явления радиоактивности. И наконец, случайно ли то, что на уране обрывается естественный ряд химических элементов,—уран оказывается верхней границей их системы?

Кто-то из ученых назвал девяносто второй элементом № 1 нашего столетия.

...А состоявшееся—уже скоро как двести лет назад—открытие урана не было окрашено в цвета необычности. То было открытие, каких совершалось немало в период становления методов аналитической химии. И имя автора открытия не вызывает никаких споров—немецкий химик М. Клапрот. Правда, затем—и мы скажем об этом—действительное выделение урана стали связывать с именем другого ученого.

Уже давно был известен минерал, называвшийся смоляной обманкой. Пока химический анализ делал первые свои шаги, считали, что обманка является рудой, содержащей железо и цинк. Более точных данных о ее составе не существовало.

Образец смоляной обманки попал в руки М. Клапрота. Кусочек минерала он растворил в азотной кислоте. К раствору добавил поташ. При этом выпал желтый осадок, растворимый в избытке поташа. Этот осадок состоял из красивых зеленовато-желтых кристалликов в виде шестигранных призмочек. Не сразу М. Клапрот пришел к выводу, что имеет дело с солью нового элемента. Получив оксид, ученый пытался выделить чистый

металл. И когда на дне тигля образовался блестящий черный порошок, немецкий химик решил, что цель достигнута. Но М. Клапрот заблуждался. В лучшем случае он держал в руках смесь оксида с небольшим количеством металла. В действительности химикам еще предстояло убедиться, насколько не просто добыть его в свободном виде.

Уверенный в удаче, М. Клапрот предложил название «уран» для открытого им элемента. «Ранее признавалось существование лишь семи планет, которые соответствовали семи металлам, — писал Клапрот, — поэтому по традиции следует назвать новый металл именем недавно открытой планеты»<sup>1</sup>. Такой планетой был Уран, открытый в 1781 г. астрономом В. Гершелем. С этого времени появилась мода давать вновь открытым химическим элементам имена в честь разных космических тел. Уран уже был включен в списки простых тел, уже учебники химии уделяли ему место на своих страницах, но его металлическое состояние, вопреки мнению М. Клапрота, оставалось недоступным. И кое-кто из ученых сомневался в правоте немецкого химика. Через шесть лет после смерти М. Клапрота (1817) ученик И. Берцелиуса — И. Арфведсон (возможно, по совету своего учителя) решил устранить существовавшие сомнения. Взяв темно-зеленый оксид урана, он пытался восстановить его водородом. И. Арфведсон думал, что исходный продукт является низшим оксидом (теперь известно, что шведский ученый имел дело с  $U_3O_8$ ). В ходе реакции получился коричневый порошок  $UO_2$ . И. Арфведсон же думал, что ему удалось выделить металлический уран.

Лишь в 1841 г. успеха добился французский химик Э. Пелиго, который применил новый способ восстановления. Он нагревал безводный хлорид урана, смешанный с металлическим калием в закрытом платиновом тигле. В итоге получился черный металлический порошок. Его свойства заметно отличались от тех, которые обычно приписывал М. Клапрот металлическому урану. Поэтому некоторые историки науки связывают действительно открытие урана с именем Э. Пелиго.

В сплавленном виде компактный металл приготовил французский химик А. Муассан. Он воспользовался изобретенной им электрической печью, дававшей очень высокую температуру. Первый слиток урана ученый выплавил в мае 1896 г. и передал его А. Беккерелю. Именно благодаря подаренному образцу А. Беккерель установил, что радиоактивность есть свойство, присущее элементу урану. Этим уран впервые привлек к себе всеобщее внимание.

В свое время уран доставил немало хлопот Д. И. Менделееву, когда ученый разрабатывал периодическую систему. Атомная масса урана считалась равной 120, и потому элемент мог

<sup>1</sup> Цит. по кн.: Фигуровский Н. А. Открытие элементов и происхождение их названий. М., 1970, с. 132—133.

быть помещенным в третью группу как тяжелый аналог алюминия. Но подобное размещение ни в коей мере не соответствовало свойствам урана. Тогда Д. И. Менделеев предположил, что атомный вес определен неверно, и предложил увеличить его значение в 2 раза. Новое место урана оказалось в шестой группе, ниже вольфрама. И тем самым уран стал последним элементом периодической системы.

## ТИТАН

Химия отнюдь не была профессией английского пастора В. Грегора. Но иногда ему приходилось заниматься химическими операциями, потому что его светским увлечением была минералогия. Время от времени В. Грегор исследовал состав различных минералов и достиг в этом таких успехов, что впоследствии И. Берцелиус относился к нему как к видному минералогу.

Однажды В. Грегор заинтересовался составом черного песка, залежи которого он обнаружил в долине Менакин, расположенной на территории его церковного прихода. Черный песок, чрезвычайно похожий по внешнему виду на порох, смешанный с песком другого сорта, грязно-белого цвета,— вот природный объект, заинтересовавший В. Грегора. Отделив черные песчинки, он провел их химический анализ; насколько тщательным было это исследование, вы сами убедитесь, взглянув на числа, характеризующие содержание отдельных компонентов.

По В. Грегору,  $40\frac{9}{16}\%$  (особенно трогают эти  $\frac{9}{16}$ !) выпадает на долю оксидов железа;  $3\frac{1}{2}\%$  — содержание кремнезема,  $45\%$  принадлежат веществу, описываемому В. Грегором как красновато-коричневая известь. И  $4\frac{15}{16}\%$  составляют потери при анализе. В этом реестре обращает на себя внимание красновато-коричневая известь. Она растворялась в серной кислоте, образуя желтый раствор. При действии цинка, олова или железа раствор становился пурпуровым. В. Грегор написал специальную статью с изложением результатов анализа. Со свойственной ему скромностью он считал, что его исследование не является законченным. Он лишь излагал отдельные факты, объяснить которые — удел более просвещенных ученых.

Его друг — минералог Д. Хавкинс убедил В. Грегора, что черный песок представляет собой новый, неизвестный ранее минерал. Это мнение человека, не хуже В. Грегора разбиравшегося в минералогии, позволило последнему предположить, что черный песок содержит новое металлическое вещество. В. Грегор предложил назвать его менакином, в честь того места, где был найден песок, а сам песок менакитом (или менакитом). Теперь этот черный песок именуется минералом ильменитом и имеет формулу  $\text{FeTiO}_3$ . Все это свидетельствует о том, что элемент титан был открыт в 1791 г. В. Грегором.

Но многие историки науки выдвигают в качестве первооткрывателя элемента М. Клапрота, хотя достоинства работы В. Грегора несомненны. Но уж слишком нечестолюбивым оказался английский пастор в отстаивании своего приоритета. М. Клапрот шел другим путем. Сообщение В. Грегора он, безусловно, читал, но оценил его суть не сразу. В 1795 г. ему удалось выделить оксид нового элемента из образца минерала, привезенного из Венгрии. Теперь этот минерал известен как рутил ( $TiO_2$ ). Оксид, выделенный М. Клапротом, оказался чрезвычайно похожим на грегоровскую менакиновую землю. Вскоре М. Клапрот четко установил, что он открыл тот же самый элемент, что и В. Грегор.

Немецкий химик назвал этот элемент титаном (в честь мифологических титанов, сыновей Земли). В виде чистого металла титан удалось получить только в 1910 г.

## ХРОМ

Своеобразной родиной хрома оказалась Сибирь; там в XVIII в. был найден минерал крокоит, который в то время называли красной свинцовой рудой. Гораздо раньше были известны некоторые другие хромовые руды. И это не столь удивительно, ибо хром принадлежит к числу элементов, распространенных в природе (0,02% от всей земной коры). Но выделить его хотя бы в виде оксида не такая уж простая задача, и до поры до времени химикам она была не под силу. Соединения хрома окрашены в различные цвета. Но даже этот факт не обострил внимания исследователей к хромовым минералам.

Исключение составил крокоит. Впервые анализ его сделал в 1766 г. немецкий химик И. Леман, в то время проживавший в Петербурге. Растворяя образец минерала в соляной кислоте, И. Леман наблюдал прекрасный изумрудно-зеленый цвет раствора. Но вывод был таков: в крокоите содержится свинец, загрязненный примесями. Эти примеси не могли быть чем-либо иным, нежели хромом. Ведь крокоит — это хромат свинца  $PbCrO_4$ . И. Леману не суждено было установить состав минерала.

Вторично с крокоитом столкнулся в 1770 г. петербургский академик П. С. Паллас, описавший его месторождения на Урале (Березовском руднике).

«Эта свинцовая руда, — писал Паллас, — бывает разного цвета, но чаще имеет цвет киновари. Кристаллы этого тяжелого минерала, имеющие форму неправильных пирамид, вкраплены в кварц, словно маленькие рубины...»

П. С. Паллас был путешественником, географом, минералогом — только не химиком. Но именно благодаря ему минерал крокоит стал доступным для исследований в лабораториях

Западной Европы. Так он попал в лабораторию одного из крупнейших химиков-аналитиков того времени Л. Воклена.

С тех пор, как И. Леман изучал крокоит, прошло три десятилетия. За это время ученые не раз пытались выяснить его состав, но не обнаруживали в нем новых элементов. Сведения были самые разноречивые. Например, один аналитик даже сообщил, что свинцовая руда содержит молибденовую кислоту, никель, кобальт, железо и медь. Но и Л. Воклен в своих первых опытах не избежал ошибки, найдя в крокоите диоксид свинца, железо и глинозем.

В 1797 г. французский химик решил провести исследование крокоита более тщательно. Он продвигался шаг за шагом, убеждаясь, что минерал не содержит ни мышьяка, ни молибденовой кислоты и трех или четырех известных металлов, ни железа и глинозема. Шаг за шагом опровергал Л. Воклен результаты всех предыдущих анализов. И заключил в итоге: крокоит содержит новый металл, свойства которого отличаются от свойств других металлов.

Л. Воклен кипятил мелко размельченный минерал с карбонатом калия. Желтый раствор, оставшийся после отделения карбоната свинца, содержал, по мнению ученого, калиевую соль неизвестной кислоты. Чуть ли не во все цвета радуги окрашивался этот раствор при добавлении в него различных реактивов: ртутные соли давали красный осадок; соли свинца — желтый; хлорид олова вызывал появление зеленой окраски. Все эти манипуляции убеждали Л. Воклена в том, что он действительно имеет дело с новым элементом. Выделить его теперь в форме оксида оказалось сравнительно простой задачей.

Спустя много лет Д. И. Менделеев писал в «Основах химии», что уральская красная хромовая руда, или хромово-свинцовая соль, оказалась для Л. Воклена источником для открытия хрома, которому он дал название, происходящее от греческого слова, означающего «крашу» (по причине ярких цветов, свойственных соединениям этого элемента). Справедливости ради, нужно сказать, что название хром для нового металла предложили соотечественники Л. Воклена — А. Фуркруа и Р. Аюи. Независимо от Л. Воклена и почти одновременно с ним существование нового металла в крокоите доказал М. Клапрот, но не сделал этого с той же очевидностью, как его французский коллега.

Металлический хром долго не удавалось получить. Пытался это сделать и сам Л. Воклен, но, скорее всего, он приготовил карбид хрома.

### БЕРИЛЛИЙ

Видный советский геохимик академик А. Е. Ферсман назвал однажды этот металлический элемент одним из самых замечательных элементов огромного теоретического и практического

значения. Но какое бы из качеств бериллия мы ни взяли, оно не будет чем-то из ряда вон выходящим. Бериллий среди других металлов — типичный середняк. Замечательное же состоит в удивительно удачном, словно нарочно придуманном природой, сочетании различных качеств. На примере бериллия отчетливо видно, как история химического элемента зависит от его специфических свойств. По своему химическому поведению бериллий больше похож на алюминий — своего соседа по диагонали в таблице Менделеева, чем на магний — непосредственно аналога по группе. Вот почему алюминий столь долго маскировал присутствие бериллия (так же, как и циркония) в природных минералах.

Из-за четко выраженной амфотерности элемента много лет не удавалось приготовить различные соединения бериллия в достаточно чистом виде. Отсюда следовали разноречивые результаты определения многих свойств элемента, особенно его валентности и атомной массы. Тем самым длительное время не могли окончательно решить вопрос о месте бериллия в периодической системе. Только после того, как было твердо доказано, что его валентность равна двум, формула оксида есть  $\text{BeO}$ , а атомная масса составляет 9,01, бериллий раз и навсегда занял самую верхнюю клетку во второй группе менделеевской таблицы. Важную роль здесь сыграли работы русского ученого И. В. Авдеева.

История бериллиевых минералов начинается с очень отдаленных времен. В глубокой древности были известны драгоценные камни — бериллы и изумруды.

Одним из первых занялся изучением бериллов в 1779 г. профессор химии в Берлинской Академии наук Ф. Ахард (до тех пор он прославился лишь разработкой промышленного получения сахара из сахарной свеклы). Шесть анализов провел немецкий химик. Если пересчитать его результаты на современный лад, то они покажут, что в бериллах содержалось: 21,7% кремнезема (оксида кремния), 60,05% глинозема (оксида алюминия), 5,02% оксида железа, 8,3% известковой земли (оксида кальция). В сумме получалось 95,07% (пяти процентов до ста не хватало!), но Ф. Ахард не сделал отсюда никаких выводов.

Похожую «арифметику» получил в 1785 г. соотечественник Ф. Ахарда — И. Биндхейм, в данном случае сумма составных частей равнялась уже 101%. Итак, ничего особенного в бериллах не наблюдалось.

В 1797 г. М. Клапрот, который к тому времени уже успел открыть уран, титан и цирконий и зарекомендовать себя как крупнейший химик-аналитик, получил от русского дипломата и писателя Д. Голицына образцы перуанских изумрудов и их исследовал. Но и М. Клапрот «не добрал» до 100% (66,25% кремнезема, 31,25% глинозема, 0,5% оксида железа, итого 98%). Куда исчезли 2%, ученый не знал и объяснить не пытался.

И записать в свой послужной список открытие еще одного, четвертого по счету элемента ему не довелось.

Тем временем во Франции работал другой аналитик, искусный в своем деле ничуть не менее М. Клапрота, Л. Воклен. Начиная с 1793 г. он постоянно изучал бериллы и изумруды. Но и Л. Воклен, кроме уже привычных компонентов — кремнезема, глинозема, извести, оксида железа, ничего другого не обнаружил. Позднее Л. Воклен вспоминал, насколько было трудно осознать существование нового вещества, в особенности когда оно обладало некоторыми свойствами, сходными со свойствами уже известных веществ. Здесь ученый подразумевал близкое химическое сходство оксидов алюминия и будущего бериллия.

Опережая события, назовем Л. Воклена действительным автором открытия бериллия. Логика открытия оказалась не очень то простой, и она, несомненно, делает честь Л. Воклену. Он рассуждал так: берилл и изумруд весьма похожи и по составу, и по форме своих кристаллов. То есть кристаллическая форма совсем одна и та же, а состав? Предшественники Л. Воклена находили в обоих минералах одинаковые составные части (глинозем, кремнезем, известь), только пропорции их колебались.

После первых неудачных экспериментов Л. Воклен решил четко разобраться в том, почему же так скачет содержание составных частей. Быть может, содержится еще «нечто», которое либо теряется в ходе реакций, либо, образно говоря, прячется за спину одного из компонентов (например, глинозема).

Было у Л. Воклена определенное психологическое преимущество. Он в 1797 г. открыл хром, придающий зеленоватую окраску изумруду и отсутствующий в берилле. Следовательно, отличие берилла и изумруда налицо. Но ведь они могли отличаться не только содержанием хрома. Днем рождения бериллия следует считать 14 февраля 1798 г., когда Л. Воклен в Парижской Академии наук произнес доклад «Об аквамарине, или берилле, и открытии новой земли в этом минерале». Он рассказал, как провел пять последовательных анализов и как от анализа к анализу крепло его убеждение в существовании новой земли. Сначала данные были такие:

Берилл: 69 частей кремнезема, 21 часть глинозема, 8—9 частей извести и  $1\frac{1}{2}$  части оксида железа.

Изумруд: 64 части кремнезема, 29 частей глинозема, 2 части извести, 3—4 части оксида хрома и 1—2 части воды.

Была ли то интуиция или что-то другое, но Л. Воклен заподозрил, что в обоих случаях в глиноземе содержится какая-то примесь. Она очень похожа на глинозем, поэтому ее никак не удавалось обнаружить ранее. Л. Воклену помогло его великодушное чутье аналитика. Ученый обнаружил, что примесь (новая земля) не образует квасцов, подобно глинозему. Потом он нашел и другие отличия. Но признаков сходства все же бы-



ло больше, и именно благодаря им бериллий так долго как бы прятался за алюминий.

Если бериллиевая земля не глинозем (считал Л. Воклен), то она не является ни одной из известных земель, потому что она отличается от них еще больше, чем сам глинозем.

За сладкий вкус его солей Л. Воклен предложил назвать новый элемент глюцином (символ Gl) от греческого слова, означающего «сладкий». Название же «бериллий», которое и закрепилось, было предложено М. Клапротом, справедливо заметившим, что сладкий вкус имеют некоторые соединения других элементов.

В качестве любопытного исторического момента отметим, что Л. Воклен анализировал алтайские бериллы, которые ему подарил французский минералог и путешественник Э. Патрен.

Открытие Л. Воклена с полной достоверностью подтвердил немецкий химик, профессор химии в Геттингене И. Гмелин. Он анализировал сибирские бериллы из Нерчинска и пришел к тем же выводам, что и Л. Воклен. В виде металла бериллий впервые получили в Германии Ф. Вёлер и Е. Бюсси, действуя на хлорид бериллия металлическим калием. Это случилось в 1828 г., тридцать лет спустя после официальной даты открытия бериллия.

## НИОБИЙ И ТАНТАЛ

Ранние судьбы этих элементов оказались настолько переплетенными, что истории их открытий едва ли целесообразно рассматривать каждую по отдельности. Фактически здесь одна история. Она начинается 26 ноября 1801 г., когда английский химик Ч. Хэтчет выступил на заседании Британского королевского общества с сообщением об открытии нового элемента. У ученых аудиторий такого рода сообщения уже давно перестали вызывать сенсации. Доклад Ч. Хэтчета, озаглавленный «Анализ минерала из Северной Америки, содержащего металл, до сих пор неизвестный», был заслушан спокойно. Правда, образец минерала попал к Ч. Хэтчету не непосредственно с берегов Нового Света, а из гораздо более близких краев — из хранилища Британского музея. В каталоге музея минерал был описан как «черная руда, присланная в музей господином Уинтропом из Массачусетса».

Сначала Ч. Хэтчет предположил, что объект изучения является разновидностью сибирской хромовой руды, и ставил перед собой задачу выделить хромовую кислоту. Но все оказалось совсем не так. Теперь известно, что минерал из Массачусетса содержит целый набор металлов и выделить из него новый элемент было нелегким делом. Хрома в минерале не содержалось. Ч. Хэтчет сделал вывод: то, что ему удалось выделить, не является хромовой кислотой. Это оксид неизвестного металла. Отдавая должное месту нахождения минерала, англий-

ский химик назвал его колумбитом (в честь Колумба и Колумбия — прежнего названия Америки). Элемент же соответственно стал именоваться колумбием.

Но уже в следующем, 1802 г. произошло событие, придавшее определенную пикантность «пресному» открытию колумбия. Шведский химик А. Экеберг анализировал минералы, найденные близ деревушки Иттербю. В декабре 1802 г. А. Экеберг описал открытие оксида нового металла. Белая масса оксида не растворялась, казалось бы, ни в чем, даже в большом избытке сильных кислот.

Тщетность попыток перевести оксид в раствор и послужила основанием для выбора названия нового металла. А. Экеберг назвал его танталом, имея в виду известное выражение «муки Тантала», характеризующее бесполезные, бесплодные попытки добиться цели. Соответственно исходный минерал получил наименование «танталит». А. Экеберг твердо был уверен, что ему действительно удалось открыть новый элемент, и его убеждения разделяли многие ученые. И тем неожиданнее оказалось исследование английского химика В. Волластона, который в 1809 г. заявил: между колумбием и танталом нет никакой разницы, это один и тот же элемент. Оксиды этих металлов имели близкую плотность и казались В. Волластону весьма похожими по химическим свойствам. Статья ученого прямо так и называлась «Об идентичности колумбия и тантала». Таким образом, получалось, что А. Экеберг фактически лишь пероткрыл колумбий, подтвердил открытие, сделанное Ч. Хэтчетом.

И. Берцелиус, однако, так не считал. Он горячо поддерживал название «тантал», данное А. Экебергом новому элементу, и полагал, что в истории имени английского и шведского химиков должны стоять рядом. Осенью 1814 г. И. Берцелиус в частном письме к шотландскому химику Т. Томсону (первому пропагандисту атомной теории Дж. Дальтона) писал, что он нисколько не желает умалить заслуги Ч. Хэтчета, но считает своим долгом заметить, что свойства тантала и его оксида почти не были известны до работы А. Экеберга. И. Берцелиус полагал далее, что колумбиевая кислота Ч. Хэтчета представляла смесь оксида тантала и вольфрамовой кислоты. Но вскоре выяснилось, что никакого вольфрама в колумбите не содержится.

Лишь три десятилетия спустя один из учеников И. Берцелиуса — Г. Розе раз и навсегда показал: тождества между колумбием и танталом в действительности не существует; следовательно, Ч. Хэтчет и А. Экеберг на самом деле открывали разные химические элементы.

Г. Розе анализировал колумбиты и танталиты из разных месторождений. И всякий раз убеждался, что в них наряду с танталом содержится еще какой-то элемент, близкий по свойствам к танталу. Этого незнакомца Г. Розе окрестил ниобием

(в честь Ниобы, дочери мифологического Тантала). Летом 1845 г. в руки ученого попал тот же минерал, в котором некогда Ч. Хэтчет открыл колумбий и Г. Розе выделил из него оксид ниобия, оказавшийся аналогичным оксиду колумбия.

Наконец-то путаница разрешилась. Она объяснялась тем, что ниобий и тантал очень похожи по свойствам и всегда присутствуют вместе и в колумбитах, и в танталитах. По сути дела, и Ч. Хэтчет, и А. Экеберг обнаруживали оба элемента одновременно, не сумев установить между ними какую-либо разницу. В минерале, исследовавшемся Ч. Хэтчетом, несомненно, преобладал ниобий (колумбий). Поэтому важнейшим моментом в биографии обоих элементов явилась разработка метода разделения ниобия и тантала. Это сделал в 1865 г. швейцарский химик Ш. Мариньяк, который установил различную растворимость фтортанталата и фторниобата калия в плавиковой кислоте. И в том же году Ш. Мариньяк впервые правильно определил атомные массы ниобия и тантала. Выделить названные элементы в металлическом состоянии пытались многие химики, но, как правило, получали нечистые металлы. Лишь в начале XX в. В. Болтон в США приготовил ниобий и тантал более чем 99-процентной чистоты.

## ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Маленькая деталь характерна для истории платиновых металлов — рутения, родия, палладия, осмия, иридия и платины: с их изучением связано большое количество ложных открытий химических элементов. Это объясняется значительными трудностями исследования природных источников платины и ее спутников. Та платина, с которой люди были знакомы до действительного открытия этого элемента, не была чистым металлом, а содержала различные примеси. Из перечисленных выше элементов платина является второй по распространенности, уступая лишь палладию. Содержание различных платиновых металлов в минералах разных месторождений порой колеблется значительно. Поэтому в истории платины и ее аналогов было много случайностей, и до сих пор остается немало неясностей. Неопределенной выглядит дата открытия платины. Долгое время оставалось неясным, сколько же платиновых металлов существует в действительности. Во многом путало заметное сходство свойств платиновых металлов. Четыре из них — палладий, родий, осмий и иридий — были открыты в первые годы XIX столетия. Это было следствием того, что химический анализ достиг достаточно высокого уровня. Однако не исключено, что лишь стечение обстоятельств помешало более раннему обнаружению спутников платины, во всяком случае, достаточно распространенного палладия.

Среди платиновых металлов платина была открыта раньше других. Датой ее открытия считается 1748 г. Но действительно ли это так?

В трудах древних греков и римлян упоминается о сплаве *электрум*, который некоторые исследователи отождествляют с платиной. Существует и другое мнение, что *электрум* есть египетский *азем* — сплав золота с серебром. Плиний Старший описывал тяжелое белое вещество, встречающееся в песках Галиции и Португалии, но в данном случае, по всей видимости, речь шла об оловянной руде. В гробнице царицы Шапенапит (VII в. до н. э.) была найдена шкатулка, изготовленная из платины.

В 1557 г. итальянский ученый Ю. Скалигер описал существование нового белого металла в Южной Америке. Это был первый определенный намек на платину. Прошло еще почти два столетия. В испанские колонии отправляется экспедиция Парижской Академии наук. В ее составе молодой лейтенант Дон Антонио де Уллоа. Он благополучно возвращается на родину, и в 1748 г. в Мадриде выходит его книга «Исторический отчет о поездке в Южную Америку». В ней он, в частности, рассказывал, что в районе Чоко встретил много золстоносных шахт, но некоторые из них были заброшены из-за большого количества платины. А. Уллоа первым отметил исключительную тугоплавкость и трудность выделения этого металла из пород. Двумя годами позже изучением нового металла занялись английские химики У. Уотсон и У. Броунриг, которые и дали первое научное описание этого металла. В ноябре 1750 г. У. Уотсон описывал открытие нового полуметалла, названного «платино-ди-пинто». Ученый отмечал, что он ранее не был замечен кем-либо из минералогов.

Эти работы способствовали исследованиям нового металла. В 1752 г. шведский химик Г. Шеффер опубликовал подробный отчет об изучении платины, или белого золота. Затем работы в этой области последовали одна за другой. Наиболее интересны две из них. В 1772 г. К. фон Зикинген провел обширное исследование свойств платины, изучил возможность сплавления ее с серебром и золотом, растворимость в царской водке и, что самое важное, одним из первых применил метод осаждения платины из растворов хлоридом аммония. В изучении платиновых металлов эта реакция сыграла большую роль. Но результаты работ К. фон Зикингена не были опубликованы до 1782 г.

Второй цикл работ связан с именем П. Шабанэ. Он первым отметил противоречивость результатов экспериментов, проводимых с платиной из различных месторождений. Сейчас все объясняется очень просто: Шабанэ работал не с чистой плати-

ной, а со смесью шести элементов — платиновых металлов, которые к тому времени не были открыты. Например, когда в платине отсутствовал осмий, металл не был летучим и не загорался, в присутствии осмия сплав был летуч и горел.

Какой же год считать датой открытия платины? Долгий путь прошел металл, прежде чем получил право на существование. Быть может, важнейшая дата в истории открытия платины 1750 г.: ведь именно тогда она была изучена и описана достаточно подробно.

## ПАЛЛАДИЙ

Еще в конце XVII в. бразильские горняки не раз обнаруживали в природе странный сплав. Он фигурировал под разными названиями. Предполагалось, что он содержит золото и серебро. Возможно, это был сплав палладия с золотом. Но действительное открытие второго из платиновых металлов состоялось в 1803 г., благодаря работе английского химика У. Волластона. Изучая сырую (неочищенную) платину, он растворил ее в царской водке, удалил избыток кислоты и добавил к раствору цианид ртути. Выпал желтый осадок. Нагревая его с серой и бурой, У. Волластон получил блестящие металлические шарики. Он назвал новый металл палладием (в честь открытого годом раньше астрономом В. Ольберсом астероида Паллады). Успех У. Волластона в значительной степени объясняется тем, что он правильно нашел осадитель палладия — цианид ртути, который не осаждает другие платиновые металлы.

Открытие палладия получило огласку довольно любопытным путем. Молодой ирландский химик Р. Ченевикс в 1804 г. дал объявление в «Журнале химического образования» о некоем «новом металле для продажи», который представлял собой сплав платины со ртутью. У. Волластон, естественно, не был согласен с этим мнением и выступил в защиту своего открытия со статьей «О новом металле, найденном в сырой платине». В ней он подчеркивал, что металл, предлагавшийся для продажи (намек на слова Ченевикса. — Авт.), названный палладием, содержится в платиновых рудах, хотя и в малых порциях.

Современники (и в их числе Л. Воклен) дали высокую оценку достижению У. Волластона, тем более что этот ученый вскоре открыл другой платиновый металл — родий. Первенство выделения палладия, вероятно, можно объяснить тем, что он является самым распространенным платиновым металлом. Кроме того, он встречается в природе в самородном состоянии. Это показали (на примере бразильских платиновых руд, которые до открытия уральской платины были единственным источником исследований) в 1809 г. У. Волластон, а в 1825 г. А. Гумбольдт.

## РОДИИ

Палладий послужил ключом к открытию родия, которое произошло на рубеже 1803—1804 гг., т. е. еще до того, как весть о палладии проникла в широкие круги.

Источником родия также была сырая платина, разумеется, из месторождений Южной Америки. Неизвестно только, был ли это тот же образец, в котором У. Волластон открыл палладий. Растворив порцию сырой платины в царской водке и нейтрализовав избыток кислоты щелочью, открыватель палладия сначала добавил соль аммония для осаждения платины в виде хлороплатината аммония. К оставшемуся раствору был добавлен цианид ртути (вот где пригодились навыки в выделении палладия), в осадке оказался цианид палладия. Очистив раствор от избытка ртутного цианида и выпарив раствор досуха, У. Волластон наблюдал красивый темно-красный осадок, который, по его мнению, был двойным хлоридом натрия и нового металла.

Эта соль легко разлагалась при нагревании в токе водорода, в результате чего (после удаления хлорида натрия) оставался металлический порошок. Ученый приготовил также новый металл в виде шариков. Родий получил свое название в связи с красным цветом первой полученной его соли (по-гречески *родон* означает «роза»).

Этот элемент, пожалуй, наименее распространен из всех платиновых металлов. Для него известен лишь один собственный минерал — родит, обнаруженный в золотоносных песках Бразилии и Колумбии. В то же время для других платиновых металлов известно по нескольку минералов.

## ОСМИИ И ИРИДИИ

До сих пор еще не было в истории науки случая, чтобы в течение двух лет в одной стране, в Англии, были открыты сразу четыре новых элемента, причем сходных по свойствам. Одновременно с У. Волластоном изучением платиновых металлов занимался его соотечественник С. Теннант. Но если открытие палладия и родия принадлежит У. Волластону, то выделение осмия и иридия связано с именами и других ученых, хотя заслуга С. Теннанта является наибольшей.

На фоне других платиновых металлов осмий и иридий отличаются специфическими свойствами, благодаря которым они и получили свои названия. Первый — от греческого слова *осмэ* — «запах», поскольку оксид осмия обладает резким специфическим запахом и летуч. Второй обязан своим названием большому разнообразию окраски солей (*ирис* по-гречески означает «радуга»). Художник мог бы составить палитру из ири-

дневых красок, не будь они так дороги. Эти примечательные свойства и способствовали обнаружению очередных платиновых металлов.

Так же как и У. Волластон, С. Теннант растворял сырую платину в разбавленной царской водке. На дне реторты он обнаружил черный осадок с металлическим блеском. Это явление наблюдали раньше при экспериментах с платиной, но полагали, что осадок является графитом. С. Теннант же летом 1803 г. пришел к предположению, что осадок, скорее всего содержит новый металл. Осенью того же года французский химик А. Колле-Декоти также заключил, что осадок содержит металл, дающий красную окраску, осаждаясь из аммонийных платиновых солей. В свою очередь, Л. Воклен нагревал черный порошок со щелочью и получил летучий оксид. По мнению Л. Воклена, это был оксид металла, о котором говорил А. Декоти. Наблюдение С. Теннанта вызвало цепную реакцию исследований. Сам же английский химик упорно продолжал свои анализы и весной 1804 г. доложил Британскому королевскому обществу, что порошок содержит два новых металла, которые могут быть довольно легко отделены друг от друга. В 1805 г. была опубликована его статья «О двух металлах, найденных в черном порошке, образующемся после растворения платины». В статье впервые фигурировали названия «осмий» и «иридий».

Пресловутый черный порошок, по всей вероятности, представлял собой природный сплав осмия с иридием, или, короче, осмиридий. Иридий, как известно, устойчив по отношению к химическим воздействиям, в компактном виде не растворяется даже в царской водке. Осмий, напротив, легко в ней растворим, да и вообще он отличается наибольшей химической индивидуальностью среди платиновых металлов. Эти обстоятельства помогли сравнительно быстро и легкому разделению иридия и осмия.

Английский химик и минералог В. Бранде в 1817 г. в лекции, посвященной открытию платиновых металлов, справедливо заметил, что если оценить всю химию с точки зрения точности современного анализа, то было бы нелегко найти более поразительную историю, чем история открытия и разделения платиновых металлов.

Но все ли они были открыты? Этот вопрос не раз ставили ученые. Шли годы, но они не приносили ничего нового, во всяком случае ничего достоверного. Лишь в 1844 г. был открыт последний из них — рутений, столь же распространенный в природе, как и платина. Самая тяжелая по атомной массе платина была открыта первой, самый легкий рутений — последним. Почему это так, остается загадкой. Решил случай. Ведь изучение платиновых металлов было исключительно трудным делом, требующим большого искусства и глубоких знаний химии.

Рутению принадлежит честь быть первым химическим элементом, который был открыт русским ученым. Автором открытия является Карл Карлович Клаус. Открытие рутения было последним в семействе платиновых металлов, причем произошло оно через сорок лет после открытия иридия.

В 1828 г. профессор Дерптского (Тартуского) университета Г. В. Озанн исследовал остатки после растворения сырой уральской платины в царской водке и обнаружил, что они содержат три новых элемента: плуран, полин и рутений. Однако И. Берцелиус, которому Г. Озанн послал письмо о своих результатах, открытия не подтвердил. Здесь кроется немаловажная причина того, что следующие исследования этих платиновых остатков были начаты лишь в 1841 г. Авторитет И. Берцелиуса в то время был настолько велик, что не находилось в мире химиков, которые пытались бы с ним спорить.

Второй причиной столь позднего открытия рутения является большое его сходство со своими братьями по семейству. До К. К. Клауса изучением этого вопроса в России занимался польский ученый А. Снядецкий, который также сообщил об открытии им нового элемента, названного в честь астероида Веста. Но его открытие оказалось ошибочным.

К. К. Клаус начал свои исследования в 1840 г. В этом ему большую помощь оказал тогдашний министр финансов России Е. Ф. Канкрин, деловой и энергичный человек. К. К. Клаус получил 2 фунта остатков сырой платины и извлек из них, кроме 10% платины, немалое количество иридия, родия, осмия и палладия. Кроме того, К. К. Клаус выделил смесь различных металлов, в которой, по его мнению, должно было содержаться новое вещество.

Прежде всего К. К. Клаус повторил работы Г. Озанна. Затем он начал эксперимент по своему плану. Результаты оказались блестящими. В 1844 г. он опубликовал отчет на 188 страницах. Ученый сообщил научному миру следующие результаты: результат анализа остатков (имеются в виду остатки растворения платины в царской водке); новые методы разделения металлов платиновой группы; методы работы с бедными остатками; открытие нового металла — рутения; результаты анализа бедных остатков и простейшие методы разделения платиновых руд и остатков; новые свойства и соединения ранее известных металлов платиновой группы. Это была целая энциклопедия по химии платиновых металлов.

К. К. Клаус выделил 6 г нового элемента из его двойной соли с калием. Он послал сообщение об этом И. Берцелиусу, но тот опять отнесся скептически. Здесь проявилось все мужество К. К. Клауса, который пошел вопреки мнению маститого ученого. Русский ученый доказал правоту своего открытия,



и в 1845 г. И. Берцелиус заявил о признании им нового элемента. В России же была создана комиссия в составе академиков Г. И. Гесса и Ю. Ф. Фрише для проверки результатов работ К. К. Клауса. Комиссия также подтвердила открытие. За это открытие К. К. Клаусу была присуждена полная Демидовская премия — 1000 рублей.

Название элемента происходит от латинского названия России (*Руссия*). К. К. Клаус дал такое название, движимый патристическими чувствами и желая показать, что все работы в этой области были выполнены в России (Г. Озанн, А. Снядецкий, К. Клаус).

В общей сложности К. Клаус потратил 20 лет жизни на изучение платиновых металлов. Его можно по праву назвать родоначальником отечественной школы изучения платины и платиновых металлов.

## ГАЛОГЕНЫ

С этими элементами люди по-настоящему познакомились в XIX в. Правда, открытия фтора и хлора относят к 70-м годам XVIII в. Но то, что хлор — химический элемент, поняли лишь около 40 лет спустя. Фтор же целое столетие прятался под маской своих соединений, прежде чем его удалось, наконец, выделить в свободном виде. Зато иод и бром сразу же предстали как простые вещества.

Как видно, их исторические судьбы различны. Но в науке, и особенно в химии, совокупность этих четырех элементов, названных в свое время (1811) галогенами, сыграла своеобразную роль.

Все они детище химико-аналитического метода исследования, хотя свободный фтор был приготовлен электрохимическим способом.

### ФТОР

Академик А. Е. Ферсман назвал этот химический элемент всеядующим. Действительно, мало веществ, как существующих в природе, так и искусственно приготовленных человеком, которые могли бы противостоять бесподобной химической агрессивности фтора. История его является прямой функцией этого свойства элемента. Если не принимать во внимание инертные газы, то фтор оказался последним неметаллом (по времени), выделенным в свободном виде. Уже после того как было признано, что должен существовать такой химический элемент, прошло 100 лет, прежде чем ученым удалось получить газообразный фтор. Более пятнадцати раз химики пытались достичь этого, и каждый раз их поджидала неудача. Несколько исследователей, пытавшихся получить свободный фтор, заплатились здоровьем и жизнью.

Между тем его широко распространенное природное соединение плавиковый шпат ( $\text{CaF}_2$ ), или флюорит, было известно с давних времен. Первые упоминания о нем встречаются еще в манускриптах XVI в.— о безобидном минерале, которым располагал любой собиратель коллекций. По-новому пришлось взглянуть на флюорит, когда впервые удалось приготовить плавиковую кислоту. Кто именно получил ее первым, трудно установить. Зато известно, что в 1670 г. нюрнбергский ремесленник Г. Шванхард наблюдал ее разъедающее действие на стекло. И Г. Шванхард, и его последователи полагали, что травление стекла происходит благодаря получению кремниевой кислоты, хотя оно разрушалось как раз под действием плавиковой кислоты.

Прошло столетие, прежде чем плавиковый шпат попал в руки К. Шееле. Он исследовал две разновидности флюорита — зеленую и белую. Размельченные образцы ученый нагревал с серной кислотой и обратил внимание на сильное помутнение внутренней поверхности стеклянной реторты; на дне реторты осела белая масса. К. Шееле предположил, что флюорит состоит из известковой земли, насыщенной особой кислотой. Добавив к этой кислоте известковой воды, он искусственно получил плавиковый шпат, подобный естественному минералу.

Дату выделения плавиковой кислоты (1771) и считают за дату открытия фтора, хотя едва ли это справедливо. Природа кислоты, полученной К. Шееле (на время она получила название шведской кислоты), оставалась неясной. Среди химиков по поводу открытия К. Шееле возникли разногласия. Но правота ученого с каждым годом вырисовывалась все отчетливее.

Плавиковая кислота перешла в разряд достоверных химических соединений, и стало укрепляться мнение, что в ней содержится новый химический элемент. Это мнение закрепил А. Лавуазье, который включил радикал плавиковой кислоты (*radical fluorique*) в качестве простого тела в «Таблицу простых тел». Но А. Лавуазье и сам заблуждался: ему казалось, что кислота содержит в своем составе кислород. Впрочем, подобное заблуждение было объяснимо. Тогда химики считали кислород обязательной составной частью кислот.

Чистота плавиковой кислоты, которую получали по способу К. Шееле, оставляла желать лучшего; кислота содержала много примесей. Только в 1809 г. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар, нагревая плавиковый шпат с серной кислотой в свинцовой реторте, приготовили относительно чистую плавиковую кислоту. При этом оба исследователя сильно отравились.

Спустя год в предыстории фтора происходит событие величайшей важности. Сразу двое ученых — англичанин Г. Дэви и француз А. Ампер — «изгоняют» кислород из состава плавиковой кислоты. Они убежденно заявляют, что кислота является

соединением водорода с неизвестным элементом и подобна хлористоводородной кислоте HCl. Для Г. Дэви это был уже второй случай решительного вмешательства в судьбу галогенов (незадолго до этого он твердо установил элементарную природу хлора).

Понятно поэтому, что он одним из первых предпринял попытку получения свободного фтора. Кстати, такое название (вошедшее в русский язык) предложил для элемента А. Ампер, приняв за основу греческое слово *фторос*, означающее «разрушение, гибель». А. Ампер основывал свой выбор на сильной химической агрессивности плавиковой кислоты (никто еще не знал об истинной агрессивности свободного фтора!). Однако Г. Дэви был настроен более благодушно и отклонил предложение А. Ампера. Лучше, по Г. Дэви, было назвать элемент флюорином, чтобы подчеркнуть его аналогию с хлором (*хлорином*) (названия *fluorine* и *chlorine* до сих пор употребляются в английском языке).

Дав элементу название, Г. Дэви тем не менее не преуспел в попытках получить фтор в свободном состоянии. Два года (1813 и 1814) штурмует ученый неприступную крепость. Два метода применяет Г. Дэви. Конечно, идет в дело электрохимический метод, подаривший миру натрий, калий, кальций и магний, но электролиз плавиковой кислоты не дает результатов. Бесплодно и действие хлора на фториды. Во всяком случае, очевидно лишь одно — болезнь Г. Дэви, вызванная работой со фтористыми соединениями. Ученый вынужден прекратить исследования, ограничившись тем, что одним из первых произвел определение атомной массы фтора (19,06). Неудача опытов Г. Дэви и его болезнь, видимо, послужили предостережением для других ученых, и на протяжении почти 20 лет никто не ставил перед собой цель выделить свободный фтор. Только знаменитый М. Фарадей, ученик и ассистент Г. Дэви, сделавший для науки не меньше, чем его учитель, в 1834 г. (уже после смерти Г. Дэви) попытался разгадать загадку свободного фтора. Но даже электролиз сухих расплавленных фторидов не привел его к цели.

Цепочка неудач потянулась и дальше. В 1836 г. к работе приступают братья Г. и Р. Нокс из Ирландии. Пять лет повторяются один за другим опасные эксперименты, но без проблеска надежды. Братья получают серьезные отравления, и Р. Нокс вскоре умирает. В 1846 г. бельгиец П. Луйе повторяет драматический путь братьев Нокс. Его судьбу затем разделяет французский химик Д. Никле. Наконец, профессор Политехнической школы в Париже Э. Фреми в 1854—1856 гг. как будто добирается до свободного фтора. Ему удается электролитически разложить безводный расплавленный  $\text{CaF}_2$ . На катоде отлагается металлический кальций, а на аноде выделяется газ, который не может быть чем-либо иным, нежели фтором. Но

мало наблюдать, как бегут один за другим быстрые газовые пузырьки, их нужно собрать. Но здесь Э. Фреми подстерегает неудача. И все же — как вы думаете? — не достоин ли Э. Фреми тоже считаться автором открытия фтора, во всяком случае в наименьшей степени, чем К. Шееле?

В 1869 г. английский химик Г. Гору удалось получить немного свободного фтора, который, однако, тут же со взрывом прореагировал с водородом. Были еще исследователи — числом около десяти, — которые надеялись получить свободный фтор. История, конечно, сохранила их имена, но мы не будем их перечислять.

Наконец, настал момент, когда в судьбу фтора властно вмешался А. Муассан. Прежде всего он учел ошибки своих предшественников. Он ясно представлял себе, что попытки М. Фарадея, Э. Фреми и Г. Гора не привели к успеху лишь потому, что эти исследователи не сумели «обуздать» агрессивность фтора, который моментально вступал в соединения с материалом аппаратуры. А. Муассан видел ошибку и тех, кто пытался выделить фтор, действуя на фториды хлором. Ведь хлор должен был быть окислителем более слабым, нежели фтор.

Как же поступил А. Муассан-экспериментатор? Он применил U-образный сосуд. Сначала сосуд был сделан из платины, но затем ученый пришел к выводу, что гораздо удобнее сосуд из меди (на образующийся фторид меди не действуют ни фтор, ни фтороводород). Тем самым слой фторида меди предохранял сосуд от разрушения. А. Муассан заполнил сосуд безводной плавиковой кислотой, добавив к ней немного кислого фторида калия, чтобы раствор проводил электрический ток. Сосуд был погружен в охлаждающую смесь при температуре около  $-25^{\circ}\text{C}$ . Платиновые электроды были вставлены в специальные пробки, изготовленные из  $\text{CaF}_2$ . Электролиз приводил к тому, что на катоде выделялся водород, а на аноде — фтор, который накапливался в специальных медных трубках.

Первый успешный эксперимент А. Муассан провел 26 июня 1886 г. Он наблюдал пламя, образующееся при реакции фтора с кремнием. А. Муассан послал в Парижскую Академию наук довольно скромное сообщение. В нем он писал, что возможны различные гипотезы о природе выделяющегося газа. Самая простая из них состоит в том, что фтор действительно выделяется. Но возможно образуется перфторид водорода или даже смесь  $\text{HF}$  и озона. Эта смесь достаточно активна, чтобы объяснить то энергичное действие, которое газ оказывает на кристаллическую кремнекислоту.

Поскольку А. Муассан еще не был членом Академии, его сообщение зачитал А. Дебре, и была назначена специальная комиссия в составе А. Дебре, уже известного нам Э. Фреми и старейшины французских химиков М. Бертло. В первый день проверки А. Муассан не сумел приготовить свободный фтор.

Но на следующий день он торжествовал: комиссия убедилась в успехе А. Муассана. Так в биографии фтора появилась еще одна дата, едва ли не самая важная, — дата его выделения в свободном виде (1886). В жидком виде А. Муассан получил фтор в 1887 г.

## ХЛОР

В далекие времена людям были известны такие соединения хлора, как поваренная соль  $\text{NaCl}$  и нашатырь  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Потом наступила очередь знакомства с соляной кислотой  $\text{HCl}$ , и она находила самые разнообразные применения. В руках исследователей находились многочисленные соединения хлора. И нет никаких сомнений, что в ходе манипуляций с этими веществами не раз был получен свободный хлор. Среди тех, кому удалось его наблюдать, были такие выдающиеся ученые, как И. Глаубер (он приготовил широко известную глауберову соль), И. Ван-Гельмонт и Р. Бойль. Но едва ли кто из этих естествоиспытателей, даже если бы и обратил внимание на странный желто-зеленый газ, сумел бы понять его природу.

Пребывал в заблуждении и шведский химик К. Шееле. Он получил хлор тем же самым способом, который описан в школьном учебнике, действуя соляной кислотой на оксид марганца (К. Шееле брал размельченный пиролюзит, природную  $\text{MnO}_2$ ). Было бы неправильным сказать, что ученый наткнулся на этот химический процесс случайно. К. Шееле знал, что при действии  $\text{HCl}$  на пиролюзит должен получиться воспламеняемый (или горючий) воздух (будущий водород), как это всегда бывало, когда кислоты действовали на металлы (см. с. 37). Газ действительно выделялся, но он даже отдаленно ничем не напоминал воспламеняемый воздух. У него был очень неприятный запах, не радующий глаз желто-зеленый цвет. Он разъедал пробки, обесцвечивал цветы и листья растений. Новый газ оказался активнейшим химическим реагентом. Он действовал на многие металлы, в смеси с аммиаком образовывал густой дым (хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). В воде газ растворялся слабо. К. Шееле не произнес слов «новый химический элемент», хотя и держал его в руках, а логика рассуждений приводила к выводу об элементарности газа. Шведский химик был активным сторонником теории флогистона. Он считал, что открытый им газ является соляной кислотой, потерявшей флогистон. Поэтому он назвал его дефлогистированной соляной кислотой или дефлогистированной муриевой кислотой ( $\text{HCl}$  называли муриевой кислотой, от латинского слова *muria*, означающего «рассол, соленая вода»). В то время К. Шееле разделял мнение Г. Кавендиша и других ученых, что воспламеняемый воздух (водород) есть флогистон. Отсюда следовало, что новый газ должен быть простым телом (соляная кислота минус флогистон). Но такого, казалось бы, очевидного вывода К. Шееле не сделал. Датой

открытия нового газа считается 1774 г. Но прошло довольно много времени, прежде чем было окончательно понято, что же он из себя представляет.

А. Лавуазье ниспроверг флогистонные представления. Понятно, что само название «дефлогистированная муриевая кислота» вызвало у него активный протест. С точки зрения А. Лавуазье, кислота К. Шееле являлась соединением муриевой (соляной) кислоты с кислородом. В окисленную муриевую кислоту — вот во что превратился у А. Лавуазье будущий химический элемент хлор. Ведь, по мнению французского химика, все кислоты должны содержать кислород, находящийся в соединении с каким-либо элементом. Его А. Лавуазье именует мурием и помещает в «Таблицу простых тел» (муриевый радикал — *radical muriatique*).

Получился парадокс: пытаюсь правильно истолковать природу газа, открытого К. Шееле, А. Лавуазье лишь усложнил представления о нем. Но, пожалуй, это было то звено в истории открытия хлора, которое неизбежно должно было появиться в соответствии с новыми теоретическими идеями. Кое-кто из химиков пытался получить свободный мурий. Легко понять, что попытки эти были беспредметны. Но сущность нового газа отсюда не стала яснее.

В 1807 г. его загадку решил разгадать Г. Дэви. Он подвергнул пресловутую муриевую кислоту самым различным воздействиям. Г. Дэви пытался разложить ее с помощью электролиза, но никакого разложения не происходило. Как он ни изощрялся в своих манипуляциях с оксимуриевой кислотой, ему никак не удавалось получить воду или выделить кислород. Словом, кислота вела себя так, как будто это простое вещество. Тем более, когда она действовала на металлы или их оксиды, образовывались типичные соли. Ничего другого не оставалось Г. Дэви, как признать оксимуриевую кислоту состоящей из одного единственного простого вещества — признать элементарную природу газа, открытого 30 с лишним лет назад К. Шееле. Г. Дэви и сказал об этом 19 ноября 1810 г. на заседании Британского королевского общества.

Г. Дэви предложил для элемента название «хлорин» от греческого слова *хлорос*, означающего «желто-зеленый». Двумя годами позже, в 1812 г., французский химик Ж. Гей-Люссак предложил изменить название на хлор (что стало общепринятым, за исключением англоязычных стран).

Ж. Гей-Люссак в содружестве с Л. Тенаром почти одновременно с Г. Дэви стал изучать оксимуриевую кислоту с целью понять ее природу. Ученые сначала пытались твердо доказать содержание в ней кислорода. Они пропускали ее над углем через нагретую докрасна фарфоровую трубку. Если бы в газе К. Шееле содержался кислород, он непременно поглотился бы углем. Но что входило в трубку, то и выходило из нее.

Газ по составу нисколько не менялся. Это наблюдение, однако, не поколебало мнения ученых, твердых сторонников А. Лавуазье о составе оксимуриевой кислоты.

Тем не менее эксперименты Г. Дэви произвели на современников слишком сильное впечатление, и ученые стали соглашаться с тем, что мурий есть хлор. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар уже в 1813 г. солидаризировались с Г. Дэви. Пожалуй, лишь И. Берцелиус довольно продолжительное время продолжал сомневаться в элементарной природе хлора, но и он в конце концов должен был признать истину. Окончательное подтверждение элементарности хлора стало фактом уже после открытия и изучения свойств иода и брома.

В 1811 г. немецкий химик И. Швейгер, основываясь на способности хлора легко соединяться со щелочными металлами с образованием солей, предложил для него название «галоген» (от греческих слов, означающих «соль» и «рождаю», т. е. «солерод, солеобразователь»). Это название для хлора не привилось, зато позднее стало групповым наименованием для целой совокупности сходных элементов: фтора, хлора, брома и иода. В жидком виде хлор был впервые получен в 1823 г. М. Фарадеем.

## ИОД

Это второй галоген, который был выделен в свободном виде. И по внешнему виду, и по некоторым химическим свойствам он оказался необычным. Будь он единственным галогеном, над его природой химикам, вероятно, пришлось бы задуматься. Но уже был известен элементарный хлор, и это позволило быстро понять сущность иода.

Предприниматель Б. Куртуа из французского города Дижона занимался, в частности, производством поташа и селитры. Исходным продуктом служил пепел от сжигания морских водорослей. При действии воды на пепел образовывался маточный раствор из морских водорослей. По современным данным, этот пепел содержит хлориды, бромиды, иодиды, карбонаты и сульфаты некоторых щелочных и щелочноземельных металлов. В те времена, когда работал Б. Куртуа, было известно, что в пепле имеются только соединения калия и натрия (хлориды, карбонаты и сульфаты). При выпаривании сначала осаждался хлорид натрия, а затем хлорид и сульфат калия. Оставшийся маточный раствор был раствором сложной смеси различных солей, в том числе содержащих серу.

Чтобы разрушить сернистые соединения, Б. Куртуа добавлял к раствору серную кислоту. Однажды случилось так, что он добавил ее в большем количестве, чем требовалось. Вот тут-то и произошла неожиданность. Вдруг появились удивительные по красоте клубы фиолетовых паров, и впечатление от них уменьшалось лишь их неприятным, до слез раздражающим запахом.

Далее следовало еще более удивительное: попадая на поверхность холодных предметов, пары не конденсировались, образуя тяжелые капли фиолетовой жидкости. Нет, пары сразу осаждались в виде темных кристаллов, отливающих металлическим блеском. Много других любопытных и необычных свойств у нового вещества обнаружил Б. Куртуа. У него были все основания объявить об открытии нового химического элемента. Но, по всей видимости, не было в этом достаточной уверенности, а лаборатория исследователя была слишком бедной и плохо оборудованной для проведения дальнейших работ. Поэтому он обратился к своим друзьям (Ш. Дезорму и И. Клеману) с просьбой продолжить его исследования в их лаборатории. Кроме того, он просил объявить о его открытии в каком-нибудь научном журнале.

Этим обстоятельством объясняется, почему сообщение об «Открытии нового вещества господином Куртуа в соли из шелока» появилось в журнале «Annales de chimie et de physique» за подписями А. Клемана и Ш. Дезорма только в 1813 г., спустя два года после действительного обнаружения элемента. Чтобы другие химики могли изучать новое вещество, Б. Куртуа подарил его (правда, очень небольшое количество) фармацевтической фирме в Дижоне. И. Клеман сам приготовил некоторое количество иода, изучил его свойства и, вероятно, первым высказал мысль, что иод похож на хлор. Доказательство элементарной природы иода независимо друг от друга дали в 1813 г. Ж. Гей-Люссак и Г. Дэви. Французский химик предложил название «иод» для нового элемента (от греческого слова *иодес*, означающего «цвет фиалки»), английский ученый — «иодин». В русском языке прижилось первое название.

Иод является редким примером химического элемента, свойства которого были изучены с весьма удовлетворительной полнотой за короткое время после его открытия. В этом особая роль принадлежит Ж. Гей-Люссаку. Он даже написал практически первую в истории науки монографию, посвященную конкретному элементу.

Однако потомки не забыли заслуги Б. Куртуа. Одна из улиц Дижона названа его именем — честь, которой удостоились очень немногие первооткрыватели химических элементов.

## БРОМ

Этот во многом необычный элемент был открыт последним из галогенов, существующих в природе (если, конечно, относить открытие фтора к работам К. Шееле в 1771 г.).

В один из осенних дней 1825 г. в лаборатории профессора медицины и химии Гейдельбергского университета Л. Гмелина произошло следующее. Студент К. Левиг принес своему учителю толстостенную склянку с красно-бурой жидкостью, обла-



давшей неприятным запахом. К. Левиг рассказал, что на своей родине в городе Крейцнахе он изучал состав воды из минерального источника. При действии газообразного хлора на маточный раствор последний приобрел красную окраску. Вещество, которое вызывало окраску, К. Левиг извлек с помощью эфира. Оно оказалось красно-бурой жидкостью. Собственно говоря, это и был будущий бром.

Л. Гмелин проявил живейший интерес к работе К. Левига и посоветовал студенту приготовить побольше нового вещества, чтобы детально изучить его свойства. Это был разумный совет, если учесть неопытность К. Левига как экспериментатора. Конечно, для работы требовалось время, и как раз оно-то и сыграло против гейдельбергского студента.

Пока он усердно приготавливал новые порции красно-бурой жидкости с раздражающим запахом, в журнале «Annales de chimie et de physique» появилась большая статья, которая называлась так: «Мемуар о специфическом веществе, содержащемся в морской воде». Она была подписана неким А. Баларом. Как выяснилось, он был препаратором в фармацевтической школе французского города Монпелье. Свойства его специфического вещества оказались в точности такими же, которые наблюдал К. Левиг у своей красно-бурой жидкости. А. Балар писал о том, что еще в 1824 г. он начал изучать растительность на соляных болотах, подвергая болотные травы действию различных химикалий с целью извлечь полезные вещества. В итоге он приготовил маточный раствор, который под действием некоторых реагентов, и в первую очередь, хлора, приобретал коричневатую окраску. Затем А. Балар исследовал щелочной раствор, полученный после обработки золы морских водорослей. Стоило подействовать на него хлорной водой и крахмалом, как в растворе появлялись два слоя жидкости. Нижний слой был окрашен в синий цвет, в то время как верхний имел красновато-коричневый оттенок. А. Балар решил, что в нижнем слое содержится иод, который дает с крахмалом характерный синий цвет. А что же такое верхний слой? Сначала А. Балар предположил, что в нем содержится соединение хлора с иодом. Он попытался извлечь это соединение, но тщетно. Только тогда препаратор из Монпелье рискнул подумать, что красновато-коричневое окрашивание вызывается новым, еще неизвестным химическим элементом. Приняв эту идею в качестве рабочей гипотезы, А. Балар выделил красно-бурую жидкость, ту же самую, что несколькими месяцами ранее — безвестный в то время студент (потом он стал академиком и профессором Сорбонны) К. Левиг.

Прозаическое название получил в устах А. Балара новый элемент — мурид, от латинского слова *muria*, означающего «рассол». И столь же прозаически оценивал он природу элемента, считая его единственным жидким неметаллом при ком-

натной температуре, подобно металлической ртути, пребывающей в жидком состоянии при тех же условиях.

Конечно, мемуар А. Балара не прошел незамеченным, но его коллеги и друзья посоветовали ему послать отчет в Парижскую Академию наук. А. Балар так и сделал, и 30 ноября 1825 г. он отослал туда сообщение под названием «Мемуар об особом веществе, содержащемся в морской воде». Самое главное, что содержалось в данном сообщении, — мысль об аналогии мурида с хлором и иодом. Академия получила послание А. Балара. Но она уже привыкла не верить на слово. И потому была создана специальная комиссия по проверке того, что же все-таки сделал А. Балар. В состав комиссии вошли Ж. Гей-Люссак, Л. Тенар и Л. Воклен. Они подтвердили все то, что делал А. Балар. И лишь были не согласны с названием нового элемента. Комиссия дала название «бром» (от греческого слова *бромос*, означающего «зловонный»).

Подтверждение последовало 14 августа 1826 г.: открытие брома — очень важное приобретение для химии.

Пожалуй, лишь один ученый встретил известие об открытии А. Баларом нового элемента с раздражением. Это был Ю. Либих. Несколькими годами ранее одна германская фирма прислала ему бутылку с жидкостью, попросив установить ее состав. Ю. Либих, не проводя серьезного исследования, довольно поспешно заключил, что содержимое бутылки является соединением иода с хлором. Когда же он услышал об открытии А. Балара, то, анализируя остатки жидкости в случайно сохранившейся бутылке, легко обнаружил там бром. Это огорчило немецкого химика. Современники рассказывали, что в сердцах он выразился следующим образом: «Не Балар открыл бром, а бром открыл Балара».

## ЗНАЧЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ ДЛЯ РАЗВИТИЯ ХИМИИ

Когда определение величин атомных масс (весов) достигло определенной точности, то элементы удалось расположить в естественный ряд по возрастанию атомных весов. Это было одним из необходимых условий, позволивших подметить особенности изменения химических свойств элементов при переходе от легких к тяжелым; здесь заключалась одна из предпосылок открытия периодического закона. Другая состояла в том, что сложилось понятие о естественных группах, объединяющих химически сходные элементы. Триада хлор — бром — иод была одной из первых среди таких групп. Ее детально рассмотрел немецкий химик И. Дёберейнер, которого относят к числу предшественников Д. И. Менделеева. На примере этой триады была установлена любопытная закономерность: атомный вес среднего элемента равен полусумме атомных весов крайних. Она оправдалась и для других триад (есте-

ственных групп) элементов. Здесь тоже «кирпичик» в фундамент будущего закона периодичности, и этим, в частности, хлор, бром и иод исполнили свои партии на сцене истории химии.

Неоценимо значение этих элементов в формировании правильных представлений о составе и свойствах кислот. Хлор сначала способствовал точке зрения, что все кислоты содержат кислород. И он же оказался первым элементом, для которого были получены оба вида кислот — и кислородные, и бескислородные (хлороводородная) кислоты. На примерах сравнительного изучения кислородных кислот галогенов ученые развивали и совершенствовали представления о силе кислот и степени их диссоциации. Важные результаты давало сопоставление свойств галогеноводородных кислот. Влияние хлора, брома и иода на теоретическую химию не ограничивается только лишь перечисленным.

То же мы видим в химии экспериментальной. Галогенопроизводные углеводов являются важнейшими промежуточными продуктами для получения многих органических соединений. Это обстоятельство решительным образом способствовало стремительному прогрессу органического синтеза еще в XIX в. Метод хлорирования широко применяют и для извлечения различных ценных металлов из минералов и руд. А через иодиды получают некоторые металлы исключительно высокой степени чистоты. В совершенно самостоятельную научную дисциплину оформилась в настоящее время химия фтора.

## БОР

Еще в средние века люди были знакомы с одним из соединений бора — бурой, которую широко использовали на практике. Об этом есть много письменных свидетельств. Но, возможно, буру знали гораздо раньше, есть сведения, что в первом тысячелетии нашей эры пользовались ею для пайки металлов. Но что представляет из себя природная бура, долгое время оставалось неясным. За бурой пришла очередь борной кислоты. Ее впервые приготовил голландский врач В. Гомберг в 1702 г., нагревая буру с серной кислотой. Она получила название «успокоительная соль Гомберга» вследствие применения в медицине. В 1747 г. французский химик Т. Барон первым пытался установить состав буры. Он нашел, что это давно известное вещество содержит соль Гомберга и соду, — все совершенно верно, если мы вспомним, что бура есть натриевая соль борной кислоты ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ).

В предыстории бора далее следует упомянуть шведского химика Т. Бергмана. Тот заявил, что соль Гомберга, скорее всего, не соль, а вещество, более напоминающее кислоту. По сути он и ввел название борная кислота. Термин «борный радикал» содержался в составленной А. Лавуазье «Таблице простых тел».

Под ним подразумевался оксид бора. Но понадобилось двадцать лет, чтобы состоялось открытие нового химического элемента — бора.

У открытия оказалось несколько авторов: с одной стороны, французы Л. Тенар и Ж. Гей-Люссак, с другой — англичанин Г. Дэви. Они дали новому элементу названия соответственно «бор» и «бораций» (от слова *бура*). Метод получения в обоих случаях был один и тот же: восстановление борной кислоты металлическим калнем. Это был уникальный случай, когда новый химический элемент был независимо открыт разными исследователями на протяжении десяти дней. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар выступили с заявлением о своем открытии 21 июня 1808 г., тогда как Г. Дэви объявил об открытии бора 30 июня. Очевидно, что приоритет французских химиков в данном случае носит эфемерный характер, тем более что именно предшествующее открытие Г. Дэви (получение элементарного калия) дало ключ к выделению свободного бора.

### КАДМИЙ

В 1817 г. Ф. Штроемeyer, приват-доцент кафедры химии медицинского факультета Геттингенского университета и главный инспектор аптек в Ганновере, обнаружил, что при прокаливании карбоната цинка, продаваемого в аптеках, образуется желтое вещество, хотя никаких примесей железа и свинца в этом препарате обнаружено не было.

Этот примечательный факт не мог не заинтересовать Ф. Штроемeyer, и он решил посетить фармацевтическую фирму в Зальцгиттере. Там он обнаружил то же явление. Оно навело ученого на мысль исследовать оксид цинка более тщательно. К своему удивлению, Штроемeyer нашел, что окраска, которую приобретал оксид цинка, объяснялась присутствием странного металлического оксида, присутствие которого прежде не наблюдалось. Ф. Штроемeyer сумел добиться успеха в отделении этого оксида от оксида цинка и восстановлении до металлического состояния.

Его метод получения металла заключался в следующем. Он растворял загрязненный оксид цинка в серной кислоте и через раствор пропускал сероводород; смесь сульфидов после фильтрования и промывания растворял в концентрированной соляной кислоте и выпаривал раствор досуха, удаляя присутствовавшую кислоту. Растворив остаток в воде, Ф. Штроемeyer добавлял большое количество карбоната аммония. Так как карбонат нового металла не растворялся в присутствии карбоната аммония, Ф. Штроемeyer отфильтровывал осадок, промывал его и переводил в оксид, а затем восстанавливал его до металла углем при нагревании. В результате реакции получился голубовато-серый металл. Но так как Ф. Штроемeyer располагал

всего 3 г этого металла, у него не было возможности провести более или менее тщательное исследование свойств нового элемента. Только в 1818 г. он смог с большим успехом провести исследования нового металла.

Название металлу Ф. Штрмейер дал по способу его получения — в результате прокаливания *Cadmia furnacum* (кадмия — греческое название природного  $ZnCO_3$ ). Независимо от Ф. Штрмейера, но несколько позже кадмий был открыт В. Майсснером и К. Керстеном в Германии (1818). Приоритет Ф. Штрмейера оспаривал также немецкий врач К. Ролов, который, вообще-то говоря, был первым, кто обратил внимание на странное поведение при нагревании продажного оксида цинка. К. Керстен предлагал назвать новый металл мелинумом из-за желтого цвета его сульфида. Также предлагалось называть металл клапротием (в честь М. Клапрота) или юниоием (по названию астероида), но ни одно из этих названий не привилось.

### ЛИТИЙ

Судьба самого легкого металла внешне небогата событиями. Он был третьим по счету щелочным металлом, обнаруженным в природе. На Земле его гораздо меньше, чем натрия и калия, его минералы редки, и потому с ним люди познакомились сравнительно поздно.

В самом начале XVIII в. видный бразильский ученый и государственный деятель И. Андрада э Сильва совершил путешествие по Скандинавии. Будучи страстным минералогом, он рассчитывал пополнить свою коллекцию новыми образцами. Ему повезло — коллекция пополнилась двумя минералами, которым И. Андрада э Сильва дал названия «петалит» и «сподумен». Он нашел их на острове Ута, принадлежавшем Швеции. Сподумен вскоре был обнаружен в других местах, а в существовании петалита минералоги сомневались, и лишь в 1817 г. его удалось обнаружить на Ута вторично.

Поэтому объектом внимания химиков-аналитиков первоначально стал сподумен. Его исследовал М. Клапрот и не обнаружил в нем ничего, кроме глинозема и кремнезема. Словом, сподумен был типичнейший алюмосиликат. Правда, суммарная масса выделенных компонентов на 9,5% отличалась от массы исходного образца, и М. Клапрот не сумел объяснить причину столь внушительной потери. Между тем его соотечественник И. Непомук фон Фукс случайно обнаружил, что щепотка сподумена окрашивает пламя горелки в красный цвет. Объяснить причину этого ученый не пытался, и, по-видимому, напрасно, ибо, прояви он интерес, новый элемент в сподумене мог бы быть открыт раньше.

Повторное обнаружение петалита привлекло теперь интерес к этому минералу. Л. Воклен, помимо глинозема и кремнезе-

ма, обнаружил в нем содержание щелочи, но ошибочно отождествил ее с поташом. В. Хизингер получил любопытные и настораживающие результаты, но объяснить их не успел, так как те же самые сведения уже были добыты и опубликованы шведским химиком И. Арфведсоном. Ему-то и принадлежит открытие лития. Вот как описал это событие И. Берцелиус в письме к знаменитому французскому химику К. Бертолле, датированном 9 февраля 1818 г. Новая щелочь, писал И. Берцелиус, была открыта И. Арфведсоном, очень искусным молодым химиком, который уже год работал в его лаборатории. И. Арфведсон нашел эту щелочь в горной породе, ранее открытой И. Андрада на шахте Ута и названной им петалитом. Порода состояла примерно из 80% оксида кремния, 17% алюминия и 3% новой щелочи. Для выделения щелочи использовали обычный метод нагревания размельченной породы с карбонатом бария и выделения из нее всех земель.

Анализируя петалит, И. Арфведсон с самого начала обнаружил потери вещества примерно в 4%. Но (и как некогда М. Клапрот) шведский химик стал искать причины, отмечая одно предположение за другим, пока не добрался до истины. Истиной оказалась «огнепостоянная щелочь» ранее неизвестной природы. То, что эту щелочь образует новый щелочной металл, не вызывало сомнений. И. Арфведсон обратился к своему учителю с просьбой помочь ему выбрать название для открытого элемента. Мы дали этой щелочи, писал И. Берцелиус К. Бертолле, название «литийон» (от греческого слова *литиос*, означающего «камень». — *Авт.*), чтобы напомнить, что она была открыта в минеральном царстве, тогда как две другие щелочи (натрий и калий. — *Авт.*) были обнаружены в растительном царстве.

Сообщение об открытии лития в петалите И. Арфведсон опубликовал в печати в 1819 г. Но еще в апреле 1818 г. ученый обнаружил новый щелочной металл и в других природных источниках. Удалось разгадать загадку сподумена, оставленную М. Клапротом. В этом минерале, как выяснилось, содержится около 8% лития. Наконец, еще один минерал, уже давно известный лепидолит включал в свой состав до 4% самого легкого щелочного металла.

Немецкий химик К. Гмелин наблюдал, как соли лития окрашивают пламя горелки в великолепный густой красный цвет, — наблюдал к досаде упоминавшегося И. фон Фукса.

Выделить чистый металлический литий (но в очень небольшом количестве) оказалось под силу лишь Г. Дэви, это событие произошло в конце 1818 г. В больших количествах литий стали получать в конце 1850-х годов после того, как немецкие химики Р. Бунзен и А. Матиссен изобрели промышленный способ электролиза хлорида лития.

## СЕЛЕН

Селен относится к тем элементам, которые попадались исследователям задолго до своего открытия, но не могли быть открыты, так как были замаскированы присутствием других, сходных с ними элементов. Так и селен проскальзывал незаметно на фоне серы и теллура. И только в 1817 г. селен удалось обнаружить. Это сделали два шведских химика — знаменитый И. Берцелиус и его ассистент Г. Ган. Они обследовали сернокислотное производство на заводе в Грипсхольме. 23 сентября они обнаружили в серной кислоте местного изготовления небольшое количество теллура. Дальнейшие события И. Берцелиус излагал примерно так. Он исследовал в содружестве с Готлибом Ганом метод, применявшийся для производства серной кислоты в Грипсхольме. В серной кислоте был обнаружен осадок частично красный, частично светло-коричневый. При нагревании в пламени паяльной трубки осадок испускал слабый речечный запах и превращался в королек со свинцовым блеском. Согласно М. Клапроту, такой запах служит указанием на присутствие теллура. Ган заметил при этом, что на руднике в Фалуна, где добывается пирит, необходимый для приготовления кислоты, также ощущается подобный запах, указывающий на присутствие теллура. Любопытство, подкрепляемое надеждой обнаружить в коричневом осадке этот редкий металл, заставило И. Берцелиуса исследовать осадок. Он не мог, однако, обнаружить в осадке теллур. Тогда он собрал все, что образовалось при получении серной кислоты путем сжигания серы из Фалуна за несколько месяцев и подверг полученный в большом количестве осадок обстоятельному исследованию. И. Берцелиус решил, что осадок содержит до сих пор неизвестный металл, очень похожий по свойствам на теллур. В соответствии с этой аналогией новый элемент был назван селеном от греческого слова *селенус*, означающего «луна», так как теллур назван по имени нашей планеты. И. Берцелиус исследовал многие свойства селена и в 1818 г. в журнале «*Annales de chimie et de physique*» опубликовал статью под названием «Исследование нового минерального тела, найденного в сере, добываемой в Фалуна».

## КРЕМНИЙ

После кислорода кремний — самый распространенный элемент на Земле, на его долю приходится 28% от массы земной коры. Кремний фактически составляет основу земной «тверди». Однако такое повсеместное присутствие кремния отнюдь не способствовало его более раннему, чем это имело место в действительности, открытию. Причина заключается в трудности восстановления кремния из его оксида.



*И. Берцелиус*

Вообще говоря, есть все основания считать кремний элементом древности. Его соединения люди знали и пользовались ими еще с незапамятных времен — достаточно назвать кремневые орудия первобытного человека. Мы считаем углерод элементом древности, но что из того, что он издревле был известен в свободном состоянии: ведь то, что он является химическим элементом, стало ясно не ранее чем лет двести назад. Наконец, стекло — это тоже в конечном счете производное кремния. Но раз уж так было когда-то принято в истории науки, будем считать датой открытия кремния его получение в виде простого вещества.

В конце XVIII и начале XIX в. многие ученые полагали, что кремнезем, или кремниевая земля, содержит неизвестный химический элемент, и пытались извлечь его в свободном состоянии. Одним из первых оказался Г. Дэви. Он пытался разложить кремнезем электрическим током, позволившем уже изолировать ряд щелочных металлов, но безуспешно. Столь же тщетной оказалась попытка ученого получить свободный кремний пропусканием паров металлического калия над нагретым докрасна оксидом кремния. В 1811 г. за дело взялись Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар. Они наблюдали бурную реакцию между тетрафторидом кремния и металлическим калием — реакцию, продуктом которой было красновато-коричневое вещество. Но природу этого продукта они так и не сумели выяснить, хотя, по всей вероятности, получили загрязненный аморфный кремний.

Окончательно удача пришла лишь к И. Берцелиусу в 1823 г. Шведский химик сначала нагревал до высокой температуры измельченную смесь оксида кремния, железа и угля, получив в итоге сплав кремния и железа — ферросилиций, что ему и удалось доказать. Для выделения свободного кремния И. Берцелиус повторил эксперименты Л. Тенара и Ж. Гей-Люссака. Он также получил коричневую массу. При действии на нее водой выделялись пузырьки водорода, а свободный аморфный кремний получался в виде темно-коричневого нерастворимого порошка, который содержал еще примесь кремнефтористого калия. Эта примесь с трудом была удалена И. Берцелиусом путем продолжительного промывания осадка.

Более удачным и прямо ведущим к цели оказался другой метод, предложенный И. Берцелиусом, — прокалывание фторосиликата калия с избытком калия. Спекшаяся масса разлага-



лась водой, и в итоге получался чистый свободный аморфный кремний. И. Берцелиус доказал, что при накаливании кремний переходит в кремнезем. Это и дает основание считать его первооткрывателем кремния. Кристаллический кремний получил в 1854 г. А. Сент-Клер Девилль в ходе выделения металлического алюминия (см. с. 89). Название элемента происходит от латинских слов *lapideus cretaceus* (кремень). Латинское название *silicium* ведет начало от *силекс* — «твердый камень».

## АЛЮМИНИЙ

Алюминий — это пример химического элемента, по отношению к которому история поступила несправедливо. Наиболее распространенный на Земле металл, занимающий третье место после кислорода и кремния, содержащийся практически повсюду в земной коре (по крайней мере, в составе двух с половиной сотен минералов), алюминий как самостоятельный химический элемент был открыт только в 1825 г. Но все-таки в столь позднем открытии алюминия повинна скорее закономерность, нежели случайность. Эта закономерность связана со специфическими свойствами оксида металла, который представляет собой чрезвычайно прочное соединение. Выделить из оксида металлический алюминий не такое уж простое дело даже в наше время. В прошлом веке это была очень сложная задача. Такие восстановители, как уголь и водород, оказывались не в состоянии выделить металл из оксида. Только щелочные металлы, и прежде всего калий, позволили сокрушить неприступную крепость. Это пример взаимосвязи в истории открытия химических элементов, когда открытие одних создавало предпосылки для открытия других. Впервые алюминий удалось получить в свободном состоянии с помощью калия.

С различными соединениями алюминия люди были знакомы еще в далекие времена. Глина и кирпич — это не что иное, как обычные алюмосиликаты. Глинозем (оксид алюминия) был соединением, которое всегда сопутствовало человеку. Но многие века понадобились, чтобы доказать присутствие в нем нового металла. В таких драгоценных камнях, известных с незапамятных времен, как рубин и гранат, сапфир и бирюза, алюминий содержится в качестве одной из главных составных частей. С давних времен были известны квасцы. По-латыни их называли *алюмен* — слово, содержащее в себе корень будущего названия «алюминий». Однако состав квасцов долгое время оставался неопределенным, их нередко путали с другими соединениями.

В эту проблему попытался внести ясность немецкий химик А. Маргграф (1754). Добавив к раствору квасцов чистую щелочь, он получил белый плотный осадок, которому дал название квасцовой, или алюминиевой, земли (алюмина). Потом

А. Маргграф увидел, что если добавить к алюмине серную кислоту, то вновь образуются квасцы. Тем самым был установлен их состав. И наконец, А. Маргграфу удалось продемонстрировать присутствие алюминиевой земли в глинах. Если бы последующая история по-иному оценила вклад немецкого химика в познание природы будущего алюминия, то, возможно, этот ученый считался бы автором открытия данного элемента. Но история предпочла ждать, пока алюминий не будет выделен в свободном состоянии. Только спустя 30 лет после работ А. Маргграфа выясняется окончательно, что алюминия представляет собой оксид неизвестного элемента. Это предположение было сделано А. Лавуазье, который поместил алюминиевую землю в свою «Таблицу простых тел». Попытка выделить элемент в свободном состоянии пока, однако, не предпринималась.

Впервые решить эту задачу попытались Г. Дэви и И. Берцелиус. Они хотели разложить алюмину на составляющие с помощью электрического тока. Успеха достигнуто не было, а практическую значимость получило лишь предложение Г. Дэви (1807) назвать искомый элемент «алюминум» (алюминий). Это название со временем сделалось международным, хотя, например, в России долго применяли слово «глиний».

Получить алюминий в металлическом состоянии впервые удалось в 1825 г. датскому ученому Г. Эрстеду, который вошел в историю скорее как физик, нежели химик. Именно он открыл возникновение магнитного поля при прохождении электрического тока, но и в деле приготовления алюминия он зарекомендовал себя искусным химиком. Раскалив докрасна смесь глинозема с углем, Г. Эрстед пропустил через нее струю алюминия. Это новое вещество ученый нагревал затем с амальгамой калия. Так впервые была приготовлена амальгама алюминия. Стоило Г. Эрстеду отогнать ртуть, как он обнаружил металлические комочки, внешне похожие на олово. Конечно, в полученном образце содержались примеси, но это уже было рождение металлического алюминия. Соответствующая публикация об открытии была напечатана в малоизвестном датском журнале и не могла поэтому произвести должного впечатления на ученый мир. Многие химики так и не получили своевременной информации о достижении Г. Эрстеда. Как следствие, некоторые историки науки не считают его первооткрывателем алюминия, отдавая эту честь Ф. Вёлеру.

Второе открытие алюминия произошло двумя годами позже, в 1827 г. Несомненно, что как химик-экспериментатор Ф. Вёлер превосходил Г. Эрстеда, и потому осуществленный им процесс выделения металлического алюминия отличается большой продуманностью. Сначала Ф. Вёлер не сумел получить металл согласно рецепту датского коллеги. В конце концов, пользуясь советами Г. Эрстеда, немецкий ученый приготовил немного без-

водного хлорида алюминия, но решил для этого процесса разработать собственную методику: 1) получить гидроксид алюминия; 2) приготовить густую пасту из гидроксида, угля и растительного масла; 3) прокалить пасту и получить смесь алюминия с угольным порошком; 4) пропуская через смесь сухой хлор, получить чистый безводный  $AlCl_3$ . Сложность этого способа искупалась чистотой полученного продукта. Разлагая его калием, ученый подобрал такие условия, чтобы получившийся металл был возможно более чистым. Ф. Вёлер оказался первым химиком, описавшим важнейшие свойства металлического алюминия, а в 1845 г. получил металл в слитке.

Но Ф. Вёлер так же, как и его предшественник, не сумел получить чистый алюминий. Решающее слово сказал французский химик А. Сент-Клер Девилль. Он в 1854 г. приготовил образцы чистого металла, используя для восстановления хлорида не калий, а натрий. И одновременно с Р. Бунзеном осуществил процесс электролиза расплавленного двойного хлорида алюминия и натрия. Так алюминий был впервые приготовлен электрохимическим путем. А. Сент-Клер Девилль был также пионером промышленного получения алюминия.

Не так легко поверить, что этот серебристый металл всего сто лет назад был чрезвычайно дорог и его называли даже серебром из глины. Изделия из алюминия ценились отнюдь не дешевле золотых. Только разработка способа получения дешевой электроэнергии и нахождение богатых запасов алюминиевых руд сделали алюминий металлом повседневности.

## ТОРИЙ

Этому химическому элементу И. Берцелиус (автор открытия) дал грозное имя «торий» (в честь Тора — древнескандинавского бога-громовержца). Однако знаменитый шведский химик поспешил, так как никакого тория, никакого нового элемента он в 1815 г. не нашел. В тот год И. Берцелиус анализировал редкий минерал из Фалунских рудников, в котором обнаружил, как ему представлялось, оксид нового, еще неизвестного элемента. Этого И. Берцелиусу показалось достаточным, чтобы удлинить список существующих элементов еще на одно наименование. Никто из современников не позволил себе выразить даже тени сомнения (в те годы И. Берцелиусу верили безоговорочно). Засомневался, однако, сам автор открытия, и, как выяснилось, не зря: через 10 лет торий пришлось «закрывать», поскольку оксид оказался фосфатом иттрия — элемента, давно уже известного. В 1825 г. былое торжество превратилось в ничто.

Годом позже Ф. Вёлер упомянул об открытии нового элемента в норвежском редком минерале, теперь известном под

названием «пирохлор». Для Ф. Вёлера это наблюдение осталось мимолетным, и, как потом выяснилось, напрасно.

Тем временем Г. Эсмарк нашел на острове Левен (близ берегов Норвегии) тяжелый черный минерал. Образец этого минерала ученый послал И. Берцелиусу, который провел тщательный химический анализ. В 1828 г. он сообщил о выделении из минерала силиката нового элемента. Тут-то и пригодилось старое название «торий». Минерал же, послуживший источником тория-2, получил от И. Берцелиуса название «торит».

Когда И. Берцелиус изучал важнейшие свойства тория, то Ф. Вёлер обратил внимание на то, что они похожи на свойства элемента, который он легкомысленно оставил без внимания в 1826 г. Но Ф. Вёлеру суждено было испытать еще горшее разочарование. Через 6 лет знаменитый немецкий ученый и путешественник А. Гумбольдт подарил ему образец пирохлора из Сибири. В нем Ф. Вёлер нашел торий, как в свое время в норвежском пирохлоре. Торий сыграл с Ф. Вёлером злую шутку.

И. Берцелиус тщетно пытался выделить металлический торий. Долгие годы элемент был известен лишь в виде оксида. Металл удалось получить в 70-х годах прошлого века. Так торий стал вторым радиоактивным элементом (после урана), открытым, однако, вне всякой связи с явлением радиоактивности обычным химико-аналитическим методом.

## ВАНАДИЙ

...На далеком севере жила в старые времена богиня Ванадис, прекрасная и миловидная. Однажды кто-то постучал в ее дверь. Богиня продолжала уютно восседать в кресле и думала: пускай постучат еще. Но более никто не постучал, а тот, кто стучал, удалялся прочь. Богине стало любопытно: кто же оказался равнодушным? Она открыла окно и увидела того, кто уходил. «Увы, — сказала она себе, — это не кто иной, как старина Вёлер. Конечно, он вполне заслуживает внимания. Если бы он проявил немного больше интереса, он бы получил его».

Спустя несколько дней опять кто-то постучал в дверь, но на сей раз стук был более продолжительным. Богиня, наконец, сама отворила дверь. Вошел Сефстрем, и этот союз породил ванадий. Таково имя нового металла...

В такой аллегорической форме И. Берцелиус в письме к Ф. Вёлеру от 28 января 1831 г. рассказал историю открытия ванадия. История эта оказалась довольно необычной, и не последнюю роль в ней сыграла характерная отличительная способность элемента: его способность образовывать соли, окрашенные в самые различные цвета.

В Мексике, близ селения Цимапан, были найдены залежи свинцовой руды, и в 1801 г. образец ее попал в руки профессора минералогии из Мехико А. Дель Рио. Исследователь, бу-

дучи неплохим аналитиком, изучил образец и пришел к выводу, что в нем содержится новый металл, похожий на хром и уран. Затем А. Дель Рио получил несколько соединений металла — каждое было окрашено по-своему. Поразившись этому обстоятельству, ученый предложил для нового элемента название «панхромий» (от греческого слова, означающего «окрашенный в разные цвета»), но вскоре изменил его на другое — «эритроний» (соответствующее греческое слово значит «окрашенный в красный цвет»). Причиной послужило то, что многие соли нового элемента приобретали при нагревании красную окраску. Имя А. Дель Рио было малоизвестно европейским химикам, и, услышав о его результатах, они отнеслись к ним с сомнением. Да и сам мексиканский минералог потерял уверенность. Изучая эритроний далее, он фактически «закрыв» свое открытие, заявив, что этот элемент просто-напросто хромат свинца. И в Европу был отправлен текст новой статьи А. Дель Рио, озаглавленной «Открытие хрома в свинцовой руде из Цимапана». Ее образец проанализировал в 1809 г. А. Колле-Декоти из Парижа и подтвердил ошибочное мнение мексиканского профессора. Ошибочное потому, что ведь А. Дель Рио действительно открыл ванадий. Трудно установить причины его неуверенности в достигнутых результатах. В 1832 г., после вторичного обнаружения ванадия, А. Дель Рио писал в учебнике по минералогии, что наблюдавшийся им некогда металл был вовсе не хромом, а ванадием. Но честь открытия ванадия принадлежит не А. Дель Рио, а шведскому химику Н. Сефстрему.

Это он выделил в 1830 г. из железной руды, добытой в руднике Таберг, небольшое количество нового элемента. Но тем самым Н. Сефстрем доставил немалое огорчение Ф. Вёлеру. Незадолго до того, как открытие нового элемента было предано гласности, Ф. Вёлер изучал ту самую свинцовую руду из Цимапана, в которой 30 лет назад А. Дель Рио обнаружил эритроний. Ф. Вёлер, как сообщил он в письме Ю. Либиху, 2 января 1831 г. уже нашел в этой руде кое-что новое. Однако, работая с парами фтороводорода, Ф. Вёлер отравился и на несколько месяцев прекратил всякую деятельность. Можно представить себе его досаду, когда он узнал об открытии Н. Сефстрема. И. Берцелиус утешал своего коллегу и друга. Он писал, что химик, открывший способ искусственного получения органического вещества (Ф. Вёлер синтезировал мочевины. — *Авт.*), вполне может отказаться от притязаний на приоритет открытия нового элемента, поскольку можно открыть десять неизвестных элементов при такой же затрате ума. И. Берцелиус и Н. Сефстрем дали новому элементу название «ванадий» (в честь древнескандинавской богини красоты Ванадис). На русском языке название «ванадий» было введено в употребление Г. И. Гессом. Ф. Вёлер между тем довел до конца свое исследование мексиканской руды и окончательно дока-

зал, что в ней содержится именно ванадий, а не хром, как полагал А. Дель Рио. Впоследствии этот минерал получил название «ванадинит» и был обнаружен в разных частях Земли. И. Берцелиус и Н. Сефстрем продолжили изучение ванадия, причем они пришли к выводу об аналогии ванадия с хромом. Они же безуспешно пытались приготовить элемент в металлическом состоянии. Одно время казалось, что они принимали за металл либо оксид ванадия, либо его нитрид. Завершающий этап в открытии ванадия связан главным образом с деятельностью английского химика Г. Роско. В 60-х годах он детально изучил химию ванадия и показал, что этот элемент не является аналогом хрома и урана. Напротив, считал он, ванадий, с одной стороны, подобен ниобию и танталу, а с другой — во многом похож на элементы группы фосфора. В 1869 г. Г. Роско сумел приготовить металлический ванадий. Работы этого ученого высоко ценил Д. И. Менделеев, считая, что они сыграли важную роль в подготовке открытия закона периодичности.

## ЭЛЕМЕНТЫ,

## ОТКРЫТЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ



В этой короткой главе речь пойдет о двух щелочных (натрий и калий) и двух щелочноземельных (магний и кальций) металлах. Они были открыты в первом десятилетии XIX в., причем сразу получены в свободном состоянии. Между тем соединения этих элементов были известны с очень давних времен, и едва ли можно сколь-либо определенно установить, когда впервые стали применять, например, поваренную соль, поташ, известь или магнезию. Все эти вещества сопровождали человека задолго до обнаружения содержащихся в них металлов.

А. Лавуазье поместил в «Таблицу простых тел» известь и магнезию, но воздержался от включения в нее едких щелочей — кали и натра, хотя писал, что эти вещества имеют сложный состав, и их природу еще предстоит изучить. Можно видеть некоторую историческую несправедливость по отношению к перечисленным выше элементам: ведь, например, барий был выделен в металлическом состоянии одновременно с ними, а его открытие связывается с гораздо более ранней датой. Но история открытия элементов часто бывала очень причудливой и непростой.

Характерная особенность открытий натрия, калия, магния и кальция состоит в том, что для выделения этих металлов в свободном виде впервые был успешно применен электрический ток, т. е. электрохимический метод, который по отношению к химико-аналитическому методу играет подчиненную роль. Но впоследствии электролиз расплавленных соединений позволял получить и другие металлы, первоначально открытые в форме соединений.

Вот почему мы сочли целесообразным посвятить истории открытия четырех упомянутых металлов специальную главу. Ее время действия ограничивается всего двумя годами, а главное действующее лицо — один из основателей электрохимии — Г. Дэви.

## НАТРИЙ И КАЛИЙ

Соединения натрия и калия известны человечеству очень давно. Карбонаты этих металлов еще в Египте использовали для стирки белья. Одно из самых распространенных соединений

натрия — поваренную соль — издавна употребляли в пищу, причем в некоторых странах она была очень дорогим продуктом; иногда между народами начинались войны за право обладать соляными копиями. Карбонат натрия обычно получали из соляных озер, тогда как карбонат калия — выщелачиванием золы растений. Это отразилось и в их названиях. Первый раньше назывался минеральной щелочью, а второй — растительной. Слово *алкали* — щелочь впервые ввел в своих сочинениях средневековый алхимик Дж. Гебер, хотя он не делал различия между двумя карбонатами. Первые указания на их различную природу появились в 1683 г. Голландский ученый И. Бон отметил, что при использовании соды и поташа в одном и том же процессе форма кристаллов, выпадавших в осадок, различалась в зависимости от того, какое соединение было исходным продуктом.

В 1702 г. Г. Шталь обратил внимание на различие кристаллов некоторых соединений натрия и калия. Это явилось важным шагом в установлении различия между содой и поташом. В 1736 г. французский химик А. де Монсо доказал, что сода всегда присутствует в поваренной соли, глауберовой соли и в буре. Поскольку кислотная составляющая соды была известна, то вопрос об основной составляющей представлял значительный интерес. Сода образует с серной кислотой глауберову соль, с селитряной (азотной.— *Авт.*) кислотой — кубическую селитру (нитрат натрия.— *Авт.*) и с соляной кислотой — разновидность морской соли, считал А. де Монсо: разве это не дает права предположить, что она является основой морской соли?

Хотя химики давно подозревали, что щелочные земли представляют собой оксиды металлов, истинная природа соды и поташа не была изучена вплоть до начала XIX в. Даже А. Лавуазье не имел на сей счет определенной точки зрения. Он не знал, что представляют собой основные составляющие соды и поташа, допускал, что одним из составляющих может быть азот. Это заблуждение, судя по всему, возникло из-за того, что соли натрия, калия и аммония довольно похожи по своим свойствам.

Заслуга в определении этих составляющих принадлежит Г. Дэви. Сначала его преследовали неудачи, он не сумел с помощью гальванической батареи выделить металлы из соды и поташа. Ученый вскоре понял причину своей ошибки: ведь он брал насыщенные водные растворы этих соединений, а присутствие воды препятствует разложению. «Я решил расплавить безводный поташ», — записал Г. Дэви в октябре 1807 г. Как только Г. Дэви начал электролиз расплава едкой щелочи, на отрицательном электроде, опущенном в расплав, появились маленькие шарики с сильным металлическим блеском. Внешне они ничем не отличались от ртути. Некоторые из них тотчас же сгорали со взрывом и ярким пламенем, другие — не сгорали, а



только тускнели, покрываясь белой пленкой. Многочисленные эксперименты показали, что шарики — это то самое вещество, которое я искал, и оно является легковоспламеняющимся основанием едкого кали, сделал вывод Г. Дэви.

Г. Дэви детально изучил этот металл и установил, что при реакции его с водой пламя появляется благодаря выделению водорода из воды. Изучив металл, полученный из едкого кали, Г. Дэви занялся поисками основания соды, использовав тот же метод, и вскоре выделил другой щелочной металл. Г. Дэви отметил, что для его получения потребовалась гораздо более мощная батарея, чем в первом случае. Но свойства обоих металлов оказались похожими.

За короткий срок ученый досконально исследовал свойства калия и натрия (их русские названия происходят соответственно от названия щелочей «калий» и «натрий», ранее пользовались названиями «потассий» и «содий», от латинских *potassium* и *sodium*). Тем не менее некоторые химики подвергли сомнению их элементарность, считая калий и натрий соединением щелочей с водородом. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар вскоре убедительно показали, что Г. Дэви получил простые вещества.



Г. Дэви

## МАГНИЙ

Соединения магния, такие, как асбест, тальк, доломит, нефрит, известны с глубокой древности и использовались в различных целях. Их, однако, не считали самостоятельными веществами, а принимали за разновидности извести.

В 1618 г. Г. Викар открыл близ Эпсомы в Англии минеральные источники. В 1695 г. в них обнаружили горькую соль (сульфат магния), которую стали применять в лечебных целях.

Затем ученые выяснили, что искусственная эпсомская соль может быть получена путем добавления серной кислоты к маточному раствору, оставшемуся после очистки соли, извлеченной из морской воды. Установили и различие между эпсомской и глауберовой солью (сульфат натрия), но еще долго не могли выявить разницу между известью и белой магнезией. Это впервые сделал Дж. Блэк, который установил различную растворимость этих веществ и их сульфатов в воде. По предложению К. Ньюмана оксид магния считался белой магнезией в отличие от магнезии черной, представляющей собой пиролюзит. Металлический магний впервые получил Г. Дэви в 1808 г., ис-

пользуя ту же методику, что и для получения калия и натрия. Правда, он приготовил не очень чистый металл и в очень малых количествах. Большие количества металла в чистом виде получил в 1831 г. французский химик А. Бюсси. Название элемента производится от слова «магнезия».

## КАЛЬЦИЙ

Минералов кальция известно очень много. Это, например, известняк, гипс, алебастр, главным образом, карбонатные и сульфатные породы. С этими минералами человек познакомился очень давно. Больше того, уже в давние времена люди превращали путем обжига известняк в негашеную известь, и об этом упоминал Плиний Старший. Но только в 1755 г. Дж. Блэк показал, что потери веса (массы) при обжиге целиком объясняются исчезновением связанного воздуха — углекислого газа.

Слово «алебастр» в древности служило для обозначения двух минералов. За первым (одной из разновидностей сульфата кальция) это название сохранилось до сих пор, но в Египте, например, под этим словом понималась одна из разновидностей кальцита (карбоната кальция).

Гипс также используют с давних пор в качестве строительного материала. Раствор на основе гипса применяли при строительстве пирамид, храмов и других сооружений. Теофраст под словом «гипс» понимал также два минерала: сам гипс и продукт его частичной дегидратации. Чистый оксид кальция был описан немецким химиком И. Поттом еще в 1746 г., однако попытки получить из него металл с помощью различных восстановителей к успеху не привели.

Правильный путь предложил Г. Дэви. В первых попытках получить кальций он пропускал электрический ток через влажную землю, закрытую от воздуха слоем керосина. (Аналогично он пытался получить барий и стронций.) В результате своих экспериментов Г. Дэви выработал метод получения щелочно-земельных металлов в чистом виде. Суть его состояла в следующем. Г. Дэви смешивал влажную землю с  $\frac{1}{3}$  (по массе) оксида ртути, помещал эту смесь в платиновый стакан, к которому был подведен положительный полюс сильной батареи. Затем в середину смеси он помещал капельку металлической ртути. Платиновый электрод, погруженный в эту капельку, был подключен к отрицательному полюсу батареи. Таким образом, Г. Дэви вначале получал амальгаму, которую затем разделял на ртуть и новый серебристо-белый металл — кальций. Это произошло в 1808 г. В том же году независимо от Г. Дэви получили кальций тем же методом И. Берцелиус и М. Понтин. Название элемента происходит от латинского слова *calx*, что означает «известь».

## ЭЛЕМЕНТЫ, ОТКРЫТЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ



Не было такого десятилетия в XIX в., когда список химических элементов не пополнялся бы, притом в иные десятилетия весьма существенно. Исключение составляют только 50-е годы прошлого века, на протяжении которых ученым так и не удалось открыть ни одного нового элемента. Ни одного, сколь бы парадоксальным это обстоятельство не казалось. Но при внимательном рассмотрении оказывается, что особого парадокса здесь, собственно, и нет. Подобная ситуация скорее закономерна. Все, что было в силах классической аналитической химии, она сделала. Химико-аналитический метод позволил обнаружить к середине столетия практически все те элементы, открытие которых не требовало особых ухищрений. Они либо встречались на Земле в заметных количествах, либо были удачно найдены месторождения минералов, содержащих менее распространенные элементы. В середине прошлого столетия известно было уже около 60 элементов.

Столь мирной полосе в истории их открытия положил конец метод спектрального анализа, разработанный в 1859—1860 гг. немецкими учеными Р. Бунзеном и Г. Кирхгофом. И сразу же стали появляться сообщения об открытии новых элементов, и каждый раз сигналом служило наблюдение новых спектральных линий. Четыре химических элемента подряд (цезий, рубидий, таллий и индий) появились на свет благодаря спектроскопическому методу.

### ЦЕЗИЙ

Цезию суждено было стать первым химическим элементом, присутствие которого на Земле удалось доказать при помощи спектрального анализа. Но судьба этого редкого щелочного металла могла сложиться и по-другому. Еще в 1846 г. минералог А. Брейтхаупт, изучая минералы и руды с острова Эльба, обратил внимание на окрашенную разновидность кварцита, которую он назвал поллуксом (или поллуцитом). Образец поллукса попал в руки немецкого химика К. Платтнера из Фрайберга, профессора металлургии в Горной академии. В распоряжении К. Платтнера было очень небольшое количество пол-

лукса, поэтому он сумел провести только одно аналитическое исследование. Выделив из минерала входящие в него компоненты и не найдя при этом ничего нового, К. Платтнер, к своему удивлению, обнаружил, что сумма составных частей равна 92,75%, т. е. почти на 7% меньше, чем должно было быть. Объяснить причину этого он не сумел, так как у него не оказалось больше поллукса. Однако К. Платтнер с несомненностью установил следующий факт: поллукс имеет самое высокое содержание щелочей из всех известных к тому времени силикатов. Будущий цезий был поэтому надежно замаскирован в минерале преобладающими количествами натрия и калия; экспериментального мастерства К. Платтнера не хватило для его извлечения.



Р. Бунзен

В 1860 г. Р. Бунзен и Г. Кирхгоф спектральным путем исследовали химический состав различных минеральных вод. В их лаборатории оказались воды Дюркхеймского минерального источника. После выделения из образца воды кальция, стронция, магния и лития капля упаренного раствора была исследована на спектроскопе. При этом экспериментаторы наблюдали две отчетливые голубые линии, близко расположенные друг от друга. Одна из них почти совпадала по своему местоположению на спектре с характерной линией стронция. Р. Бунзен и Г. Кирхгоф констатировали: неизвестно такого вещества, которое бы характеризовалось подобными линиями в спектре. Они пришли к заключению о существовании неизвестного простого вещества, принадлежащего к группе щелочных металлов. Мы предлагаем дать этому новому металлу, писали ученые, название «цезий» (символ Cs) от *caesius* (латинское слово.— Авт.). В старину это слово употребляли для обозначения голубизны верхней части небосвода. Благодаря прекрасному голубому цвету раскаленных паров этого нового элемента удалось доказать присутствие нескольких миллионных долей миллиграмма этого простого вещества в смеси с натрием, литием и стронцием.

11 апреля 1860 г. Р. Бунзен писал Г. Роско (соавтору по работе в области фотохимии) о своих изысканиях относительно нового щелочного металла. Сообщение об открытии цезия Р. Бунзен сделал 10 мая на заседании Берлинской Академии наук. Спустя полгода Р. Бунзен располагал уже 50 г почти чистого хлороплатината цезия. Чтобы получить это количество, пришлось переработать около 300 т минеральной воды (в качестве побочного продукта было выделено около 1 кг хлорида

лития). Эти числа свидетельствуют, насколько ничтожным было содержание цезия в минеральных водах.

Через четыре года итальянский химик-аналитик Ф. Пизани занялся изучением поллукса, с которым в свое время работал К. Платтнер. Ф. Пизани сопутствовала удача: он обнаружил в минерале цезий и показал, в чем состояла ошибка К. Платтнера. Оказывается, немецкий исследователь ошибочно принял выделенный им сульфат будущего цезия за смесь сульфатов натрия и калия. До получения металлического цезия дело дошло, однако, не скоро. Только в 1882 г. немецкий химик К. Заттерберг выделил металл электролитическим методом (электролиз смеси цианидов  $\text{CsCN}$  и  $\text{Ba}(\text{CN})_2$ ). Независимо и почти одновременно цезий получил в России Н. Н. Бекетов, восстанавливая алюминат цезия ( $\text{CsAlO}_2$ ) магнием в токе водорода.

### РУБИДИЙ

Открытие второго по счету «спектрального элемента» связано с изучением редкого минерала лепидолита (его называли также лилалит из-за лилового цвета). Впервые детальный химический анализ лепидолита осуществил еще в конце XVIII в. М. Клапрот. Этот искусный аналитик не сумел обнаружить в нем присутствие щелочей. Усомнившись в результатах, М. Клапрот решил повторить анализ и на сей раз (1797) нашел в лепидолите следующие составные части: 54,5% оксида кремния, 38,25% оксида алюминия, 4% оксида калия и 0,75% оксида марганца. Исчезнувший (2,5%) остаток М. Клапрот отнес за счет потерь главным образом содержащейся в минерале воды. Но лепидолит все же оказался нераспознанным до конца. Сколь изобретательным ни был М. Клапрот, он не сумел установить содержание двух важных составляющих: лития (в то время он еще не был открыт) и фтора.

В начале 1861 г. в руки Р. Бунзена и Г. Кирхгофа попал образец этого минерала, найденного в Саксонии. Ученые выделили из него щелочные компоненты и осадили калий в виде хлороплатината. После тщательного промывания осадок был подвергнут спектральному анализу, и 23 февраля 1861 г. на заседании Берлинской Академии наук изобретатели спектроскопического метода объявили о существовании нового щелочного металла в лепидолите. «Великолепный темно-красный цвет линии нового щелочного металла позволяет нам дать этому элементу название «рубидий» и символ Rb — от слова *rubidus*, которое в старинные времена служило для обозначения глубокого красного цвета», — говорили ученые. Затем Р. Бунзен и Г. Кирхгоф обнаружили рубидий в тех же минеральных водах, которые годом раньше послужили природным источником цезия. Содержание рубидия оказалось лишь немногим выше. Металл был приготовлен Р. Бунзеном в 1863 г.

Третьим элементом, чье присутствие в земных минералах было установлено спектроскопическим методом, стал таллий. По некоторым своим свойствам он оказался похожим на щелочные металлы. И были ученые, отказывавшие таллию в праве считаться самостоятельным химическим элементом. Они полагали, что в действительности он является смесью щелочных металлов, неизвестных еще тяжелых аналогов рубидия и цезия. Потребовалось время, чтобы развеять подобное заблуждение. В то время как Р. Бунзен и Г. Кирхгоф продолжали исследование только что обнаруженных ими элементов, метод спектрального анализа привлек внимание английского химика и физика В. Крукса. К этому моменту он был известен научному миру главным образом как издатель-редактор журнала «Химические новости» (Chemical News). Свой путь к открытию таллия В. Крукс начал весьма обыденно. Еще в 1850 г. он получил десять фунтов ила, остававшегося в свинцовых камерах после производства серной кислоты. Этим приобретением В. Крукс был обязан заводу в Тилькероде (Германия). Ученый выделял из ила селен, который был нужен ему для лабораторных исследований соединений, называемых селеноцианидами (им была посвящена первая печатная работа В. Крукса). После извлечения селена и его очистки оставалось некоторое количество вещества, причем имелись основания подозревать, что в нем содержится теллур — непосредственный аналог селена по химическим свойствам. Однако примененные В. Круксом методы не привели к выделению теллура. Работы были прекращены, и лишь по удачному стечению обстоятельств ученый сохранил остатки от переработки ила. И пожалуй, еще уверенность, что в остатках содержится теллур.

Обнаружение цезия и рубидия произвело огромное впечатление на В. Крукса. Будучи не только впечатлительным человеком, но и трезвым практиком, он сразу понял, насколько перспективным для анализа оказывался спектральный метод. Получив в свое распоряжение спектроскоп, ученый тут же решил испытать его в деле. Объектом исследования послужили хранившиеся более десяти лет образцы сернокислотного ила (точнее, остатки после удаления из него селена). И вот образец ила внесен в пламя горелки. В. Крукса сначала ждал разочарование: в спектре нет никакого намека на линии теллура. Линии селена, возникавшие вроде бы в первый момент, постепенно блекли. Однако на смену им появлялась великолепная зеленая линия, которую ранее В. Крукс никогда не наблюдал. Как было не приписать ее появление присутствию в иле нового химического элемента. Ученый так и сделал, дав ему имя «таллий», которое производится от греческого слова *таллос*, означающего «молодая зеленая ветвь».

Первую публикацию об открытии В. Крукс поместил в выпуске «Химических новостей» от 30 марта 1861 г. под названием «О существовании нового элемента, вероятно из группы серы». Здесь была ошибка, так как известно, что таллий не имеет никакого отношения к сере и ее аналогам. Спустя год В. Крукс признал ее и свою новую работу назвал: «Таллий, новый металлический элемент», где аналогия с серой уже не рассматривалась.

Так был открыт таллий (слово «открыт» относится к факту констатации существования нового химического элемента спектроскопическим методом). Но В. Крукс не выделил металлического таллия, не приготовил даже его соединения сразу после того, как обнаружил спектр элемента. Это сделал французский химик К. Лами, и ему часто приписывают честь независимого открытия таллия.

Впервые К. Лами наблюдал зеленую линию таллия в образце селена, выделенного предварительно из илов сернокислотных производств (т. е. того же исходного сырья, с которым имел дело В. Крукс). Это произошло в марте 1862 г. — год спустя после наблюдений В. Крукса. Уже 23 июня К. Лами представил Парижской Академии наук образец металлического таллия массой около 14 г. В. Круксу, по-видимому, тоже удалось приготовить металлический таллий, но в виде порошка. К. Лами, однако, заявил, что круковский таллий есть не что иное, как сульфид металла. Началась полемика. В. Крукс заявил, что металл в порошке ему удалось получить до 1 мая 1862 г., но из-за летучести он не отважился сплавить порошок, чтобы получить слиток. Специальная комиссия, созданная Парижской Академией (в нее входили такие видные ученые, как А. Сент-Клер Девилль, Т. Пелуз, Ж. Дюма), признала приоритет К. Лами в получении металла.

Французский ученый, бесспорно, сделал гораздо больше В. Крукса в изучении химии таллия. Он доказал, что металл образует трехвалентные и одновалентные соединения. Одновалентный таллий очень похож на щелочные металлы, трехвалентный — на алюминий. Ж. Дюма назвал его парадоксальным металлом. Сходство с натрием и калием и навело на мысль, что таллий на самом деле является смесью неизвестных щелочных металлов с большими атомными массами. Между тем, к сожалению, действительные заслуги французского химика в истории открытия таллия нередко остаются на заднем плане, и честь этого открытия безраздельно приписывается В. Круксу.

В 1866 г. известный путешественник и минералог Э. Норденшельд, один из исследователей Гренландии, обнаружил новый минерал, содержащий серебро, медь, селен и таллий. Он предложил назвать его крукезитом (в честь В. Крукса). Этот минерал долгое время считался единственным, содержащим заметную концентрацию таллия.

В истории элементов бывало много случаев, когда открытие нового химического элемента самым непосредственным образом влияло на обнаружение другого. Таллий оказался своего рода катализатором, существенно ускорившим процесс открытия индия — последнего из классической четверки элементов, опознанных с помощью спектрального анализа.

Местом действия оказался немецкий город Фрейберг, а главными действующими лицами — профессор физики в Горной академии Ф. Рейх и его ассистент И. Рихтер. Время действия — 1863 г. Заинтересовавшись некоторыми свойствами открытого за два года до этого таллия, Ф. Рейх решил приготовить достаточное для исследований количество металла. Прежде всего он позаботился о природных источниках для выделения таллия и с этой целью стал анализировать образцы цинковых руд, добытых из шахт Химмельсфюрста. Было известно, что руды, помимо цинка, содержали серу, мышьяк, свинец, кремний, марганец, медь, олово и кадмий — словом, солидный набор различных химических элементов. Ф. Рейх предложил добавить к ним и таллий. Но в ходе долгих химических операций ему так и не удалось выделить искомый элемент, однако он получил в итоге соломенно-желтый осадок неизвестного состава. Сохранился рассказ о том, что в его лабораторию зашел как-то раз К. Винклер (будущий автор открытия германия) и Ф. Рейх сказал ему, показав пробирку с осадком, что это сульфид нового элемента.

Было бы удивительно, если бы Ф. Рейх не использовал для доказательства своего предположения спектроскопический метод. Конечно, он так и сделал, но здесь выяснилось досадное обстоятельство. Ф. Рейх страдал дальтонизмом (он не мог различать цвета). Поэтому для спектральных исследований он привлек своего ассистента И. Рихтера.

И. Рихтер достиг успеха буквально с первой попытки: в спектре исследуемого образца он увидел исключительно яркую синюю линию, ее нельзя было спутать ни с какими другими, она не совпадала с голубой линией цезия. Словом, всякая конкуренция исключалась. И. Рихтер рассказал о своих наблюдениях Ф. Рейху, и ученые пришли к выводу, что в цинковых рудах Химмельсфюрста содержится новый химический элемент. Решено было назвать его индием (по названию ярко-синей краски индиго, в которую была окрашена характерная спектральная линия элемента). Здесь любопытна деталь, очень хорошо характеризующая Ф. Рейха. Первые публикации об открытии индия были подписаны фамилиями обоих ученых. Ф. Рейх впоследствии считал это несправедливым и выдвигал И. Рихтера как единственного автора, полагая, что честь открытия индия принадлежит исключительно ему.



Вскоре, после того как благодаря спектроскопическому методу они доказали присутствие индия в природе, Ф. Рейх и И. Рихтер выделили небольшое количество элементов в материальной форме. Соединения индия окрашивают пламя бунзеновской горелки в такой яркий сине-фиолетовый цвет, что присутствие нового элемента могло быть установлено без спектроскопа. Ученым удалось изучить некоторые свойства индия, и в этом им большую поддержку оказал К. Винклер.

Впервые был приготовлен и металлический индий; правда, он содержал примеси. Образцы чистого индия И. Рихтер представил Парижской Академии наук только в 1867 г. и оценивал их в 800 фунтов стерлингов, по тем временам цена высокая.

Химическое лицо индия выявилось довольно быстро, но его атомную массу сначала определили неправильно (75,6). Д. И. Менделеев пришел к выводу, что при таком значении атомной массы индий не найдет подходящего места в периодической системе, и предложил увеличить это значение примерно в 1,5 раза. Д. И. Менделеев оказался прав, и индий занял место в третьей группе таблицы элементов.

## РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ



«Это было море ошибок, и истина в нем тонула», — так сказал однажды про историю редкоземельных элементов видный французский химик Ж. Урбэн. Хотя он слыл темпераментным и экспансивным человеком, в данном случае он ничуть не преувеличил. В самом деле, за 30 с небольшим лет (с 1878 по 1910 г.) появилось более ста сообщений об открытии новых редкоземельных элементов. И только десять открытий оказались достоверными. Непросто описывать их историю — настолько она сложна и запутанна.

Обычно к редкоземельным элементам относят лантан ( $Z=57$ ) и следующие за ним четырнадцать лантаноидов от церия ( $Z=58$ ) до лютеция ( $Z=71$ ). Можно добавить сюда еще два элемента: иттрий ( $Z=39$ ) и скандий ( $Z=21$ ). Они похожи по свойствам на лантан и исторически связаны с редкоземельными элементами. Открытием иттрия вообще началась их история. Скандий же в этой главе упомянем лишь кратко, подробно о нем будет рассказано в главе девятой.

В целом редкоземельные элементы (РЗЭ) составляют  $\frac{1}{5}$  часть всех существующих в природе элементов, а их открытие растянулось на 113 лет — с 1794 г. (дата обнаружения иттрия) до 1907 г. (дата открытия лютеция). Один из РЗЭ, прометий, был много позже получен искусственным путем. Характерные особенности истории РЗЭ связаны с их специфическими свойствами, и прежде всего с их удивительным химическим подобием. Поэтому в минералах и рудах они встречаются все вместе, и разделить их смесь на составляющие — задача чрезвычайной трудности. Этим обстоятельством и объясняется обилие ложных открытий в редкоземельной области, когда якобы новые элементы на деле оказывались смесью уже открытых. И наоборот, даже действительные открытия не всегда отражают факт обнаружения нового РЗЭ в чистом виде; во многих случаях элемент был, как выяснялось впоследствии, смесью двух, а то и более неизвестных РЗЭ. Вот почему к общепринятым датам открытий некоторых РЗЭ нужно подходить с осторожностью.

Еще одна важная черта истории РЗЭ: все они были первоначально выделены в виде оксидов. Поэтому широко распрост-

ранен термин «редкие земли». Землями химии прошлого называли оксиды, например, магния, кальция (сравните название «щелочные земли»), и этот термин применили (как потом стало ясно, ошибочно) к оксидам первых РЗЭ — иттрия и церия. Свободные металлы были приготовлены спустя много времени после открытия соответствующих элементов. Например, ряд тяжелых лантаноидов получен в виде чистых металлов только после второй мировой войны. Условимся поэтому, что дальше, приводя название того или иного РЗЭ, будем иметь в виду, что речь идет об оксиде.

### КАК НАЧАЛАСЬ ИСТОРИЯ РЗЭ?

В 1794 г. финский химик, профессор университета в г. Або (Турку) Ю. Гадолин выделил из минерала иттербита оксид неизвестного элемента, который он назвал иттрием. Этот минерал был найден семью годами ранее в заброшенном карьере близ шведской деревушки Иттербю. Она-то и дала имя минералу (правда, потом его переименовали в гадолинит, в честь Ю. Гадолина), а затем иттрию и еще трем РЗЭ: эрбию, тербию, иттербию.

Образцы редкого иттербита стали исследовать другие химики-аналитики того времени — француз Л. Воклен и немец М. Клапрот. Они тоже находили в нем новый оксид (землю), но по-разному определяли его содержание. Методы анализа во всех случаях были одинаковыми, и объяснить наблюдавшиеся расхождения в результатах можно было так: в минералах содержится еще один неизвестный элемент, который с трудом отделяется от иттрия.

Так и оказалось в действительности, но потом, когда предполагаемого незнакомца уже обнаружили, однако в другом минерале. Это случилось в 1803 г. И. Берцелиус и В. Хизингер, с одной стороны, и М. Клапрот — с другой, независимо выделили из него оксид нового элемента и дали ему имя «церий» (по имени астероида Цереры, открытого в 1801 г. астрономом А. Пьяцци); минерал же стали называть поэтому церитом. Вместе с гадолинитом он долгие годы был единственным источником РЗЭ.

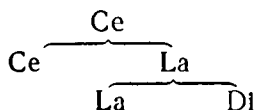
Церий был во многом похож на иттрий, хотя кое в чем от него и отличался. Но, как известно теперь, под названием «церий» в действительности фигурировала сложная смесь цериевых РЗЭ (от Се до Gd), а под названием «иттрий» — смесь иттриевых РЗЭ (от Tb до Lu). Таким образом, действительные иттрий и церий соответственно в 1794 и 1803 гг. открыты не были. В 1826 г. ученик И. Берцелиуса — К. Мосандер заподозрил, что выделенный из церита церий не чист, сам содержит какую-то примесь. Превратить свое подозрение в уверенность ученый сумел лишь тринадцатью годами позже.

## ЛАНТАН И ДИДИМ, ТЕРБИЙ И ЭРБИЙ

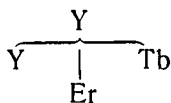
До того, как К. Мосандер не занялся вплотную изучением редких земель, иттрий и церий привлекали сравнительно мало внимания. Оба они были внесены в список элементов, их свойства в той или иной степени удалось изучить.

Если бы в честь вновь открытого элемента было принято высаживать деревце, то в таком воображаемом саду иттрий и церий выглядели бы как молодые, еще не окрепшие стволы. Подобная аналогия, однако, несколько ненадуманна, ибо начиная с 1839 г. стволы эти начали интенсивно ветвиться. Так продолжалось почти семьдесят лет.

Тщательно изучая церий, К. Мосандер установил, что в нем содержатся еще два новых элемента — лантан (La) и дидим (Di). Название первого происходит от греческого слова, означающего «скрытый»; действительно, долгое время лантан ускользал от внимания исследователей. *Дидим* по-гречески означает «близнец», ибо оказалось, что он как две капли воды похож на лантан, и только великолепное искусство К. Мосандера позволило доказать, что лантан и дидим — это все-таки разные элементы. Вот какие побеги дал цериевый ствол:



Впоследствии на химическую индивидуальность церия и лантана покушались многие исследователи. Они хотели доказать сложность этих элементов. Однако К. Мосандер действительно получил оксиды этих элементов в относительно чистом состоянии. Другое дело дидим. В современной периодической системе вы не увидите этого символа. За ним скрывается целая история, о которой речь пойдет дальше. Здесь же заметим, что дата «1839 год» представляется более правомерной в плане действительного начала биографии церия. То же самое замечание можно сделать и в отношении иттрия. За него К. Мосандер взялся в 1843 г., вдохновленный успехами своих работ по расщеплению церия. И старый иттрий Гадолина открыл истинное лицо. Собственно, здесь было три лица: сам иттрий и два чрезвычайно на него похожих элемента: тербий и эрбий. Можно нарисовать такую схему:



Иттрий после отстоял свою индивидуальность. Имел ли К. Мосандер в своем распоряжении чистый тербий, остается загадкой до сих пор. Зато эрбий повторил судьбу дидима. Вне-

сите еще одну поправку в официальные даты открытия элементов. Настоящий иттрий фактически выделил К. Мосандер в 1843 г. Поэтому именно Мосандера мы считаем подлинным начинателем истории РЗЭ.

После К. Мосандера список известных РЗЭ оставался неизменным на протяжении почти 40 лет. Изучая эти элементы, ученые наделали много ошибок (неправильно установили формулы оксидов, неверно определили атомные массы). В том, что «что-то здесь не так», был твердо убежден Д. И. Менделеев, который предложил изменить величины атомных масс, открытых к 1869 г. РЗЭ. Из литературы по периодическому закону известно, что он был совершенно прав. Но на дальнейшую историю РЗЭ правота Д. И. Менделеева не оказала фактически никакого влияния. Свойства этих элементов были настолько близки, что не удавалось установить надежный контроль за процессом их разделения. Тут-то и выявился парадокс: смесь элементов принималась за один элемент, и, наоборот, вновь открытый элемент оказывался смесью.

Даже спектральный анализ, так хорошо зарекомендовавший себя в открытии новых элементов, в истории редких земель наделал, пожалуй, больше ошибок, чем привел к достоверным результатам.

#### **«ИТТЕРБИЙ», СКАНДИЙ, «ГОЛЬМИЙ», ТУЛИЙ**

Почти четыре десятилетия после работ К. Мосандера редкоземельные деревца не давали новых побегов. Причин тому было несколько. Ученые никак не могли освоиться с капризной химией РЗЭ. Разделение этих элементов было основано на том, что их соли, хотя и в малой степени, различались по растворимости. Поэтому, чтобы более или менее надежно отделить одну редкую землю от другой, приходилось проводить многие сотни однотипных операций перекристаллизации.

Слишком мало было известно редкоземельных минералов. Гадолинит и церит являлись редкими, а остальные (общим числом около 10) вообще представляли музейный интерес.

Но так или иначе пора новых открытий наступила. И первым дало побеги иттриевое деревце. Мосандеровский эрбий давно внушал ученым сомнения, но уверенно доказать его сложность не удавалось. Лишь в 1878 г. швейцарский ученый Ш. Мариньяк отделил от эрбия новый элемент — «иттербий», в этом имени снова прозвучало название деревушки Иттербю.

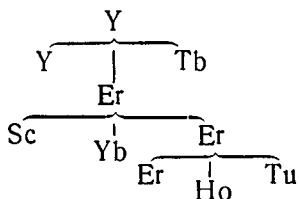
И здесь, и в заголовке данного раздела мы взяли «иттербий» в кавычки. Это означает, что в действительности он не был химически индивидуальным элементом, а представлял, как выяснилось впоследствии, смесь некоторых РЗЭ. Поэтому всякий раз, когда вновь обнаруженный элемент на деле оказывал-

ся смесью, мы будем брать его название в кавычки. Значит, 1878 г. нельзя считать окончательной датой открытия «иттербия».

Что «иттербий» — смесь, установил уже в следующем году шведский химик Л. Нильсон; он открыл скандий, дав ему имя в честь Скандинавии.

Итак, эрбий минус «иттербий», минус скандий... Может, теперь эрбий следовало, наконец, считать очищенным от примесей? В 1879 г. соотечественник Л. Нильсона П. Клеве установил, что эрбий без «иттербия» и скандия все еще является смесью, и расщепил его на три составляющие: собственно эрбий, а также «гольмий» и тулий. «Гольмий» был наименован в честь старинного названия Стокгольма — Гольмиа. В имени тулия отразился миф о легендарной стране Туле, располагавшейся, по преданию, на краю света. И выделить тулий было так же трудно, как достичь далекой и загадочной Туле.

В 1879 г. была окончательно доказана химическая индивидуальность очищенного от примесей эрбия, и не 1843 г., а 1879 г. будем считать действительной датой его открытия. Чистым оказался и тулий. А «гольмию» еще приходилось ждать решения своей участи. Редкоземельное иттриевое деревце всего за два года пышно разрослось:



В истории открытия элементов существуют определенные пики. В истории РЗЭ таким пиком оказалось славное двухлетие — 1878—1879 гг. И еще одно событие произошло в это время: в Северной Америке были открыты месторождения нового редкоземельного минерала — самарскита. Любопытно, что это название имеет чисто русское происхождение. Еще в середине 60-х годов прошлого века на Урале был обнаружен минерал сложного состава, содержащий редкие земли. Его нарекли в честь горного инженера В. Е. Самарского. Американский же минерал оказался идентичным уральскому.

Значение данного события трудно переоценить. Самарскит появился во многих химических лабораториях. Он устранил былую острую нужду в редкоземельных препаратах. Когда в руках ученых оказывается больше исследовательского материала, они вправе рассчитывать на постановку более тщательных исследований. А достигнутые результаты проще проверять и воспроизводить. Самарскит оказался подлинной фабрикой новых РЗЭ.

И наконец, к концу 70-х годов ученые достаточно хорошо освоили спектроскопический метод. Он все более властно начал вмешиваться в процесс открытия РЗЭ. Но и здесь немалыми оказались «издержки производства»: ведь спектры отдельных РЗЭ также похожи друг на друга, как и химические свойства этих элементов.

### КОНЕЦ «ДИДИМА», «САМАРИЙ», НЕОДИМ И ПРАЗЕОДИМ

«Дидим» — это, пожалуй, одно из самых удивительных явлений в истории открытия РЗЭ. Ведь именно установление его бесподобного химического сходства с лантаном окончательно убедило ученых, что химия РЗЭ представляет собой совершенно особую область во всей неорганической химии. К «дидиму» долгое время питали большое доверие. Листая журналы по химии за 40—70-е годы прошлого столетия, нельзя найти сколь-либо достойных внимания высказываний, что «дидим» является сложным.

Д. И. Менделеев внес символ  $Di$  в периодическую систему и описывал «дидим» как полноправный химический элемент. А ведь к РЗЭ великий русский ученый относился с настороженностью; так, например, существования тербия он совсем не признавал.

Конец «дидиму» принесло исследование самарскита. Сначала, в конце 1878 г., французский спектроскопист Э. Деляфонтен стал изучать образцы выделенного из этого минерала дидима и обнаружил в его спектре две новые линии. Так как в то время утверждение: «Новая линия в спектре — новый элемент» — считалось довольно очевидным, то Э. Деляфонтен реализовал его на практике.

По его мнению, ответственным за появление новых линий был еще не открытый элемент, содержащийся в «дидиме». В названии новичка — «деципий» (от латинского «обманывать», «одурманивать») неожиданным образом проявилась ирония судьбы. «Деципий» обманул Э. Деляфонтена, поскольку оказался сложной смесью нескольких РЗЭ, как известных, так и еще неизвестных.

Смертный приговор «деципию» подписал в 1879 г. французский ученый П. Лекок де Буабодран. Он сыграл видную роль в открытии новых РЗЭ. О том, как он выделил предсказанный Д. И. Менделеевым галлий, мы расскажем в следующей главе. П. Лекок де Буабодран также добыл «дидим» из самарскита и подверг полученный образец тщательному спектроскопическому исследованию. Открыватель галлия — П. Лекок де Буабодран был гораздо искуснее Э. Деляфонтена как экспериментатор. И ему действительно удалось доказать, что в «дидиме» содержится примесь, и выделить эту примесь в материальном виде.

Он дал этому новому элементу имя «самарий» (по названию самарскита). Но и П. Лекок де Буабодран еще не знал, что «самарий» и сам есть смесь элементов. Правда, его открытие сразу же подтвердил Ш. Мариньяк. Проведя длительную перекристаллизацию «самария», он выделил две фракции, которые осторожно обозначил значками  $Y_\alpha$  и  $Y_\beta$  (не путать с символом иттрия —  $Y$ ). Вторая фракция давала тот же спектр, что и «самарий» П. Лекока де Буабодрана. А первая? Пока повременим с ответом на этот вопрос.

Итак, «дидим» и «самарий» вместо прежнего единого и неделимого «дидима». Но не пришла ли пора раскавычить «дидим»? Может, освободившись от «самария», он стал, наконец, химической индивидуальностью?

Здесь в нашем рассказе появляется новое действующее лицо — чешский химик Б. Браунер, большой друг Д. И. Менделеева и горячий приверженец его идей о периодичности. Начиная с 1875 г. Браунер упорно изучал «дидим» в основном с единственной целью: доказать, что этот элемент может быть окислен до пятивалентного состояния. Положительное решение вопроса позволило бы поместить  $Di$  в пятую группу периодической системы, ибо ни в третьей, ни в четвертой для него не находилось места. И тем самым несколько прояснилась бы сложная проблема размещения РЗЭ в менделеевской таблице.

Пятивалентного «дидима» Б. Браунер, естественно, так и не получил. Теперь известно, что лантаноиды не способны проявлять такой степени окисления. Зато, пытаясь более точно определить атомную массу «дидима», Б. Браунер решил выделить элемент в возможно более чистом виде. И при этом он обнаружил, что «дидим», очищенный от «самария», сам может быть разделен на три фракции, несколько различающиеся по молекулярным массам. К такому выводу ученый пришел в 1883 г., но дальнейшие исследования по разным причинам он вынужден был прекратить.

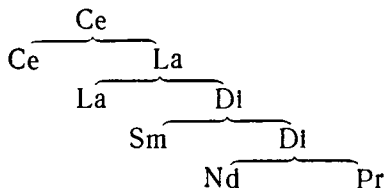
А ведь он был близок к тому, чтобы окончательно перечеркнуть старый «дидим».

Честь же поставить точку в изучении «дидима» выпала на долю австрийского химика К. Ауэра фон Вельсбах. Он оказал исследованию химии РЗЭ большую услугу. О каком-либо практическом применении редких земель до тех пор не было известно. К. Ауэр фон Вельсбах привлек к ним внимание промышленности. В те времена весь мир преимущественно пользовался газовым освещением. К. Ауэр фон Вельсбах в 1884 г. изобрел новый газокалильный колпачок, сетка которого пропитывалась специальным составом, содержащим соли РЗЭ. Это резко увеличивало яркость освещения и значительно продлевало сроки использования колпачков. Они получили название «ауэровских». Промышленность предъявила запросы на сотни килограммов редкоземельных минералов. Это стимули-



ровало поиски их новых месторождений, и в 1886 г. в Бразилии были обнаружены богатейшие залежи так называемого монацитового песка, содержащего много РЗЭ. А тем самым химики окончательно перестали испытывать дефицит в редкоземельных образцах.

8 июня 1885 г. К. Ауэр фон Вельсбах на заседании Венской Академии наук рассказал о том, что ему удалось расщепить «дидим» на два компонента, два составляющих его элемента. Одному он дал имя празеодим (по-гречески «светло-зеленый близнец» из-за светлогозеленого цвета его солей), второму — неодим (новый близнец). От старого «дидима» не осталось даже названия! Вот как теперь выглядело цериевое редкоземельное дерево:



### ГАДОЛИНИЙ И ДИСПРОЗИЙ

Этими двумя элементами завершается история открытия РЗЭ в XIX в., и в первом случае решающая роль принадлежит Ш. Мариньяку.

На с. 110 мы упомянули, что этому ученому удалось разделить «самарий» на две фракции:  $Y_\alpha$  и  $Y_\beta$ . С  $Y_\beta$  вопрос решился сразу же; зато  $Y_\alpha$  доставила немало хлопот. Ш. Мариньяк не отважился сразу признать, что она соответствует новому элементу. Такой вывод сделал в 1886 г. П. Лекок де Буабодран. Возник вопрос о названии, и П. Лекок де Буабодран обратился к Ш. Мариньяку с просьбой согласиться дать новому элементу имя гадолиний (в честь основателя истории РЗЭ — Ю. Гадолина). Согласие было получено. Но удивительно, чем было вызвано такое великодушие Ш. Мариньяка, который никогда не выдвигал себя в число хотя бы соавторов открытия, не говоря уже о приоритетных претензиях. Нам кажется несомненным, что честь открытия гадолиния должна быть приспана обоим ученым.

Зато единоличная заслуга П. Лекока де Буабодрана в открытии диспрозия (1886) несомненна. Приготовив достаточно чистый «гольмий», ученый тщательно исследовал его спектр и обнаружил в нем новые линии, которые довольно определенно свидетельствовали о наличии в «гольмии» примеси неизвестного элемента. Проведя большую серию перекристаллизаций, П. Лекок де Буабодран отделил эту примесь. Тем самым и гольмий обрел окончательную дату открытия.

Название диспрозий происходит от греческого слова, означающего «труднодоступный». Оно оказалось символическим, поскольку понятие «труднодоступность» как нельзя лучше применимо к истории обнаружения РЗЭ.

### СМУТНОЕ ВРЕМЯ В ИСТОРИИ РЗЭ

Если обратиться к современному списку редкоземельных элементов, то оказывается, что они после 1886 г. почти все были известны. Отсутствовал лишь прометий (это совершенно особый случай), да предстояло появиться на свет европий и лютеций, что случилось уже в двадцатом столетии. Основной массив РЗЭ был обнаружен, оставались частности. Но кто догадывался об этом во второй половине 80-х годов прошлого века? Кто мог с уверенностью сказать, что природная кладовая РЗЭ почти уже исчерпана?

Скорее (и охотнее) мысль ученых развивалась в противоположном направлении — в ожидании блистательных открытий новых порций редких земель, подобно открытиям «самария» и гадолиния, празеодима и неодима, гольмия и тулия. И не так просто было поставить какое-то строгое ограничение желеаемому. В периодической системе РЗЭ должны были занимать обширное пространство между барием и танталом. Разница в величинах их атомных масс составляла 45 единиц. В этот промежуток могло быть втиснуто большое число элементов — как известных РЗЭ, так и еще неизвестных. Сколько именно, никто не мог ответить. Двадцать, тридцать или сорок, наконец, — все эти оценки находились в пределах разумного. И вот такая зыбкая почва оказалась благодатной для поистине массовых открытий новых РЗЭ.

Многие видные, знающие цену действительным успехам химии с энтузиазмом принимались за очередные расщепления известных РЗЭ и получали удивительные результаты, которые спустя короткое время сами же признавали ошибочными. Открыватель скандия Л. Нильсон и его ассистент Г. Крюсс в 1887 г. черным по белому написали, что гольмий может быть разделен на четыре составляющие, а диспрозий — на три. Словом, одним махом на свет появились семь новорожденных РЗЭ. Б. Браунер, тщательно взвешивавший каждое слово, прежде чем предать его гласности, обнаруживает в церии примесь, которую называет метацерий. И так далее.

Уж очень уверовали ученые в спектрометрический метод: обнаружена новая линия в спектре — значит, открыт новый элемент. Спектральный анализ того времени был еще сравнительно молод, и однозначно установить, когда новая линия действительно говорит о новом элементе, а когда она принадлежит примеси элемента давно известного, удавалось не всегда. Вот один, пожалуй, основной источник ложных открытий РЗЭ. Дру-

гой состоял в однообразности операций их разделения. Двумя методами довольствовались химики: дробной кристаллизацией и дробным осаждением. В первом случае использовалась определенная разница в растворимости солей РЗЭ, во втором — их различие в основности. Как установить, получена, наконец, чистая редкая земля или же она сохранила примеси? Время от времени нужно было определять молекулярную массу выделяемого оксида РЗЭ. Если она сохраняет более или менее постоянное значение, следовательно, цель достигнута. Но уж очень капризным был этот метод контроля.

80-е годы — время, когда закон периодичности и периодическая система Д. И. Менделеева получили достаточно широкое признание. Теперь любой вновь открытый химический элемент уже нельзя было мыслить вне менделеевской таблицы. Ему должно было соответствовать определенное место в ней. РЗЭ почти все оставались вне системы. Не потому, что в последней отсутствовали свободные места; их было в избытке между барием и танталом. Эти места не соответствовали свойствам РЗЭ. Если их размещать по отдельным группам таблицы, это означало бы, что во все группы, кроме III и IV, внесены чужеродные элементы. Вот почему Б. Браунер так настойчиво стремился доказать пятивалентность дидима. Так ли уж трудно было не наделать ошибок в области РЗЭ, если эти элементы вступали в конфликт с периодической системой? Пожалуй, впервые в истории химических элементов возникла идея, что РЗЭ, может быть, вовсе не являются элементами в обычном понимании этого слова, что они как бы представляют собой разновидности обыкновенных элементов. Именно поэтому они (эти разновидности) так бесподобно близки по свойствам.

Подобная точка зрения исходила от человека, с именем которого мы уже встречались в книге и встретимся еще не раз. Это был английский ученый В. Крукс, открыватель таллия. В. Крукс считал, что РЗЭ — это и есть разновидности, модификации обычных элементов. Такие разновидности он назвал метаэлементами. Он делал свои выводы на основе спектральных исследований. Спектральный анализ здесь подвел. П. Лекок де Буабодран показал, что наблюдения В. Крукса ошибочны.

Так рухнула гипотеза метаэлементов. Но ведь бывает, что даже в самой фантастической идее порой содержится рациональное зерно. Полагая обычные элементы состоящими из смеси метаэлементов, В. Крукс допускал для каждого из элементов существование разновидностей атомов. Он даже предлагал заменить термин «элемент» понятием «элементная группа».

Это уже повод для сопоставления с будущим. Попробуйте сравнить со взглядами В. Крукса идеи о том, что многие химические элементы являются смесью изотопов. И окажется, что

В. Крукс с поразительной точностью предвосхитил грядущие представления об изотопии.

Смутным временем в истории РЗЭ мы назвали последние годы XIX в. Но шаг за шагом все четче проступали контуры истины. Уже некоторые ученые более или менее точно оценивали возможное количество РЗЭ. Например, датский физик Ю. Томсен прямо попал в точку, назвав число 15. Это тот самый Ю. Томсен, который предложил лестничную форму таблицы Д. И. Менделеева, применяемую и сейчас. Б. Браунер предложил вариант размещения РЗЭ в периодической системе, поместив их в одну группу, — словом, так, как принято в наши дни.

На Всемирной выставке в Париже в 1900 г. экспонировались образцы металлических лантана, церия и неодима, что считалось большим достижением науки и техники.

### ИТТЕРБИЙ И ЛЮТЕЦИИ

Знакомый вам с первых строчек этой главы Ж. Урбэн сделал много для развития химии РЗЭ. Он усовершенствовал методы их разделения, получил некоторые оксиды в очень чистом виде (для получения чистого тулия Ж. Урбэну пришлось провести 15 000 перекристаллизаций), уточнил значения атомных масс. Но самому открыть новый элемент ему никак не удалось.

Удача пришла к нему только в 1907 г. Ученый сумел доказать, что старый мариньяковский «иттербий» есть смесь двух элементов. За одним из них Ж. Урбэн сохранил название иттербий, и потому подтянная дата рождения иттербия — 1907 г. Другому элементу исследователь дал имя лютеций (в честь старинного названия Парижа — Лютеция).

Но оказалось, что в то же самое время, когда Ж. Урбэн манипулировал с «иттербием», аналогичную операцию проводил и ниспровергатель дидима К. Ауэр фон Вельсбах. Расщепив «иттербий», австрийский химик предал это имя забвению, а составляющие его элементы назвал альдебараний и кассиопей, заимствовав эти имена из словаря астрономов.

Однако статья Ж. Урбэна появилась в печати на несколько месяцев раньше, и поэтому его считают автором открытия лютеция. Правда, в немецкой научной литературе название кассиопей и символ Sr употреблялись долгое время. Да и вообще многие ученые считали результаты К. Ауэра фон Вельсбаха более надежными и достоверными. После церия это был второй случай в истории РЗЭ, когда приоритет открытия нового элемента оспаривали двое ученых из разных стран. Впрочем, к ним с полным основанием мог добавиться и третий — американский химик Ч. Джеймс. Он самостоятельно установил, что «иттербий» есть смесь, но описал свои опыты после того, как

вести о работах Ж. Урбэна и К. Ауэра фон Вельсбаха достигли берегов Америки.

Лютеций оказался последним из РЗЭ, обнаруженным в природе и замыкающим редкоземельный ряд. Ж. Урбэн так не считал. В 1911 г. он возвестил об открытии нового элемента — кельтия, полагая, что в периодической системе он должен стоять после лютеция. Как выяснилось впоследствии, кельтий был ошибкой эксперимента. Ж. Урбэн неправильно расшифровал его спектр: содержащиеся в нем новые линии в действительности соответствовали спектральным линиям известных элементов.

### УРОКИ ИСТОРИИ РЗЭ

Она весьма поучительна — эта история. Ее писали десятки самоотверженных и трудолюбивых химиков нескольких поколений, ибо ищущим легкой славы и удачи нечего было делать в химии редких земель. Утомительное однообразие бесконечных операций разделения элементов-близнецов требовало громадного терпения.

История РЗЭ — это единый целостный процесс, из которого нельзя выбросить ни одного звена. Открытие одного элемента исподволь подготавливало открытие другого. Даже бесчисленные ошибки в конечном счете работали на пользу дела. На них учились, ученые совершенствовали методы исследования, проверяли результаты свои и своих коллег. Ни в одном другом случае повторное обнаружение нового элемента не имело такой ценности, как в истории РЗЭ. Истина постепенно извлекалась из моря ошибок.

Течение истории РЗЭ в огромной степени зависело от обнаружения новых редкоземельных минералов. Мы уже рассказывали, какую роль сыграли открытия месторождений самарскита и монацита: после этого ученые перестали испытывать нужду в образцах для исследований. Подобной зависимости вы не найдете в истории других элементов. И наконец, ничто не доставляло таких трудностей периодической системе, как проблема размещения в ней РЗЭ. Ведь ученые не знали, сколько же РЗЭ существует в действительности, в чем заключается причина их удивительного химического сходства. Это стало ясным лишь после того, как датский ученый Н. Бор разработал в 1921 г. свою теорию периодической системы. Физику удалось сделать то, над чем долгое время бились химики. Но и в наши дни продолжают споры о том, как наилучшим образом разместить РЗЭ в менделеевской таблице.

## ГЕЛИЙ И ДРУГИЕ ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ



Плеяду инертных газов (теперь их называют инертными элементами) составляют шесть газообразных элементов: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон. Все они чрезвычайно мало распространены в природе. Долгое время после их обнаружения полагали, что они вообще не могут образовывать химические соединения, откуда, собственно, и происходит название «инертные» или «благородные» (В. Рамзай предлагал для них и другое название — редкие газы, но оно не закрепилось). Именно в силу своей редкости и инертности они были открыты сравнительно поздно (в самом конце XIX в.), когда достаточно высокого уровня достигла техника физических исследований, а именно методы спектрального анализа и способы получения газов в жидком состоянии. Характерно, что все инертные газы удалось выделить в свободном состоянии (в котором они только и встречаются в природе), и притом за очень короткий срок — с 1894 по 1900 г. Решающая роль в открытии аргона, гелия, неона, криптона и ксенона принадлежит фактически одному ученому — В. Рамзаю, выдающемуся английскому физико-химику. За это научное достижение ему была присуждена Нобелевская премия по химии (1904).

Из общего русла исследований выпадают те, которые связаны с историей открытия гелия и радона. Радон был найден в результате изучения явления радиоактивности и, следовательно, благодаря применению радиометрического метода. Поэтому о нем мы расскажем в главе XI, посвященной истории открытия радиоактивных элементов. Проблема обнаружения гелия занимает исключительное место во всей истории химических элементов. Дело в том, что сначала, в 1868 г., в спектре солнечных протуберанцев обнаружили линию, которая не соответствовала ни одному из элементов, существующих на Земле. Этот факт и позволял многим ученым утверждать, что на Солнце присутствует неизвестный элемент, названный гелием. В земных же объектах гелий был найден 27 лет спустя и впервые выделен в материальной форме.

Необычная история открытия гелия привлекала внимание многих ученых и популяризаторов науки. Это привело к тому, что действительная последовательность событий оказалась (в многочисленных описаниях) искаженной и обросла подробностями, на деле вовсе не имевшими места. Сложилась даже легенда — красивая, впечатляющая, но столь же далекая от истины, — об открытии солнечного элемента.

Как правило, авторами обнаружения гелия на Солнце называют двух ученых-астрономов — француза Ж. Жансена и англичанина Н. Локьера. Поводом к открытию считают полное солнечное затмение 18 августа 1868 г., особенно хорошо наблюдавшееся в районах, омываемых Индийским океаном. Далее события описывают так, что 26 октября этого года на заседании Парижской Академии наук были зачитаны письма Ж. Жансена и Н. Локьера, в которых отмечалось существование в спектрах Солнца, сфотографированных во время затмения, полой желтой линии  $D_3$ , соответствующей неизвестному на Земле элементу. В честь этого выдающегося события, т. е. открытия нового элемента на Солнце (впервые не в земных объектах), была отчеканена специальная медаль.

В этом привлекательном изложении все оказалось неверно, кроме упомянутых выше двух дат.

Прежде всего Н. Локьер в августе 1868 г. не был на берегах Индийского океана и не наблюдал полного солнечного затмения. То, что созерцал Ж. Жансен, относится к тому времени, когда затмение уже кончилось. Полученный им результат имел огромное значение для астрономии, но не для истории открытия будущего гелия. Ж. Жансену впервые удалось наблюдать солнечные протуберанцы (гигантские выбросы раскаленной солнечной материи) во внезатменное время (ранее это никогда не удавалось) и оценить их природу. Вот какую телеграмму получила от него 24 августа Парижская Академия наук: «Наблюдалось затмение, протуберанцы, спектр исключительный и неожиданный, протуберанцы газообразной природы».

До тех пор ученые затруднялись сказать, что же представляют собой протуберанцы. Теперь им стало ясно, что они являются выбросами газообразной материи и имеют сложный химический состав. Подробное изложение своих наблюдений Ж. Жансен дал в письме, которое дошло до Парижа только через 40 дней. Его на две недели опередило письмо другого французского астронома — С. Райе. Он также наблюдал затмение и сделал выводы относительно протуберанцев. А что же делал в это время Н. Локьер? Не покидая пределов Англии, он с помощью специально сконструированного спектроскопа наблюдал протуберанцы, определял положения линий в их

спектрах и 23 октября послал описание своих работ в Парижскую Академию. По удивительному стечению обстоятельств, его письмо прибыло по адресу в тот же день, что и письмо Ж. Жансена.

И вот 26 октября на заседании Академии зачитываются письма Ж. Жансена и Н. Локьера. Но в них нет ни слова о гипотетическом солнечном элементе, ни упоминания о линии, которая позднее была отождествлена с характерной линией гелиевого спектра. Есть лишь указания на то, что впервые удалось наблюдать и изучать протуберанцы во внеатмосферное время. Именно в память об этом событии была выбита медаль.

Итак, никакого гелия не открыли Ж. Жансен и тем более Н. Локьер 18 августа 1868 г. Их наблюдения лишь дали стимул стремительному изучению протуберанцев во внеатмосферное время. Подобными исследованиями стали заниматься многие астрономы. И вот тогда-то появляются указания, что в спектрах протуберанцев содержится линия, которую нельзя приписать ни одному элементу, известному на Земле. Наиболее четко эту линию наблюдал в январе 1869 г. итальянский астроном А. Секки; немного позже он присвоил ей общепринятое обозначение  $D_3$ . Почему же имя А. Секки не поставить в один ряд с именами Ж. Жансена и Н. Локьера? Ведь он сыграл в судьбе гелия отнюдь не меньшую роль, чем его предшественники. Но тот же А. Секки высказал предположение, что линия  $D_3$  в действительности может принадлежать известному элементу, например водороду, но находящемуся в условиях высоких давлений и температур. Если это предположение не удалось бы подтвердить, то А. Секки согласился бы считать линию  $D_3$  отвечающей какому-то неизвестному на Земле элементу.

Задачу, поставленную А. Секки, пытались разрешить Н. Локьер и Э. Франкланд, но им не удалось наблюдать каких-либо изменений в спектре водорода. Поэтому в своей статье от 3 апреля 1871 г. Н. Локьер уже употреблял выражение «X, новый элемент». Есть указания, что название «гелий» (от греческого слова *гелиос* — «солнечный») было предложено примерно в это время Э. Франкландом. А впервые публично слово «гелий» произнес на собрании Британской ассоциации ее президент В. Томсон (лорд Кельвин) 3 августа того же года.

Даже если теперь признать открытие гелия свершившимся фактом, то это открытие по-прежнему выглядит необычным. Ведь он оказался единственным химическим элементом, который нельзя было выделить в материальной форме. Каков же гелий в обычных условиях: газ, жидкость или твердое тело? Каковы его свойства? Какова его атомная масса и где он должен располагаться в естественном ряду элементов?

Ни на один из этих вопросов ученые не могли получить даже приблизительного ответа. Кроме того, сомнение, высказанное А. Секки, сохранило свою силу. В истории гелия наступил



период, когда он был лишь гипотетическим элементом. Ученые относились к нему далеко не единодушно. Д. И. Менделеев твердо придерживался утверждения А. Секки, что ярко-желтую линию могли давать спектры других, известных элементов, находящихся в условиях высоких температур и давлений. Но В. Крукс всецело признавал самостоятельность гелия и видел в нем первичную материю, из которой путем последовательного усложнения произошли все прочие элементы.

Порой казалось, что гелий не одинок в своей загадочности. Астрономы обнаруживали новые линии в спектрах различных космических объектов: Солнца, звезд, туманностей и т. п. И появился целый список гипотетических элементов: короний, арконий, небулий, протофтор. Как выяснилось много лет спустя, это были ошибки; подтвердилась лишь реальность гелия.

Но для этого гелию пришлось показать свое земное лицо. И здесь также все началось со случайности.

В. Рамзай 1 февраля 1895 г. получил от сотрудника Британского музея К. Миерса короткое письмо. К этому времени В. Рамзай уже был широко известен в качестве открывателя аргона. Содержание письма показывает, что адресат был выбран не случайно. К. Миерс обращал внимание на опыты американского исследователя В. Гильдебранда, проводившиеся в Геологическом институте США еще в 1890 г. При нагревании некоторых ториевых и урановых минералов (например, клевета) выделялся газ, химически неактивный; спектр его был похож на спектр азота, хотя и содержал новые линии.

Уже потом сам В. Гильдебранд признавался В. Рамзаю, что у него было искушение связать эти линии с новым элементом. Однако коллеги отнеслись к наблюдениям В. Гильдебранда скептически, и он счел за лучшее прекратить дальнейшие работы. Между тем К. Миерс полагал, что многочисленные случаи содержания азота в природных уранатах делают целесообразной постановку соответствующего эксперимента.

В. Рамзай, по всей вероятности, предполагал, что неактивный газ В. Гильдебранда может оказаться аргоном, а потому не возражал против пожелания К. Миерса и уже 5 февраля приобрел немного клевета. Однако сам В. Рамзай, поглощенный изучением аргона и попытками получить его соединения, экспериментировать с клеветом не стал. Эту работу он поручил своему ученику Д. Метьюзу. Тот начал обрабатывать минерал горячей серной кислотой и, подобно В. Гильдебранду, наблюдал образование пузырьков газа, напоминавшего азот.

Когда удалось собрать достаточное количество газа, В. Рамзай провел (14 марта) его спектральный анализ. Картина наблюдалась неожиданная: в спектре отчетливо высвечивала яркая полоса, линий которой не было в спектрах азота и аргона.

Хотя в его руках еще не накопилось достаточно фактического материала, В. Рамзай предположил, что в клевете, кро-

ме аргона, содержится еще один неизвестный газ. Целая неделя ушла на то, чтобы выделить его в возможно более чистом состоянии. В течение 22 марта В. Рамзай в присутствии гостившего у него в лаборатории Б. Браунера сравнивал спектры аргона и неизвестного газа. В. Рамзай дал этому газу временное название «криптон» (от греческого слова *криптос*, означающего «тайный, скрытый»). В данном случае оно действительно оказалось временным и закрепилось в качестве имени другого инертного газа; 23 марта ученый записал в дневнике, что яркая желтая линия «криптона» не принадлежит натрию и в спектре аргона отсутствует. (В конце 60-х годов нужно было доказать отличие линии солнечного гелия  $D_3$  от ярко-желтой линии натрия. История, как видно, кое в чем повторялась).

Еще не доверяя себе окончательно, В. Рамзай послал ампулу с газом В. Круксу. Спустя сутки от В. Крукса была получена телеграмма следующего содержания: «Криптон есть гелий, 587,49, приходите и посмотрите». Число 587,49 соответствовало длине волны солнечного гелия на специально проградуированной шкале. Фактически только эти данные облегчили опознание земного гелия. В целом же история этого открытия была самостоятельной.

Ученые получили возможность всесторонне изучать гелий — новый химический элемент, уже не гипотетический. Полная химическая инертность гелия не настораживала, ведь к этому времени был известен подобный прецедент с аргоном (1894).

Впервые короткое сообщение об открытии гелия на Земле В. Рамзай опубликовал 29 марта 1895 г. в журнале «*Chemical News*», издаваемом В. Круксом. Но интересно, что почти в то же самое время земной гелий в том же самом клевеите был обнаружен в Швеции П. Клеве (именем которого ранее назван минерал) и его ассистентом А. Ланглетом. Но это наблюдение запоздало, и шведские химики лишь выразили досаду, ни в коей мере не претендуя на приоритет.

Земной гелий сразу стал общепризнанным, и не было попыток опровергнуть результаты В. Рамзая. Прошло еще немного времени, и гелий был обнаружен не только в клевеите, но и в других минералах и минеральных водах. В 1898 г. удалось установить присутствие гелия в земной атмосфере.

## АРГОН

Если бы вы прочли фразу: «Инертные газы открыл Г. Кавендиш в 1785 г.», то, наверное, сочли бы ее за розыгрыш или мистификацию. Но, как это ни парадоксально, по сути своей она не содержит ошибки. Только слово «открыл» в ней неправильно. С таким же основанием можно было утверждать об

открытии водорода Р. Бойлем в 1660 г. или М. В. Ломоносовым в 1745 г. В своих экспериментах Г. Кавендиш лишь наблюдал «нечто», суть которого стала ясна лишь сто с лишним лет спустя. В одной из лабораторных записей Г. Кавендиш отмечал, что при пропускании электрической искры через смесь азота с избытком кислорода он получил небольшой остаток, составлявший не более  $\frac{1}{125}$  от первоначального объема смеси. Этот загадочный пузырек оставался неизменным при дальнейшем действии электрического разряда. Теперь мы вправе утверждать, что он содержал смесь инертных газов, чего Г. Кавендиш, конечно, не мог бы ни понять, ни объяснить.

Наблюдение знаменитого английского физика описал в 1849 г. биограф Г. Кавендиша Г. Вильсон в своей книге «Жизнь Генри Кавендиша». В начале 80-х годов В. Рамзай изучал взаимодействие газообразного азота с водородом и кислородом в присутствии платинового катализатора. Ничего из этих исследований не получилось, и В. Рамзай даже не стал публиковать результаты опыта. Как вспоминал впоследствии сам В. Рамзай, в то же время он прочитал книгу Г. Вильсона и против строк, содержащих описание его (Кавендиша) эксперимента, написал: «Обратить внимание». Более того, В. Рамзай поручил своей лаборантке К. Вильямс повторить опыт Г. Кавендиша. Неизвестно, чем завершилась эта попытка. Скорее всего ничем. Но воспоминание об этом эпизоде, сохранившееся у В. Рамзая (скрытая память, по его собственным словам), сыграло определенную роль в предыстории открытия аргона. Главным действующим лицом этой предыстории поначалу оказался английский физик Дж. Рэлей, а историческим фоном — необходимость дальнейшего развития атомно-молекулярного учения. Существенным для подобного развития было уточнение величин атомных масс элементов. Многочисленные эксперименты по их определению приводили к выводу, что в подавляющем большинстве случаев они являются нецелочисленными. Между тем еще в 1815—1816 гг. английский врач В. Праут высказал одну из величайших в истории естествознания гипотез, что атомы всех химических элементов состоят из атомов водорода. В таком случае атомные массы могли быть только целочисленными величинами. Поэтому либо Праут не прав, либо нецелочисленность атомных масс есть результат ошибочных экспериментов.

Чтобы разрешить это противоречие, требовались новые исследования состава и природы газов. К этому и призывал Дж. Рэлей. В первую очередь он считал необходимым провести точные определения плотностей основных газов атмосферы — азота и кислорода, ибо расчет их атомных масс мог быть осуществлен на основании данных по плотностям.

В популярном английском журнале «Nature» от 29 сентября 1892 г. Дж. Рэлей опубликовал краткую заметку, которая,

казалось бы, касалась мелочи: значения плотностей азота, выделенного из воздуха, и азота, полученного при пропускании смеси воздуха и аммиака над раскаленной медной проволокой, были различными. Разница была невелика, всего 0,001, но ее никак нельзя было объяснить ошибкой эксперимента. Тяжелее оказывался атмосферный азот. Так появилась загадка, которая выражалась словами «аномально высокая плотность атмосферного азота». Азот, полученный любыми доступными химическими способами, всегда был легче на одну и ту же величину.

Откуда же такое разноречие? Этим вопросом и заинтересовался В. Рамзай. 19 апреля 1894 г. он встретился с Дж. Рэлеем, и ученые обсудили проблему. Но каждый остался при своем мнении. В. Рамзай считал, что в атмосферном азоте содержится примесь более тяжелого газа. Дж. Рэлей, напротив, полагал, что все объяснится, когда в «химическом» азоте будет обнаружена примесь более легкого газа.

Позиция Дж. Рэля казалась более заслуживающей внимания. Ведь состав атмосферы тщательно изучался на протяжении ста с лишним лет. Считалось неправдоподобным, чтобы при этом изучении какие-либо компоненты воздуха остались неуловимыми. Быть может, здесь самое время вспомнить опыт Г. Кавендиша? Когда же, наконец, сработает «скрытая память», о которой впоследствии говорил В. Рамзай? И она начинает работать: 29 апреля В. Рамзай отправил письмо жене. «Вполне вероятно, — писал он, — что в азоте содержится какой-либо инертный газ, который ускользнул от нашего внимания. Поэтому К. Вильямс работает над этим сейчас, соединяя азот с магнием и пытаясь установить, что осталось. Мы можем открыть новый элемент».

Письмо прямо-таки дышит уверенностью. Предполагается, что неизвестный газ — это новый элемент. И что он, подобно азоту, инертен, т. е. с трудом вовлекается в химические взаимодействия. Чтобы этого незнакомца от азота отделить, последний все-таки нужно химически связать, и В. Рамзай использует для этого реакцию поглощения азота раскаленными магниевыми стружками ( $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$ ) — единственный, пожалуй, пример, когда химия сыграла определенную роль в открытии инертных газов.

Но, полемизируя сам с собой, В. Рамзай допускает и другую возможность: неизвестный газ не есть новый элемент, а представляет собой лишь аллотропическую разновидность азота, молекула которой состоит из трех атомов —  $\text{N}_3$ , подобно тому как у кислорода:  $\text{O}_2$  — молекулярный кислород и  $\text{O}_3$  — озон. Поглощение магнием азота должно было сопровождаться распадом молекулы  $\text{N}_2$  на атомы; одиночный же атом N мог присоединиться к  $\text{N}_2$ , образуя  $\text{N}_3$ . Так рассуждал В. Рамзай. Позднее представление о молекуле  $\text{N}_3$  оказалось сильным козырем

в руках противников аргона. Бесплодные попытки выделить озоноподобный азот растянулись на два с лишним месяца, но зато к 3 августа В. Рамзай располагал 100 см<sup>3</sup> газа, который был азотом, с плотностью 19,086.

О своем успехе ученый написал В. Круксу и Дж. Рэлею. Первому он послал ампулу с газом для спектроскопических исследований; что касается второго, то Дж. Рэлей самостоятельно собрал небольшое количество нового газа. В середине августа В. Рамзай и Дж. Рэлей встретились на научном заседании и сделали совместное сообщение. Они описали спектр газа и особо подчеркнули, что наиболее характерным его свойством является химическая инертность. Многие коллеги ученых с интересом выслушали сообщение, но выразили удивление: как это воздух может еще содержать новую примесь? А известный физик О. Лодж даже спросил: «Не открыли ли вы, господа, и имени этого газа?»

Вопрос о названии решился в начале ноября, когда В. Рамзай предложил Дж. Рэлею, принимая во внимание исключительную химическую инертность газа, назвать его аргоном (от греческого слова, означающего «недеятельный») и присвоить ему символ А (впоследствии стали писать Ar). 30 ноября президент Королевского общества лорд Кельвин (тот самый В. Томсон, который в 1871 г. впервые публично употребил название «гелий») охарактеризовал открытие новой составной части атмосферы как выдающееся научное событие минувшего года. Но природа этой составной части казалась непонятной. Можно ли ее считать химическим элементом? Такие авторитеты, как Д. И. Менделеев или Дж. Дьюар (он изобрел знаменитый сосуд для хранения жидкого воздуха), полагали, что аргон — это N<sub>3</sub>. Абсолютная химическая инертность аргона была новым качеством, доселе невиданным в химии, и потому изучить аргон было трудным делом (в частности, определить атомную массу аргона). Кроме того, выяснилось, что в отличие от всех других известных элементарных газов аргон еще и одноатомен, т. е. его молекула состоит из одного атома.

Выступая в Русском химическом обществе 14 марта 1895 г., Д. И. Менделеев заявил: атомная масса аргона (равная 40) не соответствует периодической системе; в ней нет места для нового газа. А, следовательно, аргон является конденсированным азотом N<sub>3</sub>.

Понадобилось немало времени, чтобы удалось разгадать многие загадки аргона. Определенную роль здесь сыграло открытие гелия, тоже оказавшегося совершенно инертным химически и одноатомным газом. Пара аргон — гелий позволила говорить о том, что существование подобных газов не случайность, а закономерность. Можно было ожидать открытий новых представителей этого семейства. Но прежде чем это произошло, миновало около трех лет. Но в эти годы ученые суме-



*В. Рамзай*

ли основательно изучить свойства гелия и аргона, точно определить их атомные массы и высказать идеи о размещении обоих элементов в периодической системе.

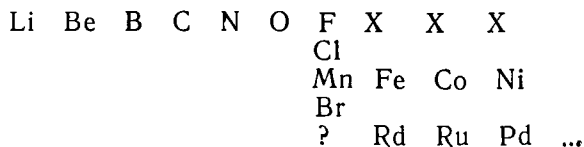
### КРИПТОН, НЕОН, КСЕНОН

Почему же в истории инертных газов наступило затишье? Здесь было несколько причин. Одна из них состояла в том, что ученые работали с очень небольшими объемами аргона и гелия. Чтобы добыть их из воздуха, приходилось химическим путем избавляться от кислорода, азота, водорода и углекислого газа. А ведь все инерт-

ные газы составляли ничтожную часть земной атмосферы. Заметить на фоне аргона и гелия примеси их аналогов оказалось сложной задачей. Другая причина заключалась в химической инертности аргона и гелия. На них не действовали даже самые активные реагенты (например, такие, как фтор). В изучении инертных газов химикам делать было нечего, и лишь от физических методов ученые ожидали результатов. Однако требовались более совершенные физические методы. Их и удалось разработать в период затишья. Исследователи отработали технику работы с малыми количествами газов, усовершенствовали спектрометры и приборы для определения плотностей газов. Наконец, произошло событие, в истории инертных газов сыгравшее первостепенную роль. Два инженера У. Хэмпсон в Англии и Г. Линде в Германии изобрели эффективный процесс сжижения газов. У. Хэмпсон построил установку, которая давала 1 л жидкого воздуха в 1 ч. Эти успехи подтолкнули творческую мысль ученых. В начале 1898 г. ассистент В. Рамзая М. Траверс начал конструировать холодильный аппарат для получения больших объемов жидкого аргона. Поскольку составные части атмосферы сжижаются при различных температурах, газы можно было просто отделять друг от друга.

Открытия аргона и гелия замечательны еще и тем, что заставили химиков размышлять не только о причине химической инертности (ее поняли почти четверть века спустя), но и над судьбами закона периодичности и периодической системы — они оказались перед серьезной угрозой. Три важнейшие характеристики аргона и гелия (величины атомных масс, валентность, равная нулю, одноатомная молекула) оставили оба газа вне системы. Вот почему Д. И. Менделеев первоначально так ухватился за спасительную мысль относительно  $N_3$ .

История порой удивительно предвосхищает будущее. Аргон еще окончательно не открыт, а 24 мая 1894 г. В. Рамзай пишет письмо Дж. Рэлею, в котором спрашивает своего коллегу: не приходило ли ему в голову, что в периодической таблице есть места для газообразных элементов? Например:



В. Рамзай допускал, что в малом периоде системы элементов Д. И. Менделеева может быть такая же триада элементов, как триады железа и платиновых металлов в больших периодах. Открытия аргона и гелия наводили на мысль, что эти газы могут занять места двух X. Но величины атомных масс этих элементов (соответственно 4 и 40) оказались слишком различными, чтобы символы He и A могли соседствовать в одном периоде. Постепенно идея новых триад отошла на задний план, и В. Рамзай стал склоняться к другой идее, что инертные газы как бы располагаются на концах каждого периода. В таком случае между гелием и аргоном можно было ждать промежуточного элемента с атомной массой около 20. О нем-то и произнес речь В. Рамзай в августе 1897 г. на заседании Британской ассоциации в Торонто. Речь носила знаменательное название «Неоткрытый газ». Как говорил Рамзай, предметом его сообщения является новый газ. Он хотел описать его интересные свойства, но считал неблагоприятным скрывать от слушателей, что одно из самых замечательных свойств — это то, что он еще не открыт.

И опять мы чувствуем такую же уверенность, которая сквозила в письме В. Рамзая жене накануне открытия аргона. Но теперь то была уже не дерзость романтика, а убежденность, помноженная на опыт. Этот неоткрытый газ впоследствии оказался неонем. Но по прихотливому стечению обстоятельств, что нередко бывает в науке, открытию предшествовало другое событие. Обнаружить новый газ, очевидно, можно было путем постепенного испарения жидкого воздуха и анализа соответствующих фракций, причем особый интерес представляли фракции более легкие, чем аргон. 24 мая 1898 г. В. Рамзай и М. Траверс получили сосуд Дьюара с жидким воздухом. К несчастью (а вероятно, и к счастью), воздуха оказалось слишком мало, чтобы заняться поисками предшественника аргона. Поэтому ученые решили использовать материал для отработки техники разделения жидкого воздуха. Проведя эту операцию, В. Рамзай и М. Траверс обнаружили к исходу дня, что в их распоряжении осталась наиболее тяжелая фракция.

Целую неделю она не привлекала внимания, пока 31 мая В. Рамзай не решил взяться за нее. Газ был очищен от возможных примесей азота и кислорода и подвергнут спектральному анализу. В. Рамзай и М. Траверс были бесконечно удивлены, когда увидели в спектре яркую желтую линию, которая не могла принадлежать ни гелию, ни натрию. В. Рамзай записал в дневнике: «31 мая. Новый газ. Криптон». Вспомните, что под этим именем некоторое время фигурировал будущий гелий. Теперь же это название окончательно вошло в историю инертных газов. Однако криптон оказался не тем неоткрытым газом, о котором говорил в своей речи В. Рамзай. Его плотность была больше, чем следовало из расчетов; большей величиной характеризовалась и атомная масса.

Открытие неона последовало незамедлительно. В. Рамзай и М. Траверс при перегонке воздуха отобрали легкие фракции, и в одной из них был обнаружен очередной инертный газ. По воспоминаниям В. Рамзая, имя «неон» (от греческого слова *neos* — «новый») предложил Вильям Рамзай-младший (двенадцатилетний сын ученого). Непосредственное наблюдение в данном случае осуществлял один М. Траверс (В. Рамзай отсутствовал). Это было 7 июня. Затем целая неделя ушла на подтверждение результатов, получение больших количеств неона и определение его плотности. Неон, как и ожидалось, оказался промежуточным между гелием и аргоном, хотя в чистом виде он пока не был выделен. Решить задачу полного разделения неона и аргона удалось позднее.

Теперь В. Рамзаю и М. Траверсу осталось обнаружить еще одного представителя плеяды инертных газов, но здесь оба исследователя не испытывали такой же уверенности, как перед открытием неона. В один из дней июля 1898 г. коллеги в очередной раз занимались перегонкой жидкого воздуха и разделением его на отдельные фракции. Более 50 фракций отобрали В. Рамзай и М. Траверс к полуночи; в последней из них (№ 56) обнаружили криптон. После этого была отобрана еще одна фракция (№ 57), полученная при нагревании аппарата и состоявшая главным образом из следов углекислого газа. В. Рамзай и М. Траверс заспорили, стоит ли проводить ее исследование, и решили вопрос положительно. Утром ученые наблюдали спектр фракции № 57. Он оказался своеобразным. Скорее всего, это новый газ, заключили они. Однако чистый ксенон был получен лишь в середине 1900 г. Название «ксенон» происходит от греческого слова *ksenos*, означающего «незнакомец».

## ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ КАК ПОВОД ДЛЯ РАЗМЫШЛЕНИЯ

Открытие инертных газов всегда называют среди четырех великих научных событий конца XIX в., приведших к революции в естествознании, наряду с открытием X-лучей (рентгенов-



ского излучения) явления радиоактивности и электрона. И это предпочтение, которое оказывают историки науки инертным газам, обусловлено многими причинами.

Удивительно яркой и феерической выглядит сама история их открытия. Загадочный солнечный элемент гелий был обнаружен на Земле, и один только этот факт подчеркнул, насколько более изобретательным и зорким стал человек в своем стремлении глубже и лучше понять природу.

Не менее поначалу загадочный аргон вселил смуту в умы ученых. Его химическая инертность словно и не давала оснований считать его элементом в обычном понимании, ибо он не проявлял химических свойств. Но исследователям пришлось привыкнуть к этой необычной ситуации и утвердиться в мысли, что могут быть элементы, неспособные к химическим взаимодействиям. Подобная мысль явилась очень плодотворной. Инертные газы способствовали представлениям о нулевой валентности. Они, далее, придали дополнительную стройность структуре периодической системы, образовав ее самостоятельную нулевую группу. Они спустя почти четверть века после своего открытия помогли Н. Бору развить теорию строения электронных оболочек атомов. Эта теория в свою очередь объяснила их инертность. А устройство атомов инертных газов легло в основу представлений об ионной и ковалентной связи. Итак, теоретическая химия многим обязана открытию этих элементов.

В начале 60-х годов они еще раз поразили научный мир. Ученые доказали, что ксенон (главным образом) и криптон все-таки способны образовывать химические соединения. Теперь их известно уже более 150. Парадоксальность столь позднего развенчания мифа о полной химической бездеятельности инертных газов очевидна и представляет любопытный штрих их истории.

Инертные газы относятся к числу наиболее редких стабильных элементов, существующих на Земле. Вот сведения, которые приводил еще сам В. Рамзай. Один объем гелия приходится на 245 000 объемов атмосферного воздуха, неона — на 81 000 000, аргона — на 106, криптона — на 20 000 000 и ксенона — на 170 000 000. С тех пор эти числа почти не изменились. В. Рамзай сказал как-то, что ксенона в воздухе меньше, чем золота в морской воде. Одна эта фраза стоит многих разглагольствований о том, сколь мучительным было познание инертных газов.

## ЭЛЕМЕНТЫ, ПРЕДСКАЗАННЫЕ НА ОСНОВЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (ГАЛЛИЙ, СКАНДИЙ, ГЕРМАНИЙ)



«Без периодического закона мы не имели никаких поводов предсказывать свойства неизвестных элементов, даже не могли судить о недостатке или отсутствии тех или других из них. Открытие элементов было делом одного наблюдения. И оттого-то только слепой случай и особая прозорливость и наблюдательность вели к открытию новых элементов... Закон периодичности открывает в этом... отношении новый путь»<sup>1</sup> — этими словами Д. И. Менделеев четко высказал мысль о том, что в истории химических элементов наступило время, когда стало возможным заранее предвидеть существование еще не открытых элементов и оценивать их важнейшие свойства.

Основу для этого давала периодическая система. Уже из самой ее структуры было в той или иной степени видно, где находятся пробелы, отвечающие неизвестным элементам. Зная же свойства их известных соседей по системе, можно было посредством логических рассуждений и простых арифметических операций оценить наиболее характерные свойства незнакомых элементов, рассчитать некоторые количественные параметры (атомная масса, плотность, температура плавления и кипения и т. д.). Но для этого требовалась громадная эрудиция в области химии. Ею обладал в полной мере Д. И. Менделеев. Помноженная на научную смелость и веру в справедливость закона периодичности, эрудиция великого ученого позволила ему сделать блестящие предсказания существования и свойств некоторых новых элементов.

Гениальные предвидения Д. И. Менделеева уже давно стали хрестоматийными, и ни один учебник химии не обходится без упоминания менделеевских прогнозов экаалюминия, экабора и экасилиция, которые впоследствии воплотились в галлий, скандий и германий.

Посмотрите на те сопоставления, которые приводятся ниже.

---

<sup>1</sup> Менделеев Д. И. Периодический закон. Основные статьи. Серия «Классики науки». М., 1958, с. 149—150.

### Экаалюминий Ea

Атомная масса  $\approx 68$   
Простое тело должно быть низкоплавкое

Плотность металла близка к 6,0  
Объем атома должен быть близок к 11,5

На воздухе не изменяется

Должен разлагать воду при кипении

Образует квасцы, но труднее, чем Al

$Ea_2O_3$  должна легко восстанавливаться до металла

Ea более летуч, чем Al, будет открыт методом спектрального анализа

### Экабор Eb

Атомная масса  $\approx 44$

Плотность  $\approx 3,0$

Объем атома около 15

Металл нелетуч и не может быть открыт спектральным анализом

Образует основной оксид

Воду будет разлагать при повышенной температуре

$Eb_2O_3$  в воде нерастворима, плотность  $\approx 3,5$

$Eb_2O_3$  с большим трудом образует квасцы

### Экасилиций Es

Атомная масса  $\approx 72$

Плотность  $\approx 5,5$

Атомный объем  $\approx 13$

Плотность  $EsO_2 \approx 4,7$

Основные свойства выражены слабо

$EsCl_4$  будет жидкостью, температура кипения  $\approx 90^\circ C$

Способность Es раскисляться низкая

Существует непрочное соединение  $EsH_4$

Существует металлоорганическое соединение  $Es(C_2H_5)_4$

### Галлий Ga

Атомная масса 69,72

Температура плавления  $29,75^\circ C$

Плотность 5,9 (тв.)

Атомный объем 11,8

Слабо окисляется при красном калении

Разлагает воду при высокой температуре

Дает квасцы

$NH_4Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Ga легко восстанавливается прокаливанием  $Ga_2O_3$  в токе водорода

Ga открыт спектроскопическим методом

### Скандий Sc

Атомная масса 45,1

Плотность 3,0

Атомный объем 15

Летучесть низкая

Образует основной оксид

Разлагает воду при кипении

$Sc_2O_3$  в воде не растворяется, плотность 3,864

$Sc_2O_3$  образует двойную соль  $3K_2SO_4 \cdot Sc_2(SO_4)_3$

### Германий Ge

Атомная масса 72,60

Плотность 5,327

Атомный объем 13,57

Плотность  $GeO_2$  4,280

$GeO_2$  имеет амфотерный характер

$GeCl_4$  — жидкость, температура кипения  $83^\circ C$

Ge с трудом образует низшие степени окисления

Получен легкоразлагающийся  $GeH_4$

Известно  $Ge(C_2H_5)_4$

В левых колонках даны свойства экаалюминия, экабора и экасилиция, какими их предсказывал Д. И. Менделеев; в правых — приведены современные сведения о свойствах галлия, скандия и германия. Нет нужды комментировать, насколько поразительно совпадение ожидаемого с действительным.

Вот как объясняет употребление приставки «эка» Д. И. Менделеев: «Чтобы не вводить в науку новые названия для ожидаемых элементов, я стану называть их по имени ближайшего низшего аналога из числа четных или нечетных элементов той же группы, прибавляя к названию этого элемента санскритские слова счета (*эка, дви, три, чатур* и т. д.)»<sup>1</sup>. (Санскритский язык относится к давно исчезнувшим, но от него производятся многие слова в различных современных языках.) Следовательно, ближайший аналог алюминия по группе будет экаалюминий и т. п.

## ГАЛЛИЙ

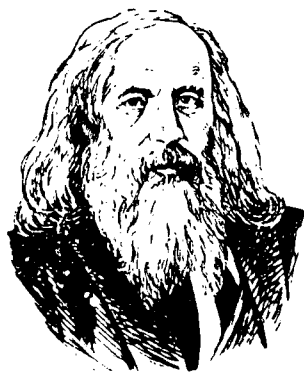
Открытие этого элемента зафиксировано с точностью до часа. 27 августа 1875 г. в пятницу между тремя и четырьмя часами вечера я обнаружил признаки вероятного существования нового простого тела в продуктах химического исследования цинковой обманки из рудника Пьерфитта в долине Аржелэ (Пиренеи) — этими словами П. Лекок де Буабодран начал свой доклад в Парижской Академии наук. Ученый описал некоторые свойства нового элемента и отметил, что констатация его существования в природном объекте была достигнута спектральным анализом, именно так, как предсказывал пятью годами раньше Д. И. Менделеев. Буабодран жаловался, что имеет исключительно малое количество вещества. Поэтому свойства самого элемента для него пока были неясны.

Новый элемент 29 августа получает имя: П. Лекок де Буабодран предлагает назвать его галлием (в честь Галлии — древнего названия Франции). Опыты по изучению галлия между тем успешно продвигаются, ученый получает дополнительные сведения, которые включает в сообщение для Парижской Академии, а далее направляет для напечатания в академический научный журнал. В середине ноября журнал со статьей П. Лекок де Буабодрана достигает Петербурга, где его с нетерпением ждет Д. И. Менделеев. Есть все основания полагать, что Менделеев узнал о галлии раньше, но из вторых рук. Двумя неделями ранее в Русское химическое общество прибыла из Парижа корреспонденция за подписью Ф. де Клермона. В ней рассказывалось об открытии галлия и была приведена краткая характеристика его свойств. Но, конечно, для Д. И. Менделеева было важно прочитать статью самого автора его открытия.

Реакция ученого на прочитанное следует немедленно. Уже 16 ноября он делает сообщение на заседании Русского физического общества. Как гласит протокольная запись, Д. И. Менделеев заявил, что открытый металл, вероятно, является экаалюминиумом. На следующий день он пишет на французском языке «Заметку по поводу открытия галлия». И наконец, 18 нояб-

<sup>1</sup> Менделеев Д. И. Периодический закон. Основные статьи. Серия «Классики науки». М., 1958, с. 149—150.

ря Д. И. Менделеев рассказывает о галлии на заседании Русского химического общества. Такую деловую активность ученого легко понять. Он почувствовал, что один из предсказанных им элементов становится реальностью. Если дальнейшие исследования подтвердят идентичность свойств экаалюминия со свойствами галлия, полагает Д. И. Менделеев, это будет поучительный пример полезности периодического закона.



*Д. И. Менделеев*

Всего шесть дней проходит (поразительный пример быстроты информации!), а «Заметка по поводу открытия галлия» уже попадает на страницы научного журнала Парижской Академии наук. И теперь особый интерес представляет то, как относится к ней П. Лекок де Буабодран. Он тем временем продолжает свои опыты и новую порцию результатов готовит для опубликования: 6 декабря желающие могут прочитать очередное сообщение французского ученого. По-прежнему он сетует на трудности, связанные с исключительной редкостью галлия, рассказывает о приготовлении металла (электрохимическим методом), описывает некоторые его свойства и предполагает, что формула оксида галлия должна быть  $Ga_2O_3$ .

Только в самом конце статьи несколько слов о заметке Д. И. Менделеева. Да, эту заметку он, П. Лекок де Буабодран, прочел с большим интересом, и вопросы классификации простых тел давно занимают его. Он никогда не знал про сделанное Д. И. Менделеевым предсказание свойств экаалюминия. Но в связи с этим П. Лекок де Буабодран не сокрушается. Напротив, он считает, что в открытии галлия ему помогли сформулированные им самим законы излучения спектральных линий элементов, сходных по химическим свойствам. Поэтому решающую роль сыграл спектральный анализ. Но ни слова о том, что Д. И. Менделеев в своих предсказаниях экаалюминия в спектральном анализе видел основной метод открытия нового элемента. По Лекок де Буабодрану же выходило, что предсказания Д. И. Менделеева долго не привели бы к открытию галлия.

Однако, сколько бы ни продолжал П. Лекок де Буабодран изучение свойств металлического галлия и его соединений, он все время получал результаты, которые удивительно точно совпадали с менделеевскими предсказаниями. Так, в мае 1876 г. французский ученый устанавливает, что галлий легкоплавок (температура плавления  $29,5^{\circ}C$ ), при хранении на воздухе не меняет внешнего вида и слегка окисляется при красном калении. О тех же самых качествах экаалюминия сообщал

Д. И. Менделеев в 1870 г. Но Д. И. Менделеев на основании периодической системы и величины плотностей окружающих экаалюминий элементов вычислил плотность, равную 5,9—6,0, а П. Лекок де Буабодран, пользуясь своими спектральными законами, рассчитал, что плотность экаалюминия равна 4,7, и подтвердил эту величину экспериментально. Казалось бы, и разница-то невелика, порядка менее двух единиц. Но для судеб закона периодичности это разночтение становилось существенным. До сих пор подтверждались лишь качественные предсказания свойств экаалюминия. Плотность была первым количественным свойством. Но она, как выяснилось, не выдерживала проверки действительностью.

Существует широко распространенная версия о том, что, получив статью П. Лекока де Буабодрана с низким (4,7) значением плотности галлия, Д. И. Менделеев написал письмо французскому ученому. В нем он говорил, что галлий, которым оперирует его коллега, нечист, содержит примеси; скорее всего, это примеси натрия, использовавшегося в процессе приготовления металлического галлия; у натрия плотность очень низка (0,98), и это существенно занижает плотность галлия. Следовательно, галлий требует тщательной очистки.

Это письмо не было обнаружено во Франции; нет каких-либо упоминаний о нем и в бумагах самого Д. И. Менделеева. Есть лишь косвенные сведения, полученные со слов дочери Д. И. Менделеева и известного историка химии Б. Н. Меншуткина. Существовало ли это письмо или нет, но точка зрения Д. И. Менделеева стала известна автору открытия галлия. Короче, П. Лекок де Буабодран решил повторить опыты по определению плотности галлия, но уже твердо учитывал, что расчеты Д. И. Менделеева для гипотетического элемента приводят к числу 5,9. Это значение он и получил в начале сентября 1876 г. Слова, завершающие его сообщение об этом, едва ли требуют комментариев. П. Лекок де Буабодран теперь считает, что нет нужды настаивать на исключительной важности подтверждения теоретических взглядов Менделеева относительно плотности нового элемента. Спустя некоторое время П. Лекок де Буабодран прислал великому русскому химику свою фотографию с подписью «Почтительный знак совершенного уважения и мое живейшее желание считать Менделеева в числе моих друзей. Л. де Б.», а Д. И. Менделеев под ней написал: «Лекок де Буабодран. Париж. В 1875 г. открыл экаалюминий, названный галлием,  $Ga=69,7$ ».

А осенью 1879 г. Ф. Энгельс познакомился с только что вышедшим в свет подробным учебником химии Г. Роско и К. Шорлеммера. Впервые в учебнике было рассказано о менделеевском предсказании экаалюминия и его воплощении в галлии. В статье, предназначенной для «Диалектики природы», Ф. Энгельс цитирует соответствующее место учебника и делает вы-

вод: «Менделеев, применив бессознательно гегелевский закон о переходе количества в качество, совершил научный подвиг, который смело можно поставить рядом с открытием Лавуазье, вычислившего орбиту еще неизвестной планеты — Нептуна»<sup>1</sup>.

### СКАНДИИ

Об открытии этого элемента мы вкратце упомянули, рассказывая историю РЗЭ (см. с. 108). Хотя по многим своим свойствам скандий похож на элементы редкоземельного семейства, Д. И. Менделеев предсказывал его свойства как недостающего аналога бора в III группе периодической системы. И его прогноз оказался достаточно точным. Напомним, что автором открытия скандия был шведский химик Л. Нильсон; 12 марта 1879 г. увидела свет его статья «О скандии, новом редком металле», а 24 марта эта работа уже обсуждалась на заседании Парижской Академии наук.

Но результаты Л. Нильсона еще во многом были ошибочны. Он считал скандий четырехвалентным и потому записывал его формулу как  $ScO_2$ . Атомная масса точно им не измерялась и приводились лишь пределы ее значений (160—180). Наконец, Л. Нильсон предлагал поместить скандий в периодическую систему между оловом и торием. Менделеевский же прогноз не сулил ничего подобного.

Пока в научных кругах еще царил возбуждение, вызванное открытием нового элемента, интерес к скандию проявил соотечественник Л. Нильсона — П. Клеве. Этот исследователь в течение почти пяти месяцев тщательно изучал скандий и пришел к выводу, что Л. Нильсон был во многом не прав. Парижская Академия наук заслушала доклад П. Клеве 18 августа, и академики узнали много нового о скандии. Оказывается, он трехвалентен, и формула его оксида  $Sc_2O_3$ ; его свойства не совсем такие, как сообщал Л. Нильсон. Но вот, что особенно важно: П. Клеве прямо говорил, что скандий — это предсказанный Д. И. Менделеевым экабор, и продемонстрировал таблицу, где в левой графе приводились свойства экабора, а в правой — скандия. На следующий день П. Клеве отправил письмо Д. И. Менделееву. «Имею честь сообщить Вам, — писал шведский ученый, — что Ваш элемент экабор выделен. Это — скандий, открытый Л. Нильсоном весной этого года».

Наконец, 10 сентября П. Клеве опубликовал большую статью, из которой видно, что он гораздо глубже понял сущность скандия, нежели Л. Нильсон. Вот почему правы те историки химии, которые, говоря об авторстве открытия скандия, называют имя П. Клеве рядом с именем Л. Нильсона.

Л. Нильсон довольно долго придерживался некоторых неправильных представлений относительно свойств скандия и воз-

<sup>1</sup> Маркс К. и Энгельс Ф. Соч., т. 20, с. 389.

держивался от признания его тождества с экабором. Но работы П. Клеве произвели на него сильное впечатление, и в конце концов Л. Нильсон должен был признать ошибочность своих сомнений. Признав, что скандий — это менделеевский экабор, Л. Нильсон отдал должное прогностическим возможностям периодической системы.

Время еще долго показывало всю глубину менделеевских прогнозов — все до единого оказывались они справедливыми. Последним оправдалось предсказание величины плотности металлического скандия. Только в 1937 г. немецкому химику В. Фишеру с сотрудниками удалось приготовить металл 98-процентной чистоты. Его плотность оказалась равной  $3,0 \text{ г/см}^3$ , т. е. в точности такой, какую ожидал Д. И. Менделеев.

## ГЕРМАНИИ

Из всех трех элементов, предсказанных Д. И. Менделеевым, экасилиций был открыт наиболее поздно, и открытие его в большей степени, чем других, носило случайный характер. В самом деле, обнаружение галлия П. Лекоком де Буабодраном прямо связано с его спектроскопическими исследованиями, а выделение скандия Л. Нильсоном и П. Клеве лежало в русле работ по РЗЭ, которые в те годы разворачивались особенно интенсивно.

Предсказывая экасилиций, Д. И. Менделеев предполагал, что он будет найден в минералах, содержащих Ti, Zr, а также Nb и Ta, и даже сам решил заняться экспериментами по анализу редких минералов с целью поисков предсказанного элемента. Но ему не пришлось этого сделать, и прошло почти 15 лет, прежде чем был открыт, наконец, экасилиций.

Летом 1885 г. на прииске Химмельфюрст, близ Фрейберга, в Германии, был обнаружен новый минерал. Он получил название аргиродита, поскольку химический анализ обнаружил присутствие серебра (латинское название «аргентум»). Однако точный состав минерала определить не удавалось, и Фрейбергская горная академия обратилась к химику К. Винклеру с предложением взять на себя подобное исследование. Нельзя сказать, что анализ аргиродита причинил ему много хлопот. Сравнительно быстро К. Винклер выделил его составные части. Минерал содержал 74,72% серебра, 17,43% серы, 0,66% оксида железа (II), 0,22% оксида цинка, 0,31% ртути. Неувязка заключалась в следующем: в сумме эти числа давали 93,04%, но никак не 100%. Сколько ни повторял К. Винклер анализ аргиродита, 6,96% вещества всегда куда-то исчезали.

Тогда К. Винклер предположил, что это постоянно исчезающее количество относится к содержащемуся в минерале неизвестному химическому элементу. Идея вдохновила ученого, он начал скрупулезные исследования, и в феврале 1886 г. раз-



вернулись основные события, связанные с открытием экасилиция.

6 февраля в докладе Немецкому химическому обществу К. Винклер сообщил, что ему удалось получить некоторые соединения нового элемента и выделить его в свободном состоянии. Сообщение ученого было напечатано и послано во многие научные учреждения мира. Вот какой текст получило Русское физико-химическое общество: Подписавшийся имеет честь известить Русское физико-химическое общество, что он в аргиродите нашел новый неметаллический элемент, близкий по свойствам к мышьяку, сурьме, который он назвал германием. Аргиродит представляет новый минерал, открытый Вейсбахом во Фрейберге и состоящий из серебра, серы и германия.

Три обстоятельства в этом тексте заслуживают внимания: во-первых, то, что К. Винклер считает новый элемент неметаллом; во-вторых, то, что предполагается его аналогия с мышьяком и сурьмой, и, в-третьих, то, что он уже имеет определенное название. Первоначально К. Винклер думал о другом названии (нептуний), но оказалось, что это название уже «занято» (оно было дано ошибочно открытому элементу). Тогда К. Винклер предложил германий (в честь Германии). Оно и осталось в истории, хотя и не сразу было принято всеми химиками.

Как выяснилось позже, германий в значительной степени амфотерен, в связи с чем его характеристика как неметалла не может считаться целиком неправильной. Куда острее явилась полемика о том, аналогом какого элемента в системе является германий. В первом своем сообщении К. Винклер называл мышьяк и сурьму. Среди первых откликов на открытие было письмо немецкого химика В. Рихтера, в котором тот прямо писал К. Винклеру, что, по всей вероятности, германий тождествен экасилицию. Видимо, мнение В. Рихтера повлияло на точку зрения автора открытия германия. В письме Д. И. Менделееву от 26 февраля он уже прямо заявлял: «Сначала я был того мнения, что этот элемент заполняет пробел между сурьмой и висмутом в Вашей, замечательно проникновенно построенной периодической системе и что этот элемент совпадает с Вашей экасурьмой, но все указывает на то, что здесь мы имеем дело с экасилицием».

Так писал К. Винклер в ответ на поздравительное письмо Д. И. Менделеева. Характерно, что аналогии: сурьма — германий Д. И. Менделеев считал неправильной. Однако он и не считал германий экасилицием. По всей видимости, его удивил природный источник нового элемента, не имеющий ничего общего с предполагавшимися Д. И. Менделеевым ранее (руды титана и циркония). Автор открытия периодического закона предложил иную гипотезу: германий есть аналог кадмия — экакадмий.

Если природа галлия и скандия не внушала Д. И. Менделееву сомнений, то в отношении германия он проявил опреде-

ленные колебания. Правда, они не были долгими, уже 2 марта Д. И. Менделеев телеграфировал К. Винклеру о признании тождества германия и экасилиция.

Вскоре в «Журнале русского физико-химического общества» была напечатана обстоятельная работа К. Винклера: «Германий — новый элемент». Она стала новой иллюстрацией блестящих совпадений предсказанных свойств экасилиция с действительными свойствами германия.

### О ПРОГНОЗИРОВАНИИ НЕИЗВЕСТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Истории открытий галлия, скандия и германия свидетельствуют о том, что на сами процессы этих открытий закон периодичности и периодическая система фактически никак не повлияли. Но ведь те свойства, которые предсказывал Д. И. Менделеев для экаалюминия, экабора и экасилиция, совпали со свойствами, экспериментально найденными для галлия, скандия и германия. Все основное об этих элементах Д. И. Менделеев узнал задолго до их обнаружения в природе. Это ли не ярчайшее свидетельство прогностических возможностей, заложенных в менделеевской периодической системе!

Открытие галлия и установление его тождества с экаалюминием стали большими событиями в истории периодического закона и в истории открытия элементов. После 1875 г. к периодической системе стали со вниманием относиться даже те ученые, которые раньше вообще ее игнорировали. А среди них были исследователи самого высокого класса, например, такие, как Р. Бунзен — создатель спектрального анализа (он как-то обронил, что классифицировать элементы — это то же самое, что искать закономерности в числах биржевых бюллетеней) или П. Клеве (он в своих лекциях ни разу не упомянул о периодической системе). Открытия скандия и германия способствовали дальнейшему триумфу учения Д. И. Менделеева о периодичности.

Кроме этой классической триады, Д. И. Менделеев предвидел существование еще нескольких неизвестных элементов. В целом около десяти пробелов в своей системе отметил ученый еще в 1870 г. Он видел пустоты в седьмой группе, где вообще не было аналогов марганца и отсутствовал тяжелый аналог иода (самый тяжелый галоген, который уже должен был обладать свойствами металла).

В трудах Менделеева мы встречаем упоминания об эка-, дву- и тримарганце и об экаиоде. Ученый был твердо уверен в их существовании. Но здесь мы сталкиваемся с любопытным моментом в проблеме прогнозирования. Ведь экамарганец (будущий технеций) и экаиод (будущий астат) были искусственно синтезированы. Д. И. Менделеев же, естественно, не мог знать

об их отсутствии в природе, он был убежден в том, что они должны существовать, ибо они дополняли структуру периодической системы, делали ее логичнее и стройнее.

Прогнозирование включает в себя две последовательные стадии: предсказание того, что данный неизвестный элемент существует в природе, и предсказание важнейших свойств этого элемента. Первую стадию Д. И. Менделеев во многом вынужден был осуществлять наугад. Ведь никто еще не знал такого явления, как радиоактивность, которая делает некоторые элементы короткоживущими иногда настолько, что они вовсе не способны к земному существованию или существуют только благодаря тому, что являются продуктами радиоактивных превращений долгоживущих элементов (тория и урана).

Вторая стадия была всецело во власти Д. И. Менделеева и зависела от его твердости и уверенности. Иногда ученый вершил свои прогнозы смело и решительно, с обстоятельностью. Именно так было в случае экаалюминия, экабора и экасилиция. Это не случайно, ибо перечисленные элементы попадали в ту область периодической системы, где располагалось много известных, хорошо изученных элементов, — в своеобразную область достоверного прогнозирования. Иногда же Д. И. Менделеев судил о свойствах недостающих элементов с предельной осторожностью, например, когда речь шла об аналогах марганца, иода и теллура; отсутствующих элементах начала седьмого периода: экацезия, экабария, экалантане и экатантале. Тут характеристики неизвестных элементов весьма сдержанны: оценивались величины атомных масс, предполагались формы оксидов. Д. И. Менделеев считал, что трудно судить о свойствах отсутствующих элементов, расположенных на краях системы, поскольку вокруг них слишком мало элементов известных. Здесь находились области прогнозирования недостоверного, приближительного. Разумеется, сюда нужно причислить и область, занимаемую РЗЭ.

И наконец, оставались участки периодической системы, где предсказания не имели оснований. Это те загадочные пространства, которые простирались влево и вправо от границ периодической системы, в стороны гипотетических элементов легче водорода и тяжелее урана. Д. И. Менделеев никогда не считал, что водородом должна начинаться система элементов. Известна его работа, где он описывал два элемента, предшествующие водороду. Когда физики объяснили суть периодического закона, ошибка стала очевидной: ядро атома водорода имело наименьший заряд, равный единице. И за ураном Д. И. Менделеев допускал существование лишь очень ограниченного числа элементов и ни разу не взял на себя смелости хотя бы приблизительно обрисовать их возможные свойства. Прогнозы в этой области стали делать позднее, что привело в итоге к знаменательным событиям в истории науки.

ПОСЛЕДНИЕ ИЗ СТАБИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
(ГАФНИЙ И РЕНИЙ)

Элементы с порядковыми номерами 72 и 75 были обнаружены в природе позднее всех прочих стабильных элементов — только в 20-х годах нашего столетия. Они являются редкими, особенно рений, который по своей распространенности занимает одно из последних мест. Но едва ли это обстоятельство может служить решающим для попытки объяснения столь позднего открытия гафния и рения. Дело здесь в другом — в своеобразном геохимическом поведении гафния и рения. Они относятся к рассеянным элементам, которые не образуют в земной коре собственных руд и минералов, а входят в руды и минералы других элементов в качестве небольших примесей. Здесь большую роль играет явление изоморфизма — замещение ионов одних элементов в кристаллических решетках соединений другими (при условии близости величины ионных радиусов). Величины ионных радиусов циркония и гафния практически одинаковы, и этот фактор объясняет большое сходство их химических свойств (разделение элементов и поныне представляет трудную задачу). Гафний в малых количествах всегда присутствует в природных источниках циркония, но из-за своего сходства с цирконием словно бы теряется на его фоне.

Рений не тяготеет определенно к минералам какого-либо распространенного элемента. Поэтому если существование гафния было доказано сравнительно быстро и легко, то достоверному обнаружению рения предшествовало несколько лет мучительных поисков.

Для обоих элементов характерно то, что их поиски были целенаправленными. Ученые заранее составляли программы, в которых предусматривалось, что, где и как они хотят обнаружить. Они точно знали: одно «что» должно быть элементом № 72, а другое — элементом № 75. Но если гафний был найден сразу, то блистательный теоретический прогноз по отношению к рению на первых порах сработал вхолостую.

Судьбы семьдесят второго и семьдесят пятого элементов сблизает еще одно обстоятельство: в открытии обоих был использован новый метод спектрального анализа (рентгеноспектральный), изучение рентгеновских спектров элементов. В 1913—1914 гг. английский физик Г. Мозли установил закон, который

связывал длину волны характеристического рентгеновского излучения элемента с его порядковым номером в периодической системе. Этот закон позволял заранее рассчитать, какими должны быть рентгеновские спектры элементов. Никогда ранее открытие новых элементов не было подготовлено с такой основательностью, как в случае гафния и рения.

### ГАФНИЙ

Местом рождения нового элемента с  $Z=72$  стал Институт теоретической физики Копенгагенского университета в Дании; временем рождения — конец декабря 1922 г., хотя дата публикации статьи об открытии в научном журнале помечена январем 1923 г. Голландский спектроскопист Д. Костер и венгерский радиохимик Д. Хевеши дали ему название в честь древнего имени Копенгагена — Гафния. У колыбели гафния стоял Н. Бор, чья роль в обнаружении гафния оказалась решающей.

Источником элемента № 72 явился довольно широко распространенный минерал циркон, состоящий в основном из оксида циркония. На него-то и указал экспериментаторам Н. Бор.

Почему же великий датский физик был уверен в своей правоте? Перенесемся в 70-е годы прошлого века, когда Д. И. Менделеев разрабатывал свою периодическую систему. В той ее клетке, которая располагалась ниже циркония, он оставил место для неизвестного элемента с атомной массой около 180. Можно было бы его назвать, по менделеевской терминологии, экацирконием. После того как оправдались менделеевские предсказания галлия, скандия и германия, уверенность в существовании экациркония окрепла. Вопрос заключался в том, какими же свойствами должен был бы обладать этот, пока гипотетический элемент? Д. И. Менделеев воздерживался от какой-либо определенной оценки. Вообще говоря, могло быть две возможности: или экацирконий будет элементом IV В-подгруппы периодической системы, аналогом циркония, или он принадлежит к редкоземельному семейству и является самым тяжелым в ряду РЗЭ. Вот тут-то в самый раз вспомнить название «кельтий» (см. с. 115).

Расщепив иттербий и выделив последний из существующих на Земле РЗЭ — лютеций, Ж. Урбэн на этом не остановился. Продолжая кропотливую работу по разделению тяжелых редких земель, он в конце концов отделил фракцию, оптический спектр которой, по мнению исследователя, содержал новые линии. Такое событие случилось в 1911 г. Надо сказать, оно не привлекло особого внимания ученого мира. Вероятно, и сам Ж. Урбэн, предложив для элемента название, не был абсолютно уверен, что оно по праву принадлежит неизвестному ранее элементу. Во всяком случае он счел не лишним послать образцы кельтия в Оксфорд в лабораторию, где работал Г. Моз-

ли, чтобы тот изучил их рентгеноспектральным методом. По каким-то причинам рентгеновские снимки спектров оказались плохого качества. Тем не менее в августе 1914 г. Г. Мозли опубликовал сообщение, в котором со всей определенностью утверждал, что кельтий — это всего лишь смесь известных редких земель. Но указанное сообщение практически осталось ученым неизвестным. Словом, на протяжении довольно долгого времени открытие кельтия относилось к числу недостоверных, хотя символ  $St$  иногда появлялся на страницах научных журналов.

Тем временем Н. Бор разрабатывал теорию построения электронных оболочек в атомах, которая легла в основу теории периодической системы и, наконец, объяснила причину периодического изменения свойств химических элементов. В ходе своих рассуждений Н. Бор разрешил загадку, много лет волновавшую химиков: он установил точное число редкоземельных элементов. Их должно было быть пятнадцать, начиная от лантана и кончая лютецием. И лишь один РЗЭ, расположенный между неодимом и самарием (будущий прометий, см. с. 174), оставался еще неизвестным. К подобному выводу Н. Бора привели установленные им закономерности формирования электронных оболочек атомов по мере роста  $Z$ .

Итак, если считать кельтий редкоземельным элементом, то после умозаключений Н. Бора он оказывался «вне игры». Но почему бы ему не быть экацирконием? Доказав, что именно лютецием кончается ряд РЗЭ, Н. Бор столь же определенно установил, что элемент № 72 должен быть непосредственным аналогом циркония. И ничем иным. И Н. Бор посоветовал Д. Костеру и Д. Хевеши искать недостающий элемент в минералах циркония. Сейчас все это представляется нам логичным и определенным. Тогда же на карту ставилось многое: не удастся доказать, что элемент № 72 — полный аналог циркония, — и вся боровская теория периодической системы окажется под вопросом. Выделив гафний из циркония, Д. Костер и Д. Хевеши подтвердили экспериментально эту теорию. Точно так же, как почти полвека до этого, открытие галлия подтвердило менделеевскую периодическую систему.

Прочитав сообщение об открытии гафния, Ж. Урбэн понял, что кельтию приходит конец. Не всякому дано с достоинством перенести горечь поражения. Ж. Урбэну все же не хотелось расставаться с кельтием, и его очередные претензии заключались в отождествлении кельтия с элементом № 72. На помощь пришел французский спектроскопист А. Довийе, который пытался доказать оригинальность спектров кельтия и тем самым сохранить его принадлежность к редким землям.

Более того, Ж. Урбэн и А. Довийе стали заявлять, что Д. Костер и Д. Хевеши фактически переоткрыли кельтий, но дальше этого заявления дело не пошло, поскольку гафний быстро самоутвердился. Был приготовлен чистый металл, а новые

спектральные исследования показали, что между гафнием и кельтием нет и не может быть ничего общего. Но каковы парадоксы истории! Ведь Ж. Урбэн имел все условия, чтобы первым обнаружить гафний. В начале 1922 г. он вместе со своим сотрудником Ш. Буланже сделал анализ редчайшего минерала тортвейтита из месторождений острова Мадагаскар. Минерал этот содержит 8% оксида циркония, а оксида гафния — еще больше. Единственный случай, когда в минерале гафний сконцентрирован в большем количестве, чем цирконий. И тем не менее Ж. Урбэн и М. Буланже прошли мимо элемента № 72. Объяснение этого досадного промаха заключается в большом химическом сходстве циркония и гафния.

## РЕНИЙ

Исторически у рения есть неоспоримое преимущество перед гафнием: никто и никогда не сомневался в том, что элемент № 75 должен быть аналогом марганца, тримарганцем, по терминологии Д. И. Менделеева. Во всем же остальном определенность по отношению к рению утрачивается.

Прделаем небольшой эксперимент. Возьмем наугад несколько монографий и учебников, в которых рению уделено достаточное внимание. В одном случае авторы единодушны, в другом — они противоречат друг другу. Все до одного утверждают, что датой открытия рения должен считаться 1925 г. И наоборот, почти все называют различные природные источники, откуда был выделен рений. Вот какой набор минералов представлен здесь: колумбит и платиновая руда, самородная платина и танталит, ниобит и вольфрамит, альвит и гадолинит. Даже искушенный геохимик не сразу освоится с таким набором удивительно разнообразных по составу минералов.

Приняв к сведению это любопытное обстоятельство, назовем авторов открытия рения: немецкие химики В. Ноддак, И. Такке (впоследствии И. Ноддак), а также спектроскопист О. Берг. Их авторство никто и никогда не оспаривал. По-видимому, здесь единственный в своем роде случай, когда еще не открытым элементом заинтересовались промышленные круги. Предпринимателям хорошо были знакомы закономерности, которые вытекали из периодической системы. В электротехнике широко использовался вольфрам. И были основания считать, что элемент с порядковым номером 75 будет обладать еще более ценными для электротехники свойствами. Скорее всего, первые попытки будущих супругов Ноддак найти этот элемент стимулировались запросами практики.

Начиная с 1922 г. они приступили к этой работе, проводя тщательную подготовку. Прежде всего они собрали все публикации, в которых провозглашалось открытие аналогов марганца. Хотя эти сообщения и не нашли в свое время подтвержде-

ния, было небезынтересно их проверить. Затем ученые составили обширную программу поисков. Речь шла сразу о двух элементах. Ведь среди аналогов марганца был неизвестен не только элемент № 75, но и его более легкий предшественник — элемент № 43, судьба которого была необычной (см. с. 166). Периодическая система позволяла достаточно подробно прогнозировать их свойства. Сейчас можно сравнить то, что прогнозировали Ноддаки в отношении будущего рения, с действительными характеристиками некоторых свойств этого элемента. Вот это сопоставление:

Прогноз	Современные данные
Атомная масса 187—188	186,2
Плотность 21	20,5
Температура плавления 3300 К	3323 К
Формула высшего оксида $X_2O_7$	$Re_2O_7$
Температура плавления высшего оксида 400—500°C	220°C

Совпадение, — мало сказать, превосходное. Только температура плавления оксида оказалась значительно ниже ожидаемой. А в целом классический менделеевский метод предсказания свойств еще не открытых элементов здесь целиком себя оправдал. Иными словами, И. и В. Ноддаки отчетливо представляли, каким именно должен быть элемент № 75. Добавим также и элемент № 43. История будущего рения такова, что параллельно ей развивалась история его легкого аналога.

В каких природных объектах могли скрываться искомые элементы? Составляя прогноз геохимического поведения будущего рения, И. и В. Ноддаки учли все, что позволяла теоретическая геохимия того времени, даже то, что он должен быть весьма редким элементом. Они только не могли предсказать, что это будет рассеянный элемент, и потому кажущиеся бесспорными закономерности являются отнюдь не бесспорными.

Две группы минералов наметили ученые, предполагая искать аналоги марганца: платиновые руды и так называемые колумбиты — танталиты. Четыре года (с 1921 по 1925 г.) потратили они, чтобы найти желаемое. Видимо, тщетно. Тут подошло сообщение об открытии гафния (чье существование в природе было доказано рентгеноспектральным методом). Несомненно то, что данное событие не могло не навести И. и В. Ноддаков на мысль таким же способом доказать существование в природе аналогов марганца. Тогда-то они и призвали на помощь специалиста в области рентгеновской спектроскопии — О. Берга.

В июне 1925 г. в печати появляется статья В. Ноддака, И. Такке и О. Берга об открытии двух недостающих элементов — аналогов марганца: мазурия (№ 43) и рения (№ 75), названных так в честь двух провинций Германии и найденных в двух минеральных образованиях: в колумбите и уральской



платине. Главным аргументом служат их рентгеновские спектры. Но о выделении новых элементов в материальной форме пока нет речи, и очень запутанными выглядят рассуждения исследователей. Сообщение немецких ученых, несомненно, привлекает внимание, и возникает желание воспроизвести полученные результаты.

Но воспроизведения не следует. Спустя год советский ученый О. Е. Звягинцев с коллегами неопровержимо доказывает, что в уральской платиновой руде вовсе нет никаких новых элементов. Этот природный объект немецкие химики прекращают исследовать. Остаются колумбиты — пестрые по составу минералы, но обязательно содержащие, согласно прогнозу, загадочные экмарганцы. Минералы подвергаю сложной химической обработке с целью сконцентрировать искомые элементы и проводят рентгеноспектральный анализ. Данные обнадеживающие, но нельзя сделать окончательный вывод: ученые никак не могут получить сколь-либо осязаемые количества соединений элементов № 43 и № 75, не могут экспериментально определить ни одного их свойства.

Результаты работ И. и В. Ноддаков никто не способен воспроизвести. Их соотечественник, химик В. Прандтль даже командирует в их лабораторию своего ассистента А. Гримма, чтобы тот на месте посмотрел, как получают экмарганцы. А. Гримм точно скопировал методику обнаружения, вернувшись домой, внес в нее усовершенствования и ... мы, к сожалению, не знаем, очень ли он сокрушался о потерянном времени. Сомневаются в результатах немецких коллег англичанин Ф. Лоринг, чехи Я. Гейровский и И. Друце. Правда, потом эти исследователи сами выступают с заявкой на открытие элемента № 75 другими методами и в других препаратах. История сохранит их имена, но не как авторов обнаружения рения.

Авторы сообщения об открытии рения полагали, что им удалось выделить и элемент № 43 (будущий технеций). Теперь известно, что его присутствие они уже ни в коем случае не могли зафиксировать. А между тем этим результатам они даже чуточку больше доверяют — больше верят в открытие того, чего нет в природе. С современных позиций, это обстоятельство играет не в их пользу. Время идет, и они убеждаются, что круг изучаемых минералов должен быть существенно расширен. Пржекий геохимический прогноз, очевидно, не оправдался. Два лета подряд (в 1926 и 1927 гг.) И. и В. Ноддаки выезжают в Норвегию для сбора минералов. Так объектами поисков становятся танталит, гадолинит, альвит, фергусонит, молибденовый блеск. Анализируя их в начале 1928 г., ученые выделяют, наконец, около 120 мг рения, причем особенно щедрым оказался молибденовый блеск, сульфид молибдена. Ранее же он никогда не считался в числе минералов, могущих содержать экмарганцы.

Так, рений стал, наконец, реальностью. Все сомнения отпали, символ Re навсегда занял семьдесят пятую клетку таблицы Менделеева. Мазурий же долго оставался неразгаданным.

Следовательно, 1928 г. — это дата достоверного открытия рения, завершающий шаг в длительном процессе поисков. Что же касается общепринятой даты — 1925 г., то ее правильнее рассматривать лишь как веху в предыстории элемента.

Составляя программу поисков, И. и В. Ноддаки скрупулезно собрали все публикации, где говорилось о якобы имевших место обнаружениях экамарганцев в природе. Эти записи были утеряны во время второй мировой войны. Но, без сомнения, в них фигурировало имя русского ученого С. Ф. Керна и название «дэвий». Быть может, это самое достоверное из недостоверных открытий новых элементов. И столь же возможно, что история элемента № 75 могла начаться на 50 лет ранее.

А было так. В 1877 г. появились сообщения об открытии нового металла — дэвия, названного в честь Г. Дэви. Это вызвало большой интерес. Д. И. Менделеев предлагал пригласить С. Ф. Керна на заседание Русского химического общества для доклада. Лаборатория Р. Бунзена в Гейдельберге решила тщательно проверить результаты С. Ф. Керна. Впоследствии двум-трем другим ученым удалось подтвердить наблюдения С. Ф. Керна. Самое же интересное заключается в том, что некоторые химические реакции для дэвия оказались в точности такими же, как впоследствии было установлено для рения. Можно ли поставить здесь равенство между дэвием и рением?

По каким-то причинам С. Ф. Керн охладел к своему открытию и после 1878 г. никогда более не занимался дэвием. Он выделил элемент из платиновых руд. В свете современных представлений это кажется ошибкой (вспомним работы О. Е. Звягинцева в 1926 г.). Но дело в том, что платиновые руды сложны и изменчивы по составу. В уральской руде действительно нет рения. Но присутствие его в виде следов в рудах других месторождений можно считать установленным фактом.

С. Ф. Керн исследовал очень редкий образец платиновой руды с острова Борнео, где к тому времени месторождения практически были выработаны. В начале XX в. на острове работал русский химик Г. П. Черник. Анализируя платиновые руды, он во всех анализах обнаруживал постоянную потерю в массе и пытался объяснить ее присутствием неизвестного элемента. Может, это и был дэвий С. Ф. Керна?

И. Друце в 1950 г. посвятил дэвию большую статью. В ней он писал, что если рений обнаружится в платиновых минералах, то подтвердится давнишнее открытие С. Ф. Керна. Образцы платиновых руд с Борнео хранятся ныне лишь в немногих минералогических музеях мира. Их стоило бы детально проанализировать. Это тот случай, когда историю химического элемента можно, было бы описывать с новых позиций.

## РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ



Историю открытия двух радиоактивных элементов, существующих в природе, — урана и тория — мы уже описали на с. 56 и 89. Содержание этих элементов в земных минералах достаточно велико, чтобы обнаружить их присутствие без особого труда химико-аналитическим методом. Другие естественные радиоактивные элементы (полоний, радон, радий, актиний, протактиний) относятся к числу наименее распространенных на Земле. Да и встречаются они в природных объектах потому, что являются продуктами радиоактивных превращений урана и тория.

Ни химико-аналитическим, ни спектроскопическим методом перечисленные элементы конца менделеевской системы не могли быть обнаружены. Они содержались всюду, где встречались уран и торий. Все вместе в одних и тех же минералах. Но ни разу у ученых не возникало и тени подозрений, что в уране и тории присутствуют какие-то примеси. Примеси-то всегда содержались, но в количествах слишком ничтожных, чтобы поколебать чашку весов или вызвать новую спектральную линию.

Лишь благодаря открытию нового физического явления, названного радиоактивностью, ученые получили в руки метод, позволивший расширить пределы знаний о строении и свойствах вещества, а также значительно увеличить число химических элементов, охватываемых периодической системой. Уже на заре изучения этого явления было установлено, что существуют три вида излучения:  $\alpha$ -лучи (поток ядер атомов гелия, несущих два положительных заряда),  $\beta$ -лучи (поток электронов с единичным отрицательным зарядом) и  $\gamma$ -лучи (это действительно лучи, похожие на рентгеновские).

Характерной величиной для каждого радиоактивного элемента является период полураспада, т. е. время, за которое испытывает радиоактивное превращение половина первоначального количества вещества.

## ПОЛОНИЙ

Полоний был первым природным радиоактивным элементом, открытым радиометрическим методом. Еще в 1870 г. его важнейшие свойства предсказал Д. И. Менделеев. «Среди тя-

железных металлов, — писал он, — можно ожидать элемента, аналогичного теллуру и с атомным весом больше, чем у висмута. Он должен обладать металлическими свойствами, давать кислоту, по составу и свойствам сходную с серной, с окислительной способностью более сильной, чем у теллуровой кислоты... Для оксида  $RO_2$  уже нельзя ожидать кислотных свойств, которые еще наблюдаются в теллуристой кислоте. Этот элемент будет образовывать металлоорганические соединения; водородистые соединения у него не будут существовать...»<sup>1</sup>.

Через 19 лет Д. И. Менделеев существенно дополнил характеристику двителлура (как он называл неизвестный элемент). Вот сводка новых прогнозированных данных: относительная атомная масса 212; способен образовывать оксид  $DtO_2$ ; в свободном состоянии  $Dt$  — кристаллический, легкоплавкий, труднолетучий металл серого цвета, с плотностью 9,8; металл легко окисляется до  $DtO_2$ ; оксид будет иметь слабые кислотные и основные свойства; гидрид двителлура если и существует, то непрочен;  $Dt$  должен давать сплавы с другими металлами.

Позже вы сами убедитесь в том, прав или не прав был Д. И. Менделеев в своих предсказаниях свойств тяжелого аналога теллура. В истории же полония это предсказание если и проявилось, то лишь косвенным образом. Открытие полония (а затем и радия) оказалось важнейшей вехой в развитии учения о радиоактивности, давшей импульс его развитию.

Как можно судить по лабораторным записям М. и П. Кюри, изучение ими лучей Беккереля, или урановых лучей, началось 16 декабря 1897 г. Сначала этим занималась лишь Мария, а 5 февраля 1898 г. к ней присоединился Пьер. Он проводил измерения и обрабатывал полученные результаты. В основном работа заключалась в измерении интенсивности излучения самых разнообразных урановых минералов и солей, а также металлического урана. После большой серии опытов последовал вывод: наименьшая активность присуща соединениям урана, она возрастает у металла и достигает максимума для урановой смоляной руды. Но из этой шкалы активностей вытекал и другой вывод: в урановой руде, вероятно, содержится элемент, гораздо более активный, чем уран.

Уже 12 апреля «Доклады Парижской Академии наук» опубликовали статью М. и П. Кюри, в которой содержалось это предположение. А 14 апреля М. и П. Кюри, пригласив на помощь химика Ж. Бемона, начали искать неизвестный элемент. К середине июля ученым удалось закончить анализ урановой смолки. Они тщательно измеряли активность каждого последовательно выделенного из нее продукта. Особое внимание исследователей привлекла фракция, содержащая соли висмута.

---

<sup>1</sup> Менделеев Д. И. Периодический закон. Основные статьи. «Классики науки». М., 1958, с. 226.

Оказалось, что она испускает лучи, которые в 400 раз интенсивнее, чем металлический уран. Если неизвестный элемент действительно существовал, то он должен был присутствовать именно в этой фракции.

И вот 18 июля М. и П. Кюри выступают на заседании Парижской Академии наук с докладом «О новом радиоактивном веществе, содержащемся в смоляной обманке». Из обманки, сообщали ученые, было извлечено очень активное сернистое соединение металла, который еще никем не был описан. Он является соседом висмута по своим аналитическим свойствам. Если существование нового

простого тела подтвердится, продолжали супруги Кюри, мы предлагаем назвать его полонием, по имени родины одного из нас. В честь Польши, где родилась и провела свои детские годы Мария Склодовская.

Ученые отмечали далее, что открытие элемента свершилось благодаря новому способу исследования (в этом сообщении впервые было произнесено слово «радиоактивность», ставшее общепринятым).

Когда-то метод спектрального анализа позволил высказать суждение о существовании в природных объектах элементов, которые еще нельзя было ни разглядеть, ни пощупать, ни взвесить. Теперь история повторялась, но в роли сигнализатора выступили радиоактивные излучения, которые могли быть измерены с помощью радиометрического метода. Однако результаты, полученные М. и П. Кюри, не были безупречными. Неверно их предположение о химическом сходстве полония с висмутом. Уже беглый взгляд на периодическую систему показывал, что существование тяжелого аналога висмута более чем сомнительно. Но ведь не надо забывать, что они не выделили металла в чистом виде, не могли определить его относительную атомную массу, наконец, не увидели различий в спектрах висмута и полония. Поэтому вероятную аналогию полония с теллуром они фактически оставляли без внимания.

В этом свете дата «18 июля 1898 г.» выглядит лишь как предварительная в истории открытия полония, ибо элементу еще долго придется бороться за свое утверждение. Изучать полоний мешала сильная активность его излучения. Оказалось, что она обусловлена исключительно  $\alpha$ -частицами, а  $\beta$ -лучи и  $\gamma$ -лучи отсутствовали совершенно. Удивительным казалось, что активность полония уменьшается с течением времени, притом довольно заметно: ведь этой особенности не наблюдалось у то-



*М. Кюри*

рия и урана. Поэтому кое-кто из ученых вообще поставил под сомнение существование полония. Это самый обычный висмут, в котором содержатся ничтожные примеси радиоактивных веществ, полагали скептики.

Но в 1902 г. немецкий химик В. Марквальд из двух тонн урановой руды выделил висмутовую фракцию. Поместив в раствор хлорида висмута висмутовый стержень, В. Марквальд наблюдал, что на нем отлагается сильно радиоактивное вещество, которое он принял за новый элемент и назвал радиотеллуrom. Позже он в таких словах вспоминал об этом событии: «Я назвал это вещество «радиотеллуrom» временно, поскольку все химические свойства требовали того, чтобы его поместить в шестой группе на еще не занятое место элемента с несколько большим атомным весом, чем вес висмута... Элемент является более электроотрицательным, чем висмут, но более электроположительным, чем теллур; также его окись должна иметь скорее основные, чем кислотные свойства. Все это соответствует радиотеллуру... Для этого вещества можно было бы ожидать атомный вес около 210»<sup>1</sup>. А еще позднее В. Марквальд прямо подчеркивал, что путь для выделения полония ему подсказала периодическая система.

Что же касается прежнего полония, то В. Марквальд поспешил объявить его смесью нескольких радиоэлементов. Созданная ситуация вызвала оживленную дискуссию по поводу действительной природы полония и радиотеллура. Большинство ученых выступали в поддержку М. и П. Кюри. Последующее сопоставление обоих элементов привело к выводу об их идентичности. Приоритет остался за супругами Кюри, равно как сохранилось и название «полоний».

Хотя полоний был первым из новых естественных радиоэлементов, его символ Po долгое время не располагался в соответствующей клетке периодической системы Д. И. Менделеева. Очень трудно было измерить атомную массу элемента. В 1910 г. удалось достоверно установить линии, принадлежащие спектру полония. Лишь в 1912 г. символ Po занял, наконец, принадлежащее ему место в периодической системе.

Почти полвека ученые могли работать лишь с теми или иными количествами (чаще весьма малыми) его соединений. Только в 1946 г. удалось получить чистый металл. Плотные слои металлического полония, приготовленные методом возгонки в вакууме, имеют серебристый цвет. Полоний — металл мягкий и легкоплавкий (темп. пл. 254°C, темп. кип. 962°C); его плотность близка к 9,3 г/см<sup>3</sup>. При нагревании на воздухе легко образует прочный оксид, его основные и кислотные свойства проявляются слабо. Гидрид полония неустойчив. Полоний об-

---

<sup>1</sup> Цит. по кн.: Вяльцев А. Н., Кривомазов А. Н., Трифонов Д. Н. Правило сдвига и явление изотопии. М., 1976, с. 120.

разует металлоорганические соединения и сплавы со многими металлами (Pb, Hg, Ca, Zn, Na, Pt, Ag, Ni, Be). Сравнивая эти современные данные с предсказаниями Д. И. Менделеева, легко убедиться, насколько ученый был недалек от истины.

## РАДИЙ

В ходе анализа смоляной обманки супруги М. и П. Кюри и Ж. Бемон заметили, что наряду с висмутовой еще одна фракция проявляет повышенную активность. После успешного окончания опытов по выделению полония они начали исследовать и эту фракцию, полагая, что она также может содержать неизвестный радиоактивный элемент.

Днем рождения радия (так был назван новый элемент,— от латинского слова, означающего «испускаю лучи») стало 26 декабря, когда собравшиеся на заседание члены Парижской Академии наук услышали доклад под названием «О новом сильно-радиоактивном веществе, содержащемся в смоляной обманке». Ученые сообщали, что им удалось выделить из урановых отходов вещество, которое содержит новый элемент, по своим свойствам очень похожий на барий. Количество радия, содержащегося в хлориде бария, оказалось достаточным для определения его спектра. Это сделал известный французский спектроскопист Э. Демарсе. Он установил присутствие новой спектральной линии. Так существование нового радиоактивного элемента радия было подтверждено почти одновременно двумя методами: радиометрическим и спектральным.

Из всех природных радиоактивных элементов (торий и уран, по понятным причинам, не в счет) радий сразу оказался в выгодном положении. Это объяснялось многими обстоятельствами. Как вскоре выяснилось, период полураспада радия был довольно велик — 1600 лет. По сравнению с полонием его содержание в урановых рудах гораздо выше (в 4300 раз); это создавало условия для естественного накопления радия. Далее, радий достаточно интенсивно испускал  $\alpha$ -лучи, поэтому легко было контролировать его поведение в различных химических операциях. И была у него, наконец, та особенность, что он испускал радиоактивный газ, называемый эманацией (см. с. 153). Удачное сочетание различных свойств сделало радий удобным объектом изучения, и благодаря этому он стал первым радиоактивным элементом (опять же, исключая уран и торий), который вскоре и навсегда нашел свое место в периодической системе. Во-первых, химические и спектральные исследования радия показали, что он по всем статьям принадлежит к подгруппе щелочноземельных металлов; во-вторых, удалось достаточно точно определить его относительную атомную массу. Для этого потребовалось получить препарат радия в весовых количествах.

В течение 45 месяцев в плохо оборудованной лаборатории, не считаясь со временем, М. и П. Кюри перерабатывали тонны отходов, оставшихся после выделения урана. Отходы были получены ими из Иохимсталских заводов в Богемии. Около десяти тысяч дробных кристаллизаций пришлось провести ученым, чтобы отделить сопутствующие радио элементы. В итоге же они стали обладателями бесценного сокровища — 0,1 г хлорида радия. История науки еще не видела примера такого подвижнического труда. Этого количества хватило, чтобы 28 марта 1902 г. М. Кюри смогла заявить: относительная атомная масса радия равна 225,9 (значение, мало отличающееся от современного 226,02). Эта величина как раз отвечала предполагаемому месту радия в периодической системе.

Открытие радия оказалось самым достоверным на фоне открытий большого числа радиоэлементов — открытий, которые не замедлили произойти. С каждым годом их становилось все больше. И радий же оказался самым первым радиоактивным элементом, который удалось получить в виде металла.

М. Кюри со своим сотрудником А. Дебьерном произвела электролиз раствора, содержащего 0,106 г хлорида радия. Металлический радий осаждался на ртутном катоде и превращался в амальгаму. Ее помещали в железную лодочку и нагревали в струе водорода с целью отогнать амальгаму. После этого на дне лодочки заблестели крупинки серебристо-белого металла.

Событие, происшедшее в 1910 г., стало одним из величайших достижений науки. Изучение радия способствовало коренному пересмотру прежних представлений о свойствах и строении материи, возникновению понятия об атомной энергии. И наконец, радий стал опять же первым радиоактивным элементом, который нашел практическое применение (например, в медицине).

### АКТИНИИ

Только ли случай способствовал тому, что первыми ласточками среди новых радиоактивных элементов стали полоний и радий? Едва ли. Радий благодаря своему большому периоду полураспада способен накапливаться в урановых рудах. Полоний короткоживущ (138 дней), но обладает энергичным и характерным  $\alpha$ -излучением. Хотя открытие полония и вызвало споры, все-таки все быстро встало на свои места.

Третьим в перечне успехов молодой науки о радиоактивности оказался актиний. Вскоре после открытия радия М. и П. Кюри высказали предположение, что в урановой руде могут скрываться и другие, еще неизвестные радиоактивные элементы. Проверить это они поручили своему сотруднику А. Дебьерну.

Исходным сырьем А. Дебьерну послужили несколько сот килограммов руды. В течение нескольких месяцев он выделял из



нее «активное начало». После того как были отделены уран, радий, полоний, осталось немного вещества, активность которого значительно превосходила (примерно в 100 000 раз) активность урана. Первоначально А. Дебьерн сделал вывод, что носитель активности похож на титан по своим химическим свойствам. Затем он отверг эту аналогию и предположил сходство с торием. После этого А. Дебьерн весной 1899 г. провозгласил открытие нового элемента, предложив для него название «актиний». Оно происходило от греческого слова, означающего «излучение».

Дата 1899 г. вошла во все учебники, справочники, монографии и энциклопедии — словом, всюду, где в тексте упоминается об открытии актиния. Но в действительности заявлять, что А. Дебьерн открыл в этом году новый радиоактивный элемент — актиний, — значит, закрывать глаза на явные несоответствия.

Настоящий актиний мало чем похож на торий, но не это химическое различие является аргументом против открытия актиния А. Дебьерном. Главное возражение состоит вот в чем. А. Дебьерн полагал, что его актиний  $\alpha$ -активен и в 100 000 раз интенсивнее урана испускает  $\alpha$ -частицы. Теперь известно, что актиний — мягкий  $\beta$ -излучатель, т. е. он испускает  $\beta$ -частицы невысокой энергии, и зафиксировать их не так-то просто. А. Дебьерну же с его примитивной радиометрической техникой, это вообще было не под силу.

Что же тогда открыл А. Дебьерн на самом деле? Сложную смесь радиоактивных веществ, среди которых присутствовал и актиний. Но его слабое  $\beta$ -излучение было совершенно неразличимо на фоне  $\alpha$ -частиц, испускаемых продуктами радиоактивного распада актиния. Понадобилось несколько лет, чтобы выделить действительный актиний из этой смеси радиоактивных продуктов.

В 1911 г. выдающийся английский радиохимик Ф. Содди написал книгу «Химия радиоэлементов». В ней он характеризовал актиний как почти неизученный элемент. «Атомный вес неизвестен, средняя продолжительность жизни неизвестна, характер излучения — лучей не испускает (вот сколь трудно было уловить  $\beta$ -излучение актиния.— Авт.), материнское вещество неизвестно...»<sup>1</sup>. Словом, очень многое в актинии было туманно.

Аргументы А. Дебьерна в пользу открытия актиния современникам не показались убедительными. И не мудрено, что вскоре появился еще один претендент на открытие нового радиоактивного элемента — немецкий химик Ф. Гизель. Он также выделил некое радиоактивное вещество, которое было похоже по своим свойствам на редкоземельные элементы, — факт, с

<sup>1</sup> Содди Ф. Химия радиоэлементов. Пер. с англ. СПб., 1913.

современных позиций уже гораздо более близкий к истине. Ф. Гизель назвал новый элемент эманием, потому что он выделял радиоактивный газ — эманацию, вызывавшую свечение экрана из сульфида цинка. Наряду с дебатами на тему «Радиотеллур или полоний» возникла дискуссия по сходному предмету «Актиний или эманий». В первом случае было доказано тождество. Второй оказался сложнее, и здесь спор не поставил все точки над «и», ибо слишком капризным оказался этот третий по счету новый радиоактивный элемент. На скрижалях истории записано имя А. Дебьерна как первооткрывателя актиния. В то же время вещество, которое выделил Ф. Гизель, как удалось показать впоследствии, состояло в значительной степени из чистого актиния. Ф. Гизелю также удалось наблюдать спектр эмания. Многие ученые считали, что им удалось доказать идентичность актиния и эмания. И постепенно проблема утратила свою остроту.

Впервые символ Ac поместил (1909) в третью группу периодической системы английский радиохимик А. Камерон (кстати, именно он предложил термин «радиохимия»). Но надежно место актиния было установлено в 1913 г. По мере того как актиний очищался от продуктов распада, выяснилась удивительная картина: его излучение оказывалось настолько слабым, что ученые даже стали сомневаться, испускает ли он лучи вообще. Предложили даже считать, что актиний испытывает совершенно новый тип превращений — безлучевое. Только в 1935 г. удалось достоверно зафиксировать испускаемые актинием  $\beta$ -частицы. Его период полураспада оказался равным 21,6 г.

О выделении металлического актиния долго не могло быть и речи. Ведь в 1 т смоляной обманки содержится всего 0,15 мг актиния, тогда как концентрация радия достигает 400 мг. Металл (несколько миллиграммов) приготовили лишь в 1953 г., восстанавливая  $\text{AcCl}_3$  парами калия.

## РАДОН

В 86-й клетке периодической системы стоит символ Rn, отвечающий элементу радону. Он является самым тяжелым представителем плеяды благородных газов. Он сильно радиоактивен, а в природе его столь мало, что он не мог быть найден в ходе обнаружения В. Рамзаем и М. Траверсом других инертных элементов. Только радиометрический метод сумел зафиксировать существование радона.

То, что сейчас называют радоном, — это совокупное обозначение трех природных изотопов элемента № 86, которые открывали порознь и называли эманациями. С их появлением на авансцене исследований радиоактивности в ее истории наступили новые времена: ученые впервые столкнулись с газообразными радиоактивными веществами.

В начале 1899 г. Э. Резерфорд, работавший в то время в Канаде, и его сотрудник Р. Оуэнс исследовали активность соединений тория. Однажды произошло незначительное на первый взгляд событие. Р. Оуэнс распахнул дверь в лабораторию, где ставили очередной опыт, по комнате пронеслось дуновение воздуха, и ученые заметили, что интенсивность излучения ториевого препарата вдруг резко упала. Поначалу исследователи не придали этому событию никакого значения, но потом убедились, что легкое дуновение всякий раз словно бы лишает торий большей части его активности.

Э. Резерфорд и Р. Оуэнс пришли к выводу, что торий постоянно испускает какое-то газообразное радиоактивное вещество. Они назвали его эманацией (от латинского слова, означающего «истечение») тория или тороном.

По аналогии возникла идея, что и другие радиоактивные элементы способны выделять эманации. В 1900 г. немецкий физик Э. Дорн открыл эманацию радия, а спустя три года А. Дебьерн наблюдал эманацию актиния. Так появились на свет еще два радиоэлемента: радон и актинон. Выяснилось важное обстоятельство, что все три эманации различаются лишь по периодам полураспада: у торона он равен 51,5 с, у радона — 3,8 дня, у актинона — 3,02 с. Самый долгоживущий — радон, поэтому все исследования природы эманаций проводили с этим радиоактивным веществом. Во всем остальном эманации ничем не отличались друг от друга. И все они не обладали химическими свойствами, т. е. были инертными газами (аналогами аргона и его спутников). Как выяснилось позже, они различались и по величине атомных масс. Но в периодической системе для этих трех элементов имелось одно-единственное место в нулевой группе, под ксеноном.

Подобное исключительное положение скоро стало правилом. Поэтому здесь придется коснуться некоторых важных событий на пути развития учения о радиоактивности. Закончим лишь рассказ о радоне. Это название осталось потому, что именно радон наиболее долгоживущий из всех радиоактивных инертных газов. Одно время для него предлагали имя «нитон» (В. Рамзай), по-латыни — «светящийся», но оно не пришло в науку.

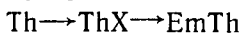
## РАДИОЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СЕМЕЙСТВА

Накануне открытия полония и радия в периодической системе в промежутке между висмутом и ураном насчитывалось семь пустых мест. И пока число вновь открытых радиоактивных элементов было невелико, никаких затруднений с их размещением в менделеевской таблице не возникало. Настораживали эманации. Они имели идентичные свойства, и поэтому их нельзя было расставить по разным клеткам периодической системы, например разместив две из них на пустых местах, соответство-

вавших неизвестным тяжелым аналогом иода и цезия. Такая операция явилась бы противоестественной.

Но если даже оставить в покое непонятное семейство радона, то и без этого имелись неясности. В 1900 г. В. Крукс обнаружил странное явление. Проведя дробную кристаллизацию уранового соединения, он получил фильтрат и осадок. Уран находился в растворе, но никакой активности обнаружить в нем не удавалось. Напротив, осадок не содержал урана, зато интенсивно излучал. Отсюда В. Крукс сделал парадоксальный вывод: сам уран не радиоактивен, а делает его радиоактивным некая примесь, которую ему (Круксу) и удалось отделить от урана. Словно предчувствуя недоброе, ученый не дал этой примеси какого-либо определенного названия, а стал ее именовать уран-«икс» (UX). Потом выяснилось, что уран, освобожденный от UX, восстанавливает свою активность. Просто UX — гораздо более сильный излучатель. Но в таком случае правомерно рассматривать его в качестве нового радиоактивного элемента.

Спустя два года Э. Резерфорд и Ф. Содди обнаружили такое же временное исчезновение активности у тория. Примесь (опять же по аналогии) получила название «торий-«икс» (ThX). Эти ученые пытались разрешить вопрос фундаментальной важности: что происходит с радиоактивным элементом в результате испускания им радиоактивного излучения? Остается его химическая природа неизменной или же меняется? Им удалось сделать ценное наблюдение: эманация тория порождалась не самим торием, а ThX. Иначе говоря, они выявили первую цепочку радиоактивных превращений:



И именно это событие послужило решающим шагом к формулировке теории радиоактивного распада.

По Э. Резерфорду и Ф. Содди, механизм радиоактивного распада заключается в том, что происходит превращение химических элементов, их естественная трансмутация. Особенно четко это удалось проследить на примере радия, который, испуская  $\alpha$ -частицу, превращался в радон. Несколько позже выяснилось, что  $\alpha$ -частица представляет собой дважды ионизированный атом гелия. В результате распада радия рождались два других элемента — радон и гелий:



Спустя короткое время это явление экспериментально подтвердили В. Рамзай и Ф. Содди.

Все известные радиоактивные элементы, рассуждали далее Э. Резерфорд и Ф. Содди, не являются совершенно изолированными, а генетически связаны друг с другом (последовательно превращаются один в другой). Они образуют как бы три радиоактивных семейства: урановое, ториевое и радиевое, на-

званные так по имени исходного элемента — родоначальника семейства. Оставалось неясным многое: сколько радиоактивных веществ входит в семейство? Какими элементами заканчиваются эти семейства? И наконец, что же это за «материальное образование» — радиоактивный элемент, какова его истинная природа?

Последний вопрос не является надуманным, ибо начиная с первых лет XX в. число радиоактивных веществ стало стремительно возрастать и проблема их размещения в периодической системе сделалась чрезвычайно актуальной.

Как только не называли ученые новые вещества, обладающие свойствами радиоактивности: и радиоактивными телами, и активностями, и радиоактивными элементами. Было видно, что наука столкнулась с неизвестными раньше материальными образованиями. Существование большинства из них удавалось установить лишь по радиоактивным характеристикам: интенсивности излучения, типу распада, величине периода полураспада. В то же время ничего или почти ничего нельзя было сказать относительно их химической природы. Ведь прежняя классическая химия элементов была связана с весовыми количествами веществ, когда новый элемент (или его соединение) можно было выделить в материальной форме, изучить его реакции, наблюдать спектр. Для большинства открываемых радиоактивных элементов все это было недостижимо. А потому резонным казался вопрос: да элементы ли они, в химическом понимании этого слова?

Мнения пионеров исследования радиоактивности здесь разделились. М. и П. Кюри и А. Дебьерн предполагали, что все новые радиоактивные вещества имеют элементарную природу и, следовательно, являются новыми химическими элементами. Обнаружение полония, радия и актиния, казалось бы, подкрепляло такую позицию, и названные ученые поначалу не склонны были менять свою точку зрения, даже когда радиоактивные вещества стали открывать во множестве. Но подобное упорство вело лишь к противоречиям.

Иных соображений придерживались Э. Резерфорд и Ф. Содди. Они считали, что радиоактивные вещества могут иметь различную природу. Опираясь на свои представления о радиоактивных семействах, они рассуждали так: существуют относительно устойчивые радиоактивные элементы — родоначальники рядов, т. е. уран, торий и радий. Их химическая природа известна, поэтому они могут быть причислены к обыкновенным элементам, отличаясь от последних лишь свойством радиоактивности. Элементы, замыкающие радиоактивные семейства, суть устойчивые, обычные элементы (уже появлялись смутные догадки, что завершать радиоактивные семейства должен свинец). Между этими двумя сортами атомов, рассуждали далее Э. Резерфорд и Ф. Содди, существуют промежуточные вещества, ос-

новная черта которых — неустойчивость, их нельзя охарактеризовать с точки зрения химии. Они не есть элементы в обычном понимании, они лишь своеобразные атомы — осколки. Для них было предложено название «метаболоны» (от греческих слов, означающих «превращающиеся тела»). А потому вопрос о размещении метаболонов в периодической системе не имел смысла.

Однако термин «метаболон» широкого использования не получил. Да и Ф. Содди вскоре решил считать метаболон такой же химической индивидуальностью, как и обычные радиоактивные элементы. На смену пришел другой термин «радиоэлемент», введенный в 1902 г. английским физиком Дж. Мартином. Этот термин (без объяснений) уже мелькал на страницах книги. Объяснение ему будет дано дальше. Здесь лишь четко подчеркнем, что ни в коем случае нельзя ставить знака равенства между понятиями «радиоактивный элемент» и «радиоэлемент», хотя в литературе иногда встречается путаница в использовании этих терминов.

По сути дела, вся история радиохимии первых двух десятилетий XX в. — это поиск новых радиоэлементов и выяснение их генетической связи с другими, уже открытыми. Все более четкие контуры приобретали радиоактивные семейства, и они становились своеобразными систематиками радиоэлементов, подобно тому как периодическая система была систематикой элементов стабильных. Бывшее радиоевое семейство оказалось составным фрагментом уранового, зато сформировалось новое, актиниевое семейство, определить родоначальника которого долгое время не удавалось (вопрос фактически решился только в 1935 г.). Большинство радиоэлементов являлись короткоживущими продуктами, чьи периоды полураспада измерялись секундами и (в лучшем случае) минутами. Расшифровка их химической природы и установление места в радиоактивных семействах представляли собой труднейшую задачу: ни с чем, даже отдаленно подобным, химики раньше не встречались, даже при проведении утомительных и однообразных процессов разделения редкоземельных элементов. Чтобы рассказать об этом подробно, пришлось бы написать целую книгу. Поэтому мы вынуждены ограничиться лишь сводными хронологическими таблицами открытий радиоэлементов (см. табл. 1—3).

Современный вид трех радиоактивных семейств приведен на странице 159.

Радиоактивные семейства разделяются каждое на две характерные части. Радиоэлементы, предшествующие эманациям, являются сравнительно долгоживущими; напротив, радиоэлементы, следующие за эманациями, имеют очень малые периоды полураспада. Для их обозначения даже была выработана специальная номенклатура, использующая латинские буквы A, B и C рядом с символами соответствующих элементов (Ra, Th, Ac). Совокупности этих недолговечных радиоэлементов назы-

Радиоактивное семейство урана-238

Название радиоэлемента	Год открытия	Авторы открытий
Уран-I	1896 <sup>1</sup>	А. Беккерель
Уран-X <sub>1</sub>	1900	В. Крукс
Уран-X <sub>2</sub>	1913	К. Фаянс, О. Гёринг
Уран-II	1911	Г. Гейгер, Дж. Наттол
Ионий	1907	Б. Болтвуд
Радий	1898	П. и М. Кюри, Ж. Бемон
Эманация радия	1900	Е. Дорн
Радий-А	1903	Э. Резерфорд, Г. Бэрнс
	1904	П. Кюри, Ж. Данн
Радий-В	1903	П. Кюри, Ж. Данн
Радий-С	1903	П. Кюри, Ж. Данн
Радий-С'	1909	О. Ган, Л. Мейтнер
Радий-С''	1912	К. Фаянс
Радий-D (радиосвинец)	1900	К. Гофман, Э. Штраус
Радий-Е	1904	К. Гофман, Л. Гондер, В. Вельф
	1905	Э. Резерфорд
Радий-F (полоний)	1898	П. и М. Кюри

<sup>1</sup> Дата открытия радиоактивности урана.

Таблица 2

Радиоактивное семейство урана-235

Название радиоэлемента	Год открытия	Авторы открытий
Уран- 235 (AcU)	1935	А. Демпстер
Уран-У	1911	Г. Н. Антонов
Протактиний	1918	О. Ган, Л. Мейтнер
	1918	Ф. Содди, А. Кранстон
Актиний	1899	А. Дебьерн
	1902	Ф. Гизель
Радиоактиний	1906	О. Ган
Актиний-К	1939	М. Перей
Актиний-Х	1900	А. Дебьерн
	1904	Ф. Гизель
	1905	Т. Годлевский
Эманация актиния	1902	Ф. Гизель
Актиний-А	1911	Г. Гейгер
Актиний-В	1904	А. Дебьерн
Актиний-С	1904	Г. Брукс
Актиний-С'	1908	О. Ган, Л. Мейтнер
Актиний-С''	1913	Э. Марсден, Р. Вильсон
	1914	Э. Марсден, П. Перкинс

## Радиоактивное семейство тория-232

Название радиоэлемента	Год открытия	Авторы открытия
Торий	1898 <sup>1</sup>	Г. Шмидт, М. Кюри
Мезоторий-I	1907	О. Ган
Мезоторий-II	1908	О. Ган
Радиоторий	1905	О. Ган
Торий-X	1902	Э. Резерфорд, Ф. Содди
Эманация тория	1899	Э. Резерфорд
Торий-A	1910	Г. Гейгер, Э. Марсен
Торий-B	1899	Э. Резерфорд
Торий-C	1903	Э. Резерфорд
Торий-C'	1909	О. Ган, Л. Мейтнер
Торий-C''	1906	О. Ган

<sup>1</sup> Дата открытия радиоактивности тория.

вали активными осадками; они-то и представили наибольшие трудности для исследования и послужили причиной многих заблуждений и ошибок. Но именно изучение активных осадков в значительной степени способствовало становлению радиохимии как новой научной дисциплины.

По мере того как радиоактивные семейства приобретали современный облик, все резче заявляла о себе необходимость рационального размещения радиоэлементов в периодической системе. Ведь в конечном счете каждый из них обнаруживал химическое сходство с тем или иным «обычным» элементом, занимающим определенную клетку в таблице. Но радиоэлементов было слишком много. В. Рамзай определил ситуацию французским выражением *embarras en richness* (теснота вследствие изобилия). Ведь около 40 радиоэлементов стало известно в начале второго десятилетия нашего века. И среди них наблюдалось несколько совокупностей радиоэлементов, которые были настолько близки по химическим свойствам, что разделить их не удавалось никакими из существующих методов. Например, все три эманации, а также торий, ионий, радиоторий, или, наконец, радий и торий-X.

Между тем радиоэлементы каждой из таких совокупностей заметно различались по атомным массам, порой на несколько единиц. Такое положение вещей рождало растерянность. Некоторые ученые предлагали оставлять многие радиоэлементы вообще вне менделеевской таблицы. Но творческая мысль не мирилась с этим. В 1910 г. шведские ученые Д. Стремгольм и Т. Сведберг предложили размещать по нескольку радиоэлементов в одной клетке таблицы (их правота вскоре стала очевидной). Идею шведских исследователей поддержал в 1911 г. английский радиохимик А. Камерон.





Хотя еще в 1903 г. было доказано, что радиоактивность сопровождается превращением элементов, долгое время ученые не могли сказать с полной определенностью, что именно происходит с тем или иным радиоэлементом, когда он испускает  $\alpha$ - либо  $\beta$ -частицу? А ведь ответ на этот вопрос позволял представить, куда перемещается данный радиоэлемент в периодической системе в результате радиоактивного распада. Люди еще не знали, как устроен атом, и о всяких переменах в природе радиоэлемента можно было судить, сопоставляя химические свойства его и продукта его превращения. А задача часто была чрезвычайно трудной, поскольку радиохимикам приходилось оперировать с исчезающе малыми количествами веществ. Во многих случаях химический «портрет» радиоэлемента приходилось рисовать лишь по косвенным признакам.

Упорство исследователей и накопление опыта сделали свое дело: удалось сформулировать правило радиоактивных смещений. В разработке его формулировки участвовали многие ученые, но главная роль принадлежала Ф. Содди и польскому химику К. Фаянсу, поэтому его часто называют правилом Содди — Фаянса. Вот в чем оно заключается: при  $\alpha$ -распаде образуется радиоэлемент, который занимает место на две клетки влево от исходного, а при  $\beta$ -распаде на одну клетку вправо. Когда было доказано, что заряд ядра атома равен порядковому номеру соответствующего элемента в периодической системе, эмпирическое правило стало законом радиоактивных смещений:  $\alpha$ -частица уносит с собой два положительных заряда, и потому порядковый номер (заряд ядра) исходного элемента понижается на две единицы. Напротив, вылет  $\beta$ -частицы означает повышение положительного заряда ядра на единицу.

Закон сдвига гармонично связал радиоактивные семейства с периодической системой элементов. Через несколько последовательных  $\alpha$ - и  $\beta$ -распадов родоначальники семейств превращались в стабильный свинец, а по ходу дела образовывались природные радиоактивные элементы, которые в таблице Менделеева расположились между ураном и висмутом. Но получалось при этом, что каждой клетке системы соответствовало по несколько радиоэлементов. Они имели одинаковый заряд ядра, но разную массу, т. е. они как бы являлись разновидностями данного элемента, одинаковыми по химическим свойствам и различающимися по массе и радиоактивным характеристикам. Ф. Содди в декабре 1913 г. назвал такие разновидности изотопами (от греческих слов, означающих «одинаковоместные», т. е. занимающие одно место в периодической системе).

Теперь становится понятным, что радиоэлементы не что иное, как изотопы естественных радиоактивных элементов. Три эманыции — это изотопы одного радиоактивного элемента радона, занимающего 86-ю клетку периодической системы. Уран, торий, полоний, актиний — все они представлены своими изотопами в

радиоактивных семействах. Потом стало ясно, что изотопы есть и у многих стабильных элементов. И вот какое интересное сообщение отсюда следует. Открытие стабильного элемента означало одновременное открытие его изотопов, всей плеяды его изотопов. У природных радиоактивных элементов сначала обнаруживали отдельные изотопы. Открытие радиоэлементов и было открытием изотопов. В этом моменте состоит существенная разница между стабильными и радиоактивными элементами с точки зрения особенностей их обнаружения в природе. Немудрено, что периодической системе пришлось выдержать серьезное испытание, когда возникла необходимость размещения в ней обилия радиоэлементов. Ведь она была систематикой элементов, а не изотопов. Формулировка закона сдвига и открытие изотопии внесли существенную ясность и позволили двинуться дальше.

### ПРОТАКТИНИЙ

Менделеевский экатантал едва ли не единственный пример в истории радиоактивных элементов, когда их новый представитель в действительности был открыт раньше, чем об этом говорит официальная дата его обнаружения. Речь идет об элементе с порядковым номером 91, располагающемся между торием и ураном. Его долгоживущий изотоп имеет солидный период полураспада (34 300 лет) и, следовательно, должен накапливаться в урановых рудах, да к тому же он является  $\alpha$ -излучателем. Если взять за основу общепринятую дату его обнаружения (1918), то резонно задать вопрос: почему же он был открыт столь поздно? Ответ на вопрос в свое время последует. Пока же обратимся к таблице I и схемам радиоактивных семейств (см. с. 159), а именно к схеме семейства урана-238.

Знаменитый UX В. Крукса, с открытия которого, собственно, все и началось, обозначен в таблице I как «уран- $X_1$ ». Эта единица внизу была поставлена гораздо позже, когда был открыт радиоэлемент, помеченный как «уран- $X_2$ ».

Так вот в феврале 1913 г. Ф. Содди высказал предположение, что между круксовским UX и открытым в 1911 г. U-II в семействе урана должен располагаться неизвестный радиоэлемент. Его свойства, по словам Ф. Содди, должны были отвечать свойствам экатантала. Этот гипотетический радиоэлемент как бы просился в пятую группу периодической системы, где, по странной прихоти природы, еще не было ни одного радиоэлемента. Строго говоря, странного здесь ничего нет. Родоначальник семейства уран-238 (или U-I) и член этого семейства U-II суть изотопы урана, причем оба являются настоящими долгожителями по своим периодам полураспада на фоне прочих радиоэлементов. Оказалось нелегким делом разглядеть уран-II на фоне урана-I. И столь же непросто было заметить предшественника U-II — гипотетический экатантал UX<sub>2</sub>.

Наблюдение это было сделано в середине марта 1913 г. К. Фаянсом и его молодым сотрудником О. Гёрингом. Они зафиксировали новый радиоэлемент —  $\beta$ -излучатель с периодом полураспада 1,17 мин и свойствами, соответствующими свойствам тантала. В октябре того же года ученые четко высказались, что  $UX_2$  является новым радиоактивным элементом между торием и ураном, и предложили назвать его бревием (от греческого слова, означающего «короткоживущий»).

Символ  $UX_2$  занял место в урановом радиоактивном семействе, а символ Вv отнюдь не разместился в клетке № 91 периодической системы, хотя подтверждения его открытия поступали из Германии и Англии, и его интенсивно изучали во многих лабораториях.

Во всяком случае, нет никакого противоречия в утверждении, что элемент № 91 был открыт в 1913 г. Даже становится немного обидно за экатантал. Почему его история начинается не этой датой?

Возможно, если бы не первая мировая война, бревию повезло бы больше. Но радиохимические исследования на несколько лет прекратились, обмен информацией резко снизился. Экатанталу предстояло быть открытым вторично.

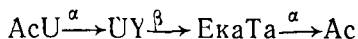
Среди трех радиоактивных семейств самым непонятным долгое время представлялось актиниевое. Какой радиоэлемент является его родоначальником? Здесь не было ясности. Если главой семейства считать актиний, то его период полураспада должен был бы быть того же порядка, как у тория и урана. Это предположение казалось маловероятным, хотя живучесть актиния никак не поддавалась точной оценке. Но, во всяком случае, по сравнению с возрастом Земли она была ничтожной.

Поскольку актиний рассматривался как родоначальник семейства, то вопрос о предшествующих ему радиоэлементах терял смысл. Это обстоятельство повлияло на задержку открытия экатантала. Существовала и другая идея: актиниевое семейство не является самостоятельным. Оно как бы отпочковывается от уранового, словно ветвь от ствола дерева. Эту версию радиохимики стали разрабатывать еще в 1913—1914 гг., в то время, когда на свет уже появился бревий. Разумных выводов не последовало, актиний продолжал возглавлять свое семейство, хотя (теперь в этом мало, кто сомневался) не по праву.

Ключом к дальнейшему развитию событий оказался открытый еще в 1911 г. (русским радиохимиком Г. Н. Антоновым в лаборатории Э. Резерфорда) радиоэлемент  $UY$ , который является изотопом тория. В урановом семействе  $UX_1$  (тоже изотоп тория), испуская  $\beta$ -частицы, порождает бревий ( $UX_2$ ).

Французский ученый А. Пикар в 1917 г. предположил, что сходная картина должна иметь место в начале семейства, именуемого пока актиниевым. Он высказал мысль, надолго опе-

редившую свое подтверждение, что родоначальником данного семейства служит третий, еще неизвестный изотоп урана (в добавлении к U-I и U-II). Его А. Пикар назвал актиноурапом. Испуская  $\alpha$ -частицу, он превращается в UY, а этот последний в актиний. Но промежуточным продуктом здесь будет радиоэлемент, принадлежащий к пятой группе периодической системы. Иными словами, вот какую цепочку превращений видел мысленным взором А. Пикар:



Параллельно решался вопрос и с UY, место которого в радиоактивном семействе оставалось неопределенным. Столь четкая, хотя и довольно дерзкая программа напрашивалась к реализации.

В Англии очередными поисками экатантала занялись Ф. Содди и его ассистент А. Кранстон. Удача им сопутствовала, и в декабре 1917 г. они отправили в печать статью, излагавшую сведения об открытии экатантала как продукта  $\beta$ -распада урана-Y. Правда, данная ими характеристика экатантала была скудной в отличие от той, которая содержалась в работе немецких химиков О. Гана и Л. Мейтнер.

Случилось так, что их статью опубликовали раньше английской, хотя она и была сдана в печать позже. Но дело не в сроке публикации. О. Ган и Л. Мейтнер не только выделили новый радиоэлемент, но, насколько это было возможно, изучили его свойства, оценили величину периода полураспада и измерили длину пробега  $\alpha$ -частиц. Немецкие и английские ученые и считаются соавторами открытия элемента № 91, хотя вклад первых, несомненно, был более весом. История его открытия завершилась благородным поступком. К. Фаянс, ничуть не претендуя на приоритет открытия экатантала (хотя имел на это все права), лишь предложил изменить название «бrevий» на «протактиний» (по-гречески — «предшествующий актинию»), поскольку последний радиоэлемент являлся гораздо более долгоживущим изотопом.

Так символ Pa занял свое место в периодической системе. Самый долгоживущий его изотоп имеет массовое число 231. В 1927 г. удалось выделить несколько миллиграммов чистого Pa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### ФРАНЦИИ

Элемент № 87 в истории открытия радиоактивных элементов занимает особое место. Хотя его природное содержание исчезающе мало, он все-таки первоначально был открыт именно в природных объектах. Но рассказ о нем мы продолжим в разделе, посвященном синтезированным элементам. Это оправдано по многим причинам.

И тем самым мы заканчиваем первую часть нашей книги.

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

# СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ



...Еще в очень давние времена возникла идея о трансмутации (превращении) элементов. Ее носителями были алхимики, которые преследовали, однако, конкретную цель. Все попытки трансмутации оказались тщетными. По мере того как химия обретала черты самостоятельной науки и развивались здравые суждения о строении и свойствах вещества, возможность превращения элементов вообще была поставлена под вопрос. И в конце XIX в. ученые уже всерьез не обсуждали эту проблему, хотя и не решались отвергнуть ее бесповоротно.

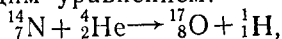
Но в конце столетия произошло событие, которое привело к парадоксальному выводу. В природе постоянно происходят процессы трансмутации элементов. Это событие — открытие радиоактивности. Но проявление естественной трансмутации ограничивается лишь сравнительно небольшой областью мира химических элементов, той областью, которая занимает самый конец периодической системы.

Радиоактивные превращения происходят независимо от воли человека. Все попытки искусственно повлиять на протекание природных радиоактивных процессов оказались неудачными. Когда была разработана ядерная модель строения атома, стало ясно, что радиоактивность является ядерным свойством. Способность к радиоактивному распаду определяется особенностями и закономерностями строения ядер.

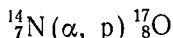
Величина  $Z$  является важнейшей, определяющей характеристикой химического элемента. При испускании ядром  $\alpha$ - или  $\beta$ -частиц его заряд изменяется, и тем самым изменяется природа химического элемента. Один элемент превращается в другой. Если же в нашем распоряжении имеется стабильный химический элемент, то величина его  $Z$  сама по себе никак не может измениться. Она изменится, если удастся каким-либо способом перестроить структуру его ядра, увеличить или уменьшить число протонов, содержащихся в ядре. Только тогда изменится величина его заряда, а тем самым произойдет искусственная трансмутация химического элемента.

Впервые реакцию искусственного превращения элементов осуществил в 1919 г. Э. Резерфорд. Он бомбардировал азот

$\alpha$ -частицами, в результате чего образовывались атомы кислорода. Эта первая в истории науки искусственная ядерная реакция может быть записана следующим уравнением:



или короче:



Долгое время  $\alpha$ -частица оставалась единственным ядерным снарядом. Энергия природных  $\alpha$ -частиц невелика, поэтому они могли проникать в ядра сравнительно небольшого числа элементов, и события эти были чрезвычайно редкими. Поэтому и были ограничены возможности искусственной трансмутации элементов. Дело существенно изменилось благодаря двум открытиям в 30-х годах нашего столетия. В 1932 г. английский ученый Дж. Чэдвик открыл нейтрон, элементарную частицу, не несущую заряда. В силу своей электронейтральности нейтрон оказался универсальным снарядом для осуществления ядерных превращений: ведь он не отталкивался положительно заряженным ядром. Спустя два года Ирен и Фредерик Жолио-Кюри во Франции обнаружили явление искусственной радиоактивности и зафиксировали новый вид радиоактивных превращений — позитронный распад, т. е. испускание позитрона. Стало ясно, что для многих стабильных элементов искусственным путем, с помощью ядерных реакций, могут быть получены радиоактивные изотопы.

Что же позволило ученым осуществить массовое получение искусственных радиоактивных изотопов? То, что физики-экспериментаторы создали точнейшую измерительную аппаратуру, разработали разнообразные методы проведения и изучения ядерных реакций и совместно с химиками научились выделять ничтожные следы полученных радиоактивных веществ. То, что арсенал бомбардирующих частиц значительно обогатился. К  $\alpha$ -частицам, протонам и нейтронам добавились дейтроны — ядра тяжелого изотопа водорода, а уже потом многозарядные ионы таких элементов, как бор, углерод, азот, кислород, неон и т. д. Наконец, то, что ученые создали мощные ускорители ядерных снарядов, позволяющие разгонять заряженные частицы до очень высоких скоростей. Все это поставило на повестку дня искусственный синтез новых элементов.



Э. Резерфорд

## ОТКРЫТИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАРЫХ ГРАНИЦАХ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ



Эту главу можно было бы назвать и так: «Синтез недостающих элементов периодической системы». После того как был открыт последний из стабильных элементов — рений, в таблице между водородом и ураном недоставало лишь четырех элементов с порядковыми номерами 43, 61, 85, 87. Все они были синтезированы до второй мировой войны (либо делались целенаправленные попытки их синтеза). Во всяком случае, именно они открывают историю синтезированных элементов.

### ТЕХНЕЦИИ

Верхняя часть периодической системы вплоть до шестого периода (где размещается семейство редкоземельных элементов) всегда представлялась относительно благополучной, особенно после того, как была открыта группа благородных газов, столь гармонично замкнувшая систему элементов с ее правого края. Благополучной в том смысле, что здесь едва ли можно было ожидать каких-либо сенсационных открытий. Споры возникали лишь по поводу возможного существования элементов легче водорода и между водородом и гелием. В целом же, говоря языком математиков, эта часть периодической системы представляла собой упорядоченное множество химических элементов.

И тем досаднее и непонятнее казался трудно объяснимый пробел, расположенный в пятом периоде и седьмой группе, в клетке таблицы с порядковым номером 43.

Д. И. Менделеев называл этот элемент экамарганец и пытался предсказать его важнейшие свойства. Время от времени казалось, что пробел заполнен, но вскоре обнаруживалась ошибка. Так было в случае ильмения, якобы открытого русским химиком Р. Германном еще в 1846 г. Одно время даже Д. И. Менделеев склонен был считать ильмений экамарганцем. Некоторые исследователи думали, что в промежутке между молибденом и рутением следует поставить дэвий (см. с. 144). Немецкий химик А. Ранг даже помещал символ Dv в соответствующее место таблицы. В 1896 г. мелькнул на горизонте люций,



будто бы найденный П. Баррьером, и сгорел, подобно метеору.

Д. И. Менделеев так и не дожил до того счастливого момента, когда экамарганец должен был обрести, наконец, свое настоящее имя. Через год после его смерти, в 1908 г., пришла весть из Японии. М. Огава сообщил ученому миру, что в редком минерале молибдените ему удалось обнаружить долгожданный элемент. Ученый дал ему звучное имя «ниппоний» (в честь древнего названия Японии). Увы, и на сей раз Азия не смогла подарить периодической системе нового представителя. М. Огава, по всей вероятности, имел дело с гафнием (также открытым позже).

И химики, привыкшие к тому, что научные журналы каждый год сообщают об открытии нескольких химических элементов, оказались в растерянности. Химики все больше и больше начинают задумываться, не допустил ли Д. И. Менделеев ошибки в своей системе. Вдруг аналогов марганца вообще не существует.

В 1913 г. Г. Мозли решительно опроверг подобный скепсис. Он четко доказал, что для них есть места в ряду элементов.

В статье, датированной 5 сентября 1925 г., В. Ноддак, И. Такке и О. Берг объявили, что вместе с элементом № 75 — рением ими открыт также и его более легкий аналог по седьмой группе периодической системы — мазурий с порядковым номером 43. Два новых символа Ma и Re появились в таблице Д. И. Менделеева, появились на страницах учебников, замелькали в многочисленных научных журналах. Авторы открытия не видели ничего удивительного в том, что мазурий и рений не удалось обнаружить раньше. По мнению ученых, эти элементы отнюдь не были самыми редкими в земной коре. Дело заключалось в другом. Геохимики выделяют обширную группу рассеянных элементов. Это те, которые почти или совсем не образуют своих собственных минералов, а рассеяны в разных количествах по чужим, словно природа разбрызгала их по горным породам из гигантского пульверизатора. Именно благодаря своей рассеянности мазурий и рений так долго скрывались. И только всевидящий глаз рентгеноспектрального анализа как будто бы разглядел присутствие новых элементов на обширном фоне посторонних веществ. Существует древняя пословица: «Если двое делают одно и то же, это не значит, что получится одно и то же». Если двое начинают свой путь одновременно, то судьбы их обычно складываются по-разному. Из одной точки потянулись две биографии — сорок третьего и семьдесят пятого элементов, но одна из них переросла в широкий торный проселок, а другая затерялась в буреломе недоразумений, противоречий и загадок. Это была тропа мазурия.

В. Прандтль отнесся к судьбе пробелов в седьмой группе таблицы небезучастно. Он попытался взглянуть на проблему с другой стороны и высказал оригинальное мнение по поводу

устройства периодической системы. В. Прандтль не предложил нового варианта таблицы. В его построении редкоземельные элементы размещались каждый в одной группе, хотя от такого варианта большинство химиков к тому времени уже отказались. И вот что ученый обнаружил: при такой структуре таблицы в седьмой группе под марганцем появляются сразу четыре пробела, которые соответствуют еще не открытым (это было в 1924 г.) элементам с порядковыми номерами 43, 61, 75 и 93. Прандтль считал, что это не случайно. Видимо, существует какая-то общая причина, которая объясняет отсутствие четырех элементов. Немецкий ученый сгустил краски. Его вариант таблицы оказался слишком искусственным, чтобы завоевать право на существование. Окончательное открытие рения внесло первое опровержение в его идею, а об элементе № 93, первом трансуране, в то время мало кто думал. Но в одной интуиция не подвела В. Прандтля: он верно предчувствовал, что сорок третий и шестьдесят первый чем-то тесно связаны друг с другом.

Чем дальше, тем меньше верили ученые в существование мазурия. Упорствовали лишь авторы открытия. Уже в начале 30-х годов И. Ноддак продолжала утверждать, что со временем сорок третий элемент можно будет приобретать у химических фирм без особого труда, так же как стало возможным покупать рений. Но время шло и, какие бы образцы земных пород ни подвергали химики испытаниям на мазурий, они убеждались, что И. Ноддак была права лишь наполовину, только лишь в отношении рения. Искать мазурий пытались в самых что ни на есть редкостных образцах. Более того, говорили, что мазурий образует свои, совершенно неведомые, свойственные лишь ему природные соединения. И это вызывало протест со стороны геохимиков. Фантазия шла дальше, и возникало предположение о радиоактивности мазурия. Эта фантазия встречала скептическое отношение. Но именно она и оказалась реальностью.

Обратимся к некоторым важным понятиям ядерной физики. Наряду с термином «изотопы» существует термин «изобары». В переводе с греческого он означает «равнотяжелые», т. е. «имеющие одинаковую массу». Изобарами будут два изотопа различных химических элементов с различными зарядами ядер, но с одинаковыми массовыми числами. Например, калий-40 и аргон-40. Их заряды ядер отличаются (соответственно 19 и 20). Но у этих разновидностей атомов одно и то же массовое число. В их ядрах содержится разное число протонов и нейтронов, а сумма их одинакова: у калия 19 протонов и 21 нейтрон, а у аргона по 20 протонов и нейтронов.

Так вот понятие «изобары» в конечном счете оказалось неожиданным ключом к решению проблемы мазурия.

Когда у большинства стабильных химических элементов были экспериментально обнаружены изотопы, причем у неко-

торых до десяти различных разновидностей атомов, ученые начали поиск закономерностей, царящих в мире изотопов. Одну из подобных закономерностей в начале 30-х годов подметил немецкий физик-теоретик И. Маттаух<sup>1</sup>. Если заряды ядер двух изобаров, считал ученый, различаются на единицу, то один из них обязательно должен быть радиоактивным. Вот, например, в паре изобаров  $^{40}\text{K} - ^{40}\text{Ag}$  первый проявляет слабую естественную радиоактивность, испытывает так называемый К-захват, превращаясь при этом во второй.

Далее И. Маттаух сопоставил друг с другом массовые числа изотопов элементов, соседних с мазурием, т. е. молибдена ( $Z=42$ ) и рутения ( $Z=44$ ).

Изотопы	Mo	94	95	96	97	98	—	100	—	—
Изотопы	Ru	—	—	96	—	98	99	100	101	102

Какой вывод следовал из этого сопоставления? А такой, что весь обширный интервал массовых чисел от 94 до 102 является запрещенным для изотопов элемента № 43. Иными словами, по И. Маттауху, получалось, что стабильных изотопов мазурия вообще быть не может.

Если это так, то с порядковым номером 43 в периодической системе элементов оказывалась связанной странная аномалия. Все разновидности атомов с  $Z=43$  должны были обладать свойством радиоактивности, словно бы появлялся своеобразный нестабильный островок в море стабильности химических элементов. Этого никогда не удалось бы предвидеть в рамках представлений одной лишь химии. Предсказывая экамарганец, Д. И. Менделеев, конечно, не мог предполагать, что этот представитель седьмой группы периодической системы элементов не должен существовать на Земле.

Разумеется, по тем временам (начало 30-х годов) подмеченная И. Маттаухом закономерность выглядела не более чем гипотезой. Но гипотезой, которая имела все основания стать строгим теоретическим правилом. Так это впоследствии и произошло. Химикам же, вконец разочаровавшимся в попытках обнаружить элемент № 43, идея немецкого физика позволяла увидеть первопричину неудач. Однако символ Ма тем не менее не исчез из сорок третьей клетки системы, это произошло лишь несколько лет спустя. И здесь есть своя закономерность. Что из того, что все изотопы мазурия радиоактивны? Разве нет на Земле радиоактивных изотопов, которые существуют на нашей планете? Возьмите уран-238, торий-232 и, наконец, калий-40. Они существуют до сих пор потому, что имеют очень большие периоды полураспада. А кто мог поручиться, что и изотопы мазурия не являются столь же долгоживущими?

<sup>1</sup> Идею этого правила высказал еще в 1924 г. советский химик С. А. Шукарев.

А раз так, то попки сорок третьего элемента в природе отнюдь не следовало объявлять бессмысленными.

Многолетняя проблема оставалась нерешенной. Кто знает, как сложилась бы дальнейшая судьба мазурия, если бы в науке не сверкнула зарница новой эры — эры искусственного синтеза элементов?

Осуществление ядерного синтеза стало реальным после изобретения циклотрона, открытия нейтрона и искусственной радиоактивности. В начале 30-х годов удалось синтезировать несколько искусственных радионуклидов известных элементов. Появились даже сообщения о синтезе элементов тяжелее урана. Но посягнуть на пустовавшие клетки внутри периодической системы физики никак не решались. Разные на то были причины. Главная же состояла в огромных технических трудностях синтеза. В какой-то мере сыграл роль случай. В конце 1936 г. молодой итальянский физик Э. Сегре стажировался в Беркли (США), где в то время успешно работал один из первых в мире циклотронов. В сложной конструкции циклотрона одним из необходимых элементов была маленькая, но немаловажная деталь. Ее назначение состояло в том, чтобы направлять поток заряженных ускоренных частиц на бомбардируемую мишень. При этом часть частиц поглощалась деталью, которая сильно накалялась. Понятно, что ее необходимо было изготавливать из тугоплавкого материала, например из молибдена.

Заряженные частицы, поглощаясь молибденом, вызывали в нем ядерные реакции. Ядра молибдена могли превращаться в ядра других элементов. Молибден — сосед элемента № 43 по периодической системе. Если же в качестве ускоряемых частиц выступали дейтроны, то не исключалось такое событие, как превращение ядер молибдена в ядра мазурия.

Такая мысль и мелькнула у Э. Сегре. Будучи хорошим радиохимиком, ученый понимал, что если мазурий действительно образуется, то в количествах совершенно ничтожных. И отделение его от молибдена потребует немало ухищрений. Поэтому он попросил дать ему необходимый образец молибденовой детали для такого исследования и возвратился в Италию, где работал в Палермском университете. Помощником Э. Сегре стал сотрудник того же университета — химик К. Перрье.

Прошло около полугода, прежде чем исследователи сумели сделать определенные выводы и послали короткую заметку с изложением их сути в лондонский журнал «Природа». Вот краткое изложение сообщения о первом в мире искусственном синтезе нового химического элемента с порядковым номером 43, который так долго и так безуспешно искали в земной коре ученые разных стран. Профессор Э. Лоуренс из Калифорнийского университета подарил исследователям молибденовую пластинку, которая была облучена дейтронами на циклотроне в Беркли. Пластинка обнаружила сильную радиоактивность, при-

чем едва ли она вызывалась каким-нибудь одним веществом. Период полураспада имел такую величину, что исключались радиоактивные изотопы циркония, ниобия, молибдена и рутения. Наиболее вероятно, эта активность относилась к изотопам атомного номера 43.

Хотя химические свойства этого элемента были практически неизвестны, К. Перрье и Э. Сегре исследовали активность, чтобы собрать информацию о химии элемента 43. Этот элемент обнаружил близкое сходство с рением и показал те же самые аналитические реакции, как рений. Но он мог быть отделен от рения тем же методом, который употреблялся для разделения молибдена и рения.

Эта заметка была написана в Палермо и датирована 13 июня 1937 г. Сказать, что она произвела сенсацию, было бы, пожалуй, неправильно. Ученый мир лишь принял ее к сведению. Слишком мало сведений она содержала, а необходимы были именно подробности, четкие результаты радиохимических исследований.

Только впоследствии выяснилось, что К. Перрье и Э. Сегре совершили подвиг, ибо выделили из облученного молибдена невосомое количество нового элемента — всего  $10^{-10}$  г. Никогда ранее радиохимии не доводилось оперировать с такими ничтожными количествами вещества. Для нового элемента авторы предложили название «технеций» — от греческого слова, означающего «искусственный». Так в названии первого синтезированного элемента отразился способ его открытия. Но в научный обиход это название вошло лишь 10 лет спустя.

Получив новые образцы облученного молибдена, К. Перрье и Э. Сегре продолжили свои работы. Их открытие получило подтверждение со стороны других ученых. К 1939 г. стало ясно, что при бомбардировке молибдена дейтронами или нейтронами образуются по крайней мере пять изотопов технеция. Некоторые из них были настолько долгоживущими, что позволяли провести основательные химические исследования нового элемента. «Химия сорок третьего элемента» — это словосочетание не казалось уже фантастическим. Но никак еще не удавалось точно определить периоды полураспада изотопов технеция. Были лишь предположения, разноречивые оценки. Они не утешали, ибо отсюда следовало, что наибольшие значения не превышали 90 дней. А это только накладывало запрет на надежды обнаружить элемент в земной коре.

Чем был технеций на рубеже 30-х и 40-х годов? Не более, как дорогостоящей игрушкой в руках любознательных исследователей. Перспективы накопить его в осязаемых количествах, пожалуй, отсутствовали полностью. Коренной перелом в судьбе технеция (и далеко не его одного) произошел тогда, когда было открыто удивительное явление ядерной физики — процесс деления урана под действием медленных нейтронов.

Когда медленный нейтрон попадает в ядро изотопа уран-235, он как бы разбивает его на два осколка. Каждый из них — ядро какого-либо элемента середины периодической системы. И среди этих осколков могут быть изотопы технеция. Не зря поэтому ядерный реактор (где в промышленном масштабе осуществляется процесс деления урана с целью получения ядерной энергии) называют фабрикой изотопов.

Если циклотрон позволил впервые осуществить синтез технеция, то ядерный реактор дал способ получать его в количествах, измеряемых килограммами. Но еще до того, как первый ядерный реактор начал работать, Э. Сегре в 1940 г. в лабораторных условиях обнаружил в продуктах деления урана изотоп технеция с массовым числом 99. Вторично рожденный в реакторе, технеций стал превращаться в обыденный (как ни парадоксально звучит это слово) химический элемент. В самом деле, ведь при делении 1 г урана-235 образуется 26 мг технеция-99.

Как только технеций перестал быть редкостью, прояснилось многое, что столь долго волновало ученых. И прежде всего это касалось точного определения периодов его полураспада. Уже в начале 50-х годов стало ясно, что три изотопа технеция резко выделяются по своей долгоживучести не только среди остальных его изотопов, но и среди многих существующих в природе изотопов других радиоактивных элементов. Технеций-99 имеет период полураспада в 212 000 лет, технеций-98 — полтора миллиона лет, а технеций-97 и того больше — 2 600 000 лет. Большие числа, но недостаточные для того, чтобы первичный технеций мог сохраниться на Земле со времен ее образования. Гарантия присутствия земного технеция существовала бы, если бы период полураспада достигал как минимум ста пятидесяти миллионов лет. В этом ракурсе все предыдущие поиски технеция явно представляются безнадежными.

Но ведь технеций может и поныне образовываться в результате природных ядерных реакций, например при облучении молибдена нейтронами. Откуда на Земле берутся свободные нейтроны? Они могут возникать при спонтанном делении урана. Этот процесс имеет тот же механизм, что и описанный выше, только ядра разваливаются спонтанно, самопроизвольно. И кроме двух больших осколков — ядер средних элементов в периодической системе, одновременно выбрасывается несколько нейтронов.

Поиски технеция в молибденовых рудах были тщетными, и ученые всерьез занялись изучением другой возможности. Если изотопы технеция образуются в ядерных реакторах, то почему они не могут рождаться в природных процессах спонтанного деления урана?

Если принять во внимание земные ресурсы урана (его средняя распространенность в 20-километровой толще земной ко-

ры), допустить, что процент образования технеция такой же, как и в случае искусственного деления, то, проделав соответствующие расчеты, получим: технеция на Земле всего-навсего около 1,5 кг. Столь малое количество (не то еще будет, когда речь пойдет о других синтезированных элементах!) едва ли стоит принимать всерьез. И тем не менее исследователи решили попытаться выделить земной технеций из урановых минералов. Это удалось сделать в 1961 г. американским химиком Б. Кенне и И. Куроде. Так, технеций словно обрел еще одну дату своего рождения — дату обнаружения в природе. Даже если были бы неизвестны способы искусственного синтеза технеция, все равно рано или поздно он был бы извлечен из недр земных.

Но десятью годами раньше в судьбе элемента № 43 произошло событие, которое произвело сенсацию. Американский астроном Ш. Мур в 1951 г., изучая спектр Солнца, обнаружила в нем линии, характерные для спектра технеция. Спектр технеция был изучен сразу же, как только это стало возможно, т. е. когда удалось синтезировать минимально необходимое для получения спектра количество элемента. Полученные результаты сравнили с теми данными, которые в свое время были опубликованы И. и В. Ноддак и О. Бергом для мазурия. Ничего общего в спектрах технеция и мазурия не обнаружилось, и тем самым окончательно была подтверждена ошибочность открытия мазурия. Спектр солнечного технеция целиком и полностью соответствовал спектру технеция земного. Тут прямо-таки напрашивалась аналогия с гелием: прежде чем объявиться на Земле, технеций тоже сигнализировал о своем существовании с Солнца. Правда, некоторые астрономы подвергали сомнению результаты Ш. Мур. Однако в 1952 г. космический технеций снова дал знать о себе: английский астрофизик П. Меррил нашел линии технеция в спектрах двух звезд с поэтическими названиями R Андромеды и Мира Кита. Интенсивность спектральных линий свидетельствовала о том, что на этих звездах технеция столько же, сколько и его соседей по периодической системе элементов: циркония, ниобия, молибдена, рутения, родия и палладия. Но эти элементы стабильны, тогда как технеций радиоактивен. Хотя его период полураспада довольно велик, он все же ничтожен по космическим меркам. В таком случае присутствие технеция на звездах может означать лишь одно: он и поныне образуется там в ходе различных ядерных реакций. В звездах и в настоящее время идет гигантский процесс образования химических элементов. Один астрофизик очень метко окрестил технеций пробным камнем космогонических теорий. Теперь всякая теория происхождения элементов, чтобы привести аргументы в свою пользу, должна объяснить ту последовательность ядерных реакций в звездах, которая приводит к образованию технеция.

## ПРОМЕТИИ

История одного из редкоземельных элементов оказалась совершенно необычной и потому заслуживает самостоятельного повествования, ибо прометий (таково его современное название) фактически отсутствует в природе (мы употребили слово «фактически», но не абсолютно, в этом есть свой резон). Тому времени, когда элемент № 61 был наконец открыт путем ядерного синтеза, предшествовали события, которые иначе, как удивительными, не назовешь.

То, что между неодимом и самарием действительно существует неизвестный еще элемент, стало окончательно ясно после работ Г. Мозли. Но ясность эта оказалась, однако, относительной, ибо вскоре в биографии элемента № 61, словно в калейдоскопе, стали мелькать один драматический эпизод за другим.

В открытии химических элементов Новому Свету явно не повезло. Все элементы, обнаруженные к 20-м годам нашего столетия (не в счет элементы, известные с глубокой древности), были фактически открыты европейскими учеными. Поэтому открытие в 1926 г. химиками Иллинойского университета в Чикаго Б. Гопкинсом, Л. Интема и Дж. Гаррисом шестьдесят первого элемента американский научный мир воспринял с особой радостью.

Начиная с 1913 г. исследователи разных стран активно искали неуловимого представителя редкоземельного семейства. Казалось удивительным, почему его не удалось обнаружить раньше. В самом деле, элементы первой половины семейства — цериевые (от лантана до гадолиния), как доказали геохимики, больше распространены в природе, чем иттриевые (от тербия до лютеция). Между тем все иттриевые элементы были известны, а в ряду цериевых зияло пустое место между неодимом и самарием.

Объяснение напрашивалось следующее: шестьдесят первый не просто редкий, а редчайший элемент. Он содержится в земной коре в гораздо меньших количествах по сравнению со своими собратьями. Существующие химические методы анализа недостаточно чувствительны, чтобы обнаружить его следы в земных минералах. Нужны были более зоркие глаза, более чуткие способы исследования.

Американские химики взяли на вооружение спектральные методы анализа; обнаружить присутствие в земных минералах шестьдесят первого элемента им должны были помочь оптические и рентгеновские спектры тех образцов, где предполагалось наличие неуловимого. Памятуя уроки изучения редкоземельных элементов, можно было бы заметить: не очень-то легкий путь выбрали заокеанские исследователи. Много добра принес спектральный анализ редким землям, но причинил и немало зла. Но спектроскопия 20-х годов XX в. уже не была



такой неуверенной, как несколько десятилетий назад. А рентгеновские спектры любого элемента можно было заранее рассчитывать на основании закона Мозли.

Проделав большую работу, изучив много образцов различных минералов, Б. Гопкинс, Л. Интема и Дж. Гаррис в апреле 1926 г. заявили об открытии элемента № 61. Правда, они не держали в руках даже доли миллиграмма нового элемента: весть о его существовании принесли рентгеновские и оптические спектры.

Новорожденный получил имя «иллиний» (в честь Иллинойского университета), и символ  $\text{Il}$  занял пустовавшую шестьдесят первую клетку менделеевской системы. Но не прошло и полгода, как отыскался другой претендент на клетку № 61. Он имел символ  $\text{Fl}$  и назывался флоренцием. Его открыли два итальянца — Л. Ролла и Л. Фернандес. По их словам, они на два года раньше иллинойских коллег нашли шестьдесят первый элемент. Но сведения о достигнутом успехе до поры до времени решили не публиковать (почему именно — авторы умалчивали). Статью о сделанном открытии они поместили в запечатанный конверт (*plico suggelatto* по-итальянски) и сдали на хранение во Флорентийскую академию Линчей.

Если разные люди различными путями приходят к одному и тому же результату — это ли не доказательство его истинности. Американские и итальянские химики могли бы только радоваться. А спор о приоритете — ведь он часто неизбежен в науке. И никому из перечисленных открывателей шестьдесят первого элемента не приходило в голову, что уже спустя короткое время этот спор станет чем-то вроде дележа шкуры убитого медведя, а символы шестьдесят первого, будь то  $\text{Il}$  или  $\text{Fl}$ , не будут иметь никакого права на клетку № 61.

Но ниточка потянулась дальше, но не вперед, однако, как следовало бы, а назад. В истории шестьдесят первого всплыли обстоятельства не то чтобы прочно забытые, а просто неизвестные. Открыватели его так начинали свою статью: «Не было никаких теоретических оснований для предположения существования элемента между неодимом и самарием, пока закон Мозли не показал возможности идентификации элемента № 61»<sup>1</sup>. Все, казалось бы, верно в этой суховатой фразе научной публикации. И тем не менее...

На полях рукописной таблицы элементов, обнаруженной в архиве одного ученого (не будем раскрывать пока его имени), было записано по-немецки красноречивое заключение: *MZ 61 ist das von mir 1902 vorhergesagte fehlende Element.* (Убедительно просим читателя не прибегать пока к помощи немецко-русского словаря.)

---

<sup>1</sup> Цит. по кн.: Трифонов Д. Н. Цена истины. Рассказ о редкоземельных элементах. М., 1977, с. 86.

С подлинной предысторией шестьдесят первого элемента тесно связано имя уже знакомого нам человека. Это известный чешский ученый, большой специалист по химии редких земель, друг Д. И. Менделеева, Богуслав Браунер.

Обнаружен иллиний, авторы открытия принимают поздравления, во второй, третий, четвертый раз убеждаются в существовании иллиния ученые других стран. «Мозли предсказал — американские химики открыли» — так пишутся первые главы родословной шестьдесят первого элемента. Ноябрь 1926 г. Со страниц лондонского журнала «Природа» неожиданно звучит голос чешского химика. Б. Браунер тоже поздравляет заокеанских коллег. Но он совершенно не согласен с началом их статьи, которое было процитировано несколькими строчками выше. Он затевает спор. В данном случае неважно, кто открыл шестьдесят первый — американцы или итальянцы: в двадцатых годах уже отчетливо представляется, что открытие нового элемента — это дело техники. Важно другое, кто предсказал? Г. Мозли? Нет, не Г. Мозли! — так утверждает чешский ученый. Тогда кто же? Да он сам, Богуслав Браунер...

Но и тени нескромности нет в этом утверждении. Оно покоится на труднейших работах ученого с редкими землями, на глубоком понимании духа периодической системы, на умении подметить чуть заметные изменения свойств в ряду удивительно похожих редкоземельных элементов; оно основано, наконец, на научной интуиции.

Пока это лишь слова, давайте же искать конкретные подтверждения. Вернемся к 1882 г. Старый дидим, дидим К. Мосандера, уже накануне своей гибели. Уже П. Лекок де Буабодран отделил от него новый элемент — самарий. Б. Браунер тщательно изучает остаток; труднейшими химическими операциями разделяет его на три части, три фракции, различающиеся по атомным массам. В силу многих обстоятельств ему приходится прекратить эти работы, и в 1885 г. К. Ауэр фон Вельсбах опережает чешского ученого. Старого дидима нет, а есть празеодим и неодим, те самые крайние фракции в работах Б. Браунера. А промежуточная? Нет, сейчас не до нее. Хаос царит в области редких земель. Мутные волны лжеоткрытий новых элементов ставят под сомнение периодическую систему. Годы идут. Хаос постепенно исчезает; известные редкоземельные элементы выстраиваются в стройный последовательный ряд. И Б. Браунер обращает внимание, что разница в величинах атомных масс неодима и самария довольно велика, больше, чем между двумя любыми соседними редкоземельными элементами. Б. Браунер, основываясь на блестящем знании химии редких земель, отчетливо видит, что последовательное изменение их свойств как бы претерпевает некий разрыв при переходе от неодима к самарию. Он вспоминает, наконец, свои работы 1882 г. Нити связываются в узелок. Рождается предчувствие, нет, да-

же уверенность в том, что между неодимом и самарием существует неизвестный элемент. Но, подобно Д. И. Менделееву, Б. Браунер никогда не был поспешен в выводах. Лишь в 1901 г., когда он высказал свои взгляды о месте редкоземельных элементов в периодической системе, он сделал прочерк в их ряду между неодимом и самарием.

И вот, наконец, он составил рукописную таблицу элементов. На полях ее черным по белому написано по-немецки: «61— это предсказанный мной в 1902 году недостающий элемент!»

Короткая заметка в «Природе» продиктована стремлением Б. Браунера восстановить историческую справедливость. Тем самым как будто бы облегчается задача биографов шестьдесят первого. Маленькая деталь: можно писать биографии реально существующих элементов. Иллиний же оказался мертворожденным.

Пока энтузиасты пытались поместить в шестьдесят первой клетке таблицы Д. И. Менделеева символ II, нашлись придирчивые и беспощадные скептики. Первым из них был В. Прандтль. Тщательность его экспериментов не внушала никаких сомнений. Но он не получил даже намека на существование шестьдесят первого элемента.

В конце 1926 г. за дело взялись соотечественники В. Прандтля И. Ноддак и В. Ноддак. Они только что сообщили об открытии двух новых элементов — мазурия и рения, сорок третьего и семьдесят пятого. Теперь ученые поставили своей целью заполнить пробел между неодимом и самарием. Пятнадцать различных минералов, в которых предполагалось присутствие иллиния, подвергли они исследованию всеми возможными методами. Целый центнер редкоземельного сырья переработали они в поисках нового элемента и ничего не обнаружили. И. и В. Ноддаки заявили, что, если бы данные американских химиков соответствовали действительности, они (Ноддаки) неизбежно выделили бы иллиний. Даже, если бы этот элемент в 10 миллионов раз был более редким, нежели неодим и самарий, им удалось бы его обнаружить. Значит, одно из двух: или шестьдесят первый уникально редок, и существующие методы исследования недостаточно точны, чтобы разглядеть его следы, или этот элемент искали вовсе не в тех минералах, где надо.

Геохимики возражали против первого предположения. Редкоземельные элементы содержатся в природе в более или менее сходных количествах. Трудно предполагать, что иллиний окажется исключением. Но геохимики же советовали поискать его в минералах кальция и стронция. Ведь все редкоземельные элементы, как правило, трехвалентны, но некоторые из них могут проявлять валентность, равную четырем или двум. Таков, например, европий, он довольно легко образует двухзарядные катионы. По размеру они ближе к катионам кальция и стронция и могут замещать их в соответствующих щелочноземель-

ных минералах. Быть может, у иллиния эта способность выражена еще сильнее, и его удастся обнаружить в каком-нибудь редком природном соединении стронция. Гипотеза наслаивалась на гипотезу, одно недоказанное предположение базировалось на другом. Супруги И. и В. Ноддаки исследовали на всякий случай несколько щелочноземельных минералов. Увы, успех и на сей раз не сопутствовал им.

Развенчание иллиния поставило ученых в тупик. Поиски шестьдесят первого, правда, продолжались, но достигавшимся результатам теперь уже мало кто верил.

Химикам оказалось не под силу найти шестьдесят первый элемент в земных минералах. Теоретической физике выпало на долю вскрыть «конверт», где природа надежно «запечатала» шестьдесят первый элемент. Но когда это произошло, ученым (в который раз) снова пришлось огорченно развести руками. «Конверт» оказался пустым.

И здесь судьба шестьдесят первого элемента самым непосредственным образом переплетается с судьбой элемента № 43 — технеция. В соответствии с правилом немецкого физика-теоретика И. Маттауха технеций в принципе не может иметь стабильных изотопов. Это же правило накладывает вето и на возможности существования стабильных изотопов у элемента шестьдесят один. Иллиний умер, но ведь шестьдесят первый элемент должен был существовать.

А если он в действительности не существует? Такая неожиданная мысль пришла И. Ноддак. Она высказала смелое предположение. Иллиний (будем пока называть его так) присутствовал на Земле в ранние геологические эпохи. Но это был сильно радиоактивный элемент с небольшим периодом полураспада и потому довольно быстро распался, исчез с нашей планеты. Если следовать идее И. Ноддак, то придется сделать два совершенно невероятных допущения. Во-первых, иллиний — элемент середины периодической системы — не имеет ни одного устойчивого изотопа. Во-вторых, периоды полураспада этих изотопов гораздо меньше возраста Земли.

И в самом деле, соседи иллиния по периодической системе — неодим и самарий — имеют много (по семь каждый) природных изотопов, и диапазон их массовых чисел очень широк — от 142 до 154. Какой бы предполагаемый изотоп шестьдесят первого элемента мы ни взяли, его массовое число попадает в этот интервал. Значит, любой изотоп иллиния в этом интервале массовых чисел оказывается неустойчивым.

Казалось, правило Маттауха окончательно подорвало надежды найти на Земле элемент № 61. И все же появилась «соломинка», за которую можно было схватиться. Пусть все изотопы иллиния радиоактивны. Но в какой степени? Быть может, некоторые из них имеют очень большие периоды полураспада. Теоретики в то время еще не умели предсказывать

величины периодов полураспада. И поиски элемента № 61 продолжались вслепую. Но физики решили, что только ядерный синтез должен помочь разгадать загадку шестьдесят первого элемента, тем более что уже был пример синтеза технеция.

Словно пытаясь взять реванш за поражение своих соотечественников в 1926 г., американские физики М. Пул и Л. Квилл из Огайоского университета в 1938 г. поставили первый эксперимент по искусственному синтезу элемента № 61. Они обстреливали мишень из неодима быстрыми дейтронами, ядрами тяжелого водорода. По их мнению, при этом происходила ядерная реакция  $Nd + d \rightarrow 61 + n$ , и продуктом ее должен был явиться изотоп элемента № 61. Результаты оказались противоречивыми, но тем не менее ученые пришли к выводу, что им действительно удалось получить изотоп нового элемента с массовым числом 144 и периодом полураспада 12,5 ч.

Но и тут нашлись скептики, которые объявили достижения американцев ошибочными, и они имели право на сомнения, ибо никто не мог гарантировать, что неодимовая мишень была идеально чистой. Да и сам метод идентификации нового изотопа вряд ли следовало считать достаточно надежным. Даже несложные оптические и рентгеновские спектры, как в работах исследователей 1926 г., свидетельствовали о присутствии шестьдесят первого; этот вывод делали на основании радиометрических измерений.

Химия в этом процессе фактически не участвовала: химическая природа загадочного радиоактивного продукта не определялась. Поэтому возникает вопрос: можно ли считать 1938 г. действительной датой открытия элемента № 61? Скорее, это было лишь начало целенаправленных попыток его синтеза.

Время шло, и ученые расширяли арсенал бомбардирующих частиц. Они брали мишени из других редкоземельных элементов, совершенствовали технику измерения получающихся активностей. И на страницах научных журналов стали появляться статьи о других изотопах иллиния. Факт становился реальностью. Шестьдесят первый искусственно обретал жизнь. Он сменил имя. Символ  $Su$  воцарился (но опять на короткое время) в клетке № 61, название «циклоний» было дано в знак того, что новый элемент получили с помощью циклотрона.

Исследователи слышали радиоактивный «писк» циклония, но никто не видел и крупницы нового элемента, даже его спектры не были получены. О существовании циклония приходилось судить по косвенным признакам.

В научной летописи XX в. записано много великих открытий, и одно из величайших — это открытие деления урана под действием медленных нейтронов. Ядра изотопов урана-235 раскалываются при этом на две части, каждая из которых представляет собой изотоп одного из элементов середины таблицы

Д. И. Менделеева. Среди подобных осколков могут быть изотопы тридцати с лишним элементов — от цинка до гадолиния. Теоретики рассчитали, что выход изотопов элемента № 61 довольно велик. Он достигает примерно 3% от общего количества продуктов деления.

Выделить эти три процента оказалось очень пелегко.

Три американских химика — Д. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориэлл — применили для разделения осколков урана метод новой химии — ионообменную хроматографию.

В этом методе разделение элементов осуществляется с помощью ионообменных смол — особых высокомолекулярных соединений. Эти смолы играют роль своеобразного сита, которое позволяет рассортировать разделяемые элементы в определенной последовательности в зависимости от прочности соединений, которое образует тот или иной элемент со смолой. На дне сита ученые обнаружили настоящие жемчужные зерна — два изотопа шестьдесят первого элемента с массовыми числами 147 и 149.

Теперь шестьдесят первый элемент илиний (он же флоренций, он же циклоний) должен был в конце концов обрести окончательное имя. Авторы открытия впоследствии вспоминали, что придумывать новое название было ничуть не легче, чем выделить сам элемент. Конец спорам положила супруга Ч. Кориэлла — Мэри Кориэлл. Она посоветовала назвать его прометием. Согласно древнегреческой мифологии, Прометей похитил огонь у богов и подарил его людям, за что Зевс жестоко наказал титана. Это название не только символизирует драматический путь получения нового элемента в заметных количествах в результате овладения людьми энергией ядерного деления, но и предостерегает людей от грозящей опасности наказания стервятником войны, писали Д. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориэлл.

Прометий родился в 1945 г. В печати сообщение об этом было опубликовано в 1947 г. 28 июня 1948 г. участники симпозиума Американского химического общества в Сиракузах любовались первыми образцами соединений прометия (желтым хлоридом и розовым нитратом, каждого по 3 мг). Этим препаратам стоит воздать должное не в меньшей мере, чем первой чистой соли радия, выделенной Марией Кюри. Великое искусство ученых вызвало к жизни прометий. Сейчас его получают в количествах, измеряемых десятками граммов. И многие его свойства хорошо изучены.

Правило Маттауха закрывало дверь к земным кладовым шестьдесят первого элемента, но закрывало недостаточно плотно. Если бы прометий располагал долгоживущими изотопами, чьи периоды полураспада измерялись величинами порядка возраста Земли, то поиски его в рудах и минералах имели полное основание.

Но в этом смысле ядерная физика оказалась врагом природного прометия. Синтез каждого нового изотопа прометия делал возможную лазейку все более узкой. Выяснилось, что жизнь изотопов прометия коротка. Из пятнадцати известных ныне изотопов шестьдесят первого элемента самый долговечный имеет период полураспада, равный всего лишь 30 г. Другими словами, когда наша Земля только сформировалась как планета, на ней уже давным-давно не могло быть и тени прометия. Но прометия первичного, того самого, который образовался в сложнейшем процессе происхождения химических элементов. Речь же могла идти о поисках прометия вторичного, т. е. такого, который и поныне образуется на Земле в результате различных природных ядерных реакций.

Технеций удалось в конце концов обнаружить в земной коре среди осколков спонтанного деления урана. Но в этих продуктах деления не исключалось присутствие изотопов элемента № 61. Прodelанный приблизительный расчет показал, что количество прометия, который мог бы образоваться в результате спонтанного деления урана, содержащегося в земной коре, соответствует примерно 780 г (это все равно, что ничего). Искать природный прометий — это примерно то же самое, что растворить бочку соли в озере Байкал, а затем пытаться найти отдельные ее молекулы.

И все же эта неимоверной трудности задача была в 1968 г. решена. Американские ученые, среди которых оказался автор открытия природного технеция П. Курода, сумели зафиксировать природное существование изотопа прометия с массовым числом 147 в образце урановой руды — смоляной обманки. Тем самым была закончена удивительная история открытия элемента № 61.

Как и в случае технеция, для прометия правомерно говорить о двух датах открытия.

Первая дата — это дата синтеза, год 1945-й. Но синтез в данном случае был необычным (можно было бы сказать: синтез через деление). Два первых изотопа прометия выделили из осколков деления урана, облученного медленными нейтронами, а не прямым способом, как технеций, который был получен непосредственно в результате прямой ядерной реакции. Эти особенности прометия уникальны на фоне всех других синтезированных элементов.

Вторая дата — обнаружение прометия в природе в 1968 г. Она имеет самостоятельное значение, ибо это достижение находилось на грани возможности физических и химических методов анализа. Данное событие представляет чисто теоретический интерес, потому что никто не будет добывать для практических нужд природный прометий.

В июле 1925 г. английский ученый В. Фриенд отправился в Палестину. «Земля обетованная» привлекала его отнюдь не по религиозным соображениям. Он не был ни археологом, ни туристом, путешествующим в поисках экзотических мест. В. Фриенд был просто-напросто химиком, и его багаж составляло в основном множество самых обычных склянок, куда ученый намеревался собирать пробы воды Мертвого моря. По концентрации растворенных солей Мертвое море почти не имеет себе равных среди водоемов земного шара. Рыба в нем не живет, человек может плавать в его водах, не рискуя утонуть,— так велика плотность этих вод.

Безрадостные библейские ландшафты не омрачали настроения В. Фриенда. Он верил в успех, а цель его состояла в том, чтобы обнаружить в водах Мертвого моря экаиод и экацезий, которые химикам никак не удавалось поймать. Ведь в солях, растворенных в морской воде, много щелочных металлов и галогенов; в Мертвом море их должно быть особенно много. И тем больше вероятность, что среди них, пусть в ничтожных количествах, затерялись неизвестные элементы — самый тяжелый галоген и самый тяжелый щелочной металл.

В. Фриенд, конечно, не был оригинален в выборе направления поисков. Еще в конце XIX в. химик не затрундился бы ответить на вопрос, где искать экаиод и экацезий в земной коре. Конечно же там, где встречаются в природе соединения щелочных металлов и галогенов: в залежах калийных солей, в морских и океанских водах, в различных минералах, в водах буровых скважин, в некоторых морских водорослях — словом, объектов для поисков было более чем достаточно.

Но более чем достаточно оказалось и неудачных попыток обнаружить экаиод и экацезий. И усилия В. Фриенда лишь разделили судьбу прежних безуспешных попыток.

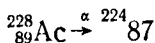
Перенесемся в последние десятилетия прошлого века. Когда Д. И. Менделеев разработал периодическую систему элементов, то выяснилось, что в ней между висмутом и ураном существует много пробелов, соответствующих неизвестным элементам. Эти пробелы стали быстро заполняться после обнаружения явления радиоактивности. Встали на свои места полоний и радий, радон и актиний, наконец, протактиний занял место между ураном и торием. Только с экаиодом и экацезием получилась заминка. Правда, она не особенно смущала ученых. Неизвестные «эки» должны быть радиоактивными, поскольку ни у кого не возникало сомнений, что радиоактивность — общее свойство элементов, которые тяжелее висмута. Поэтому рано или поздно существование восьмидесяти пятого и восьмидесяти седьмого будет доказано радиометрическими методами.



Своеобразные генераторы вторичных химических элементов (природные изотопы урана и тория) дают начало длинным цепочкам последовательных радиоактивных превращений. В первое десятилетие XX в. ученые имели в своем распоряжении около сорока радиоактивных изотопов элементов конца периодической системы — от висмута до урана. Эти радиоэлементы объединялись тремя радиоактивными семействами. Их возглавляют торий-232, уран-235 и уран-238. Каждый радиоактивный элемент послал своих представителей в эти семейства. Каждый, кроме эканода и экацезия. Ни в одной из трех цепочек не было звена, которое отвечало бы изотопам восемьдесят пятого или восемьдесят седьмого элементов. Тогда напрашивается неожиданный вывод, что эканод и экацезий не являются радиоактивными элементами. Но почему? Никто не брал на себя смелость ответить на подобный вопрос. Стало быть, искать их в рудах урана и тория, где содержатся все радиоактивные элементы без исключения, не имеет смысла.

Предположение о вероятной стабильности эканода и экацезия не подтверждалось. Но столь же тщетными оказывались попытки обнаружить изотопы этих элементов на ветвях радиоактивных «дерев». Правда, имелась одна возможность, которой не следовало пренебрегать. Распадается ли данный радиоактивный изотоп только одним-единственным способом или же двумя способами? Скажем, обладает способностью испускать и  $\alpha$ - и  $\beta$ -частицы. Если это так, то продуктами распада этого изотопа будут изотопы двух различных элементов, а цепочка радиоактивных превращений в месте исходного изотопа как бы раздвоится, разветвится. Ученые давно интересовались этим вопросом, и для некоторых изотопов как будто удалось получить положительный результат.

В 1913 г. англичанин А. Кранстон работал с радиоэлементом MsTh-II (изотопом актиния-228). Этот изотоп испускает  $\beta$ -частицу и превращается в торий-228. Но ученому показалось, что в очень слабой степени здесь наблюдается и  $\alpha$ -распад. В этом случае продуктом превращения должен был оказаться долгожданный экацезий. В самом деле,



А. Кранстон, однако, ограничился лишь констатацией наблюдения.

Прошел всего год. Три радиохимика из Вены — С. Мейер, Г. Гесс и Ф. Панет — исследуют изотоп актиний-227, принадлежащий семейству урана-235. Один опыт сменяется другим, и, наконец, чуткие приборы регистрируют  $\alpha$ -частицы неизвестного происхождения.  $\alpha$ -Частицы каждого радиоактивного изотопа характеризуются определенной длиной пробега в воздухе (порядка нескольких сантиметров).  $\alpha$ -Частицы в работах венских

химиков пробегали в воздухе 3,5 см. Частицы, испускаемые другими известными  $\alpha$ -активными изотопами, пробегали дальше или ближе, но не то же расстояние. И в результате трое исследователей из Венского радиового института приходят к выводу, что эти частицы говорят об  $\alpha$ -распаде обычно  $\beta$ -активного актиния-227. Продуктом распада должен быть изотоп элемента № 87.

Открытие требовало подтверждения, новых экспериментов. С. Мейер, Г. Гесс и Ф. Панет были готовы доказывать свою правоту, но им помешала первая мировая война.

Венские исследователи действительно наблюдали  $\alpha$ -излучение  $^{227}\text{Ac}$ , и тем самым в их присутствии рождались атомы восемьдесят седьмого. Но это ведь нужно было доказать. Опровергать все же было легче. Скептики возражали, что наблюдавшаяся  $\alpha$ -активность слишком слаба, и достигнутый результат, вероятно, ошибочен. Другие указывали, что изотоп соседнего элемента протактиния тоже испускает  $\alpha$ -частицы с длиной пробега, близкой к 3,5 см. Возможно, что исследователей подвела примесь протактиния.

Открытия восемьдесят пятого и восемьдесят седьмого элементов совершались неоднократно, и им предлагали разные названия: дакин и молдавий, алкалиний и гельвений, лептин и англогельвений. Но то были лишь заблуждения. За пышными именами якобы открытых элементов царила пустота.

Массовые числа всех изотопов, входящих в семейство тория-232, без остатка делятся на четыре. Поэтому ториевое семейство называют еще  $4n$ -семейством. Массовые числа двух урановых семейств при делении на 4 дают в остатке два или три. По этой причине семейство урана-238 обозначают как  $(4n+2)$ -семейство, а урана-235 — как  $(4n+3)$ -семейство.

Но где же  $(4n+1)$ -семейство? Может быть, именно в этом неизвестном четвертом ряду радиоактивных превращений и располагаются изотопы экаиода и экацезия. Предположение не было лишено смысла, но ни один из известных радиоактивных изотопов по величине своего массового числа не мог быть отнесен к этому гипотетическому семейству.

Скептики не без основания утверждали, что действительно на заре существования Земли имелся и четвертый радиоактивный ряд. Но все входящие в него изотопы (в том числе и родоначальник ряда) имели слишком малые периоды полураспада и потому давным давно исчезли с лица нашей планеты. Четвертое радиоактивное древо высохло задолго до того, как появился первый человек.

В 20-х годах теоретики пытались реконструировать это семейство, представить как оно выглядело, если бы существовало. В этой воображаемой картине находилось место для изотопов элементов № 85 и № 87 (но зато отсутствовали изотопы радона). И этот путь поисков неуловимых элементов оказы-

вался бесперспективным. Быть может, они вовсе не существуют?

Но до истины было не так уже далеко. Однако, прежде чем рассказать, каким способом ученые заполучили, наконец, «синюю птицу», вернемся к технецию, элементу № 43 — первому из синтезированных элементов.

Почему именно он оказался первым? Прежде всего потому, что не вызывал трудностей выбор мишени и бомбардирующей частицы. Материалом мишени мог служить молибден, который в то время уже умели готовить в достаточно чистом состоянии. Бомбардирующими снарядами могли быть нейтроны и дейтроны, причем дейтроны можно было разгонять на существующих ускорителях. Вот почему открытие технеция положило начало эпохе синтезированных элементов.

С прометием дело усложнилось тем, что он принадлежал к редкоземельному семейству, и в данном случае основные трудности коренились в определении его химической природы.

А вот по отношению к элементам № 85 и 87 задача представлялась куда более сложной. Для того чтобы попытаться получить экаиод, ученые могли располагать лишь одним вариантом для мишени — элементом висмутом с порядковым номером 83; столь же однозначным был и выбор бомбардирующего агента ( $\alpha$ -частиц). Нельзя было использовать предшествующий экаиоду полоний в качестве мишени. Не годились и элементы, стоящие в периодической системе перед висмутом (от них никак нельзя было дотянуться до восьмидесяти пятого, ибо отсутствовали необходимые снаряды).

Экацезий вообще представлялся недоступным искусственному синтезу. Чтобы его синтезировать, в 30-х годах отсутствовали подходящие мишени и снаряды. Но таковы бывают зигзаги в истории науки, что именно восьмидесяти седьмой стал вторым после технеция достоверно открытым элементом из четверки отсутствовавших элементов в старых границах периодической системы.

И вот наступает момент, когда линии экаиода и экацезия, так долго тянувшиеся параллельно, на определенное время расходятся, и истинную историю открытия этих элементов целесообразно рассмотреть по отдельности.

Авторами синтеза элемента № 85 стали ученые, работавшие в Беркли (США), — Дж. Корсон, К. Маккензи и Э. Сегре. Итальянский физик Э. Сегре к этому времени переселился в США и среди группы исследователей был единственным, кто уже принимал участие в искусственном получении нового элемента — технеция. Эти авторы 16 июля 1940 г. отправили в крупнейший физический журнал «Physical Review» большую статью, озаглавленную «Искусственно радиоактивный элемент 85». В ней они описали, как в результате бомбардировки висмутовой мишени потоком  $\alpha$ -частиц, ускоренных на циклотроне,

им удалось получить радиоактивный продукт в соответствии с ядерной реакцией  ${}_{83}^{209}\text{Bi} (\alpha, 2n)$ . По всей вероятности, он являлся изотопом экаиода с периодом полураспада 7,5 ч и массовым числом 211. Э. Сегре и его коллеги провели искусственные химические эксперименты с ничтожными количествами нового элемента и убедились, что он похож на иод и обнаруживает слабые металлические свойства.

Исследование было достаточно убедительным. Однако новый элемент пока оставался безымянным. Кроме того, дальнейшие работы над экаиодом пришлось отложить в связи с началом войны. Лишь в 1947 г. искусственное получение восьмидесяти пятого снова встало на повестку дня, и те же трое ученых объявили о синтезе другого изотопа с массовым числом 210. Его период полураспада был немногим больше — всего 8,3 ч. Как оказалось потом, это самый долгоживущий изотоп элемента № 85. И способ его получения был аналогичным. Только ученые несколько увеличили энергию бомбардирующих  $\alpha$ -частиц. В результате из образующегося составного промежуточного ядра ( ${}^{209}\text{Bi} + \alpha$ ) вылетало не два, а три нейтрона, и потому массовое число изотопа становилось на единицу меньшим. Только теперь решили дать название новому элементу — «астатин», от греческого слова, означающего «неустойчивый». В отечественной литературе ныне принято название «астат» (символ At).

Но в промежутке между синтезами изотопов  ${}^{211}\text{At}$  и  ${}^{210}\text{At}$  произошло замечательное событие. Ученые из Венского радиологического института Б. Карлик и Т. Бернерт сумели доказать существование астата в природе. Это была поистине филигранная работа, находившаяся на грани возможностей техники радиометрических измерений. И она увенчалась успехом, а элемент № 85 обрел тем самым свое второе рождение. И так же как в случае технеция и прометия, можно говорить о двух самостоятельных датах в истории знакомства с астатом — дате синтеза (1940) и дате обнаружения в природе (1943).

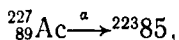
Но к тому времени, когда Э. Сегре и его коллеги готовились приступить к облучению мишени из висмута  $\alpha$ -частицами, прошло уже больше года, как научный мир узнал об открытии экацезия. В «Докладах Парижской Академии наук» помеченная датой 9 января 1939 г. появилась статья под названием: «Элемент 87: АсК, производящийся от актиния». Ее автором была Маргарита Перей, сотрудница маститого радиохимика А. Дебьерна, который четырем десятилетиями раньше заявил об открытии актиния.

Она не изобретала никаких принципиально новых методов и не строила туманных и глубокомысленных умозаключений относительно возможных источников экацезия в природе. В 1938 г. ей попала в руки статья 1914 г. Под статьей стояли фамилии венских химиков С. Мейера, Г. Гесса и Ф. Панета. И М. Перей задалась целью доказать их правоту. В ее руках

тщательно очищенный образец изотопа актиний-227. Он интенсивно испускает электроны, но в этом электронном потоке нет да и промелькнут  $\alpha$ -частицы. Каждая такая частица пробегает в воздухе 3,5 см. И протактиний здесь ни при чем: исследовательница позаботилась о чистоте препарата актиния. Коль скоро испускаются  $\alpha$ -частицы, то в препарате этом должен постоянно накапливаться изотоп экацезия с массовым числом 223. Эксперименты следуют один за другим. Да, вне всякого сомнения, в актиниевом образце действительно накапливается нечто, и это нечто имеет период полураспада, равный 21 мин. Теперь химические реактивы должны подтвердить, что нечто — новый элемент. Выясняется, что свойства подобны свойствам цезия.

М. Перей назвала новорожденный элемент в честь своей родины. Он стал называться францием. Лишь в течение короткого времени его именовали актинием К (AcK), и то была дань старой терминологии, применяющейся для обозначения радиоэлементов.

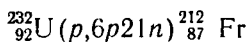
Первая характеристика, которую составила М. Перей на новорожденный элемент, была предельно краткой: образуется при  $\alpha$ -распаде актиния-227:



испускает  $\alpha$ -частицы с периодом полураспада около 21 мин. Затем в течение нескольких месяцев М. Перей изучала химическую природу франция, и ей удалось убедительно показать, что он во всем похож на цезий.

Ни один из естественных радиоактивных элементов не имеет столь малой продолжительности жизни; даже долговечность восемьдесят пятого, искусственно полученного, все же измеряется часами. Можно было надеяться на лучшее: вдруг удастся обнаружить природные изотопы франция с большими периодами полураспада. Но франций-223 фактически оказался единственным изотопом элемента, существующим на Земле.

В таком случае приходилось рассчитывать лишь на синтез. Но этот путь был очень трудным. Лишь спустя более десятка лет после успеха М. Перей ученые освоили методы искусственного получения изотопов франция. Вот сокращенная запись ядерной реакции образования изотопа франция с массовым числом 212:



Этот метод называется расщеплением ядер урана быстрыми протонами, разогнанными на ускорителе до очень больших скоростей. Ударяя в урановое ядро, такой высокоэнергичный протон производит в нем своеобразный взрыв, в результате которого выбрасывается целый сонм частиц — шесть протонов и

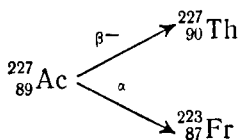
двадцать один нейтрон. Конечно, такая реакция осуществляется не вслепую, а основана на тщательных теоретических расчетах. Вместо урана может быть использован и торий. Продукт этой реакции — франций-212 — одно время считался самым долгоживущим изотопом (с  $T_{1/2}=23$  мин), но впоследствии это значение уточнили, и оно оказалось равным 19 мин.

Получить франций искусственно — путь гораздо более сложный и менее надежный, чем извлечение элемента в качестве продукта распада природного актиния. Но ведь актиний тоже редко встречается в природе. Как же быть? В наши дни ученые облучают основной изотоп радия с массовым числом 226 (с  $T_{1/2}=1622$  года) быстрыми нейтронами. Поглотив нейтрон,  $^{226}\text{Ra}$  превращается в  $^{227}\text{Ra}$ , живущий около 40 мин. В ходе его распада накапливается чистый актиний-227, в результате  $\alpha$ -распада которого образуется франций-223.

Символы At и Fg навсегда утвердились соответственно, в 85-й и 87-й клетках периодической системы Д. И. Менделеева, и свойства их оказались в точности такими, какие можно было предположить на основе таблицы элементов. Но по сравнению со своими нестабильными собратьями, рожденными волей ядерной физики, технецием и прометием, они явно находятся в проигрышном положении.

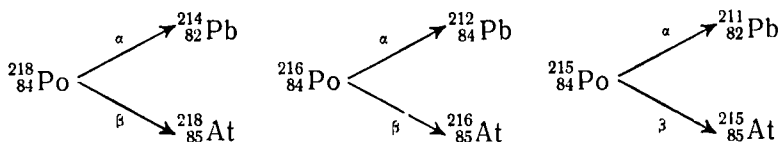
Приблизительный подсчет показывает, что в двадцатиклометровой толще земной коры содержится примерно 520 г франция и 30 г астата (это ориентировочная и кое в чем завышенная оценка). И все же количества эти одного порядка с земными «запасами» (кавычки здесь более чем уместны) технеция и прометия. Может, мы напрасно «обижаем» астат и франций? Нисколько! Ведь сорок третий и шестьдесят первый элементы производят в промышленных масштабах, и килограммы тут отнюдь не самая большая единица измерения. Дело заключается в том, что Tc и Pm имеют несравненно большие периоды полураспада. Эти синтезированные элементы можно поэтому накапливать в больших количествах. В то же время ни о каком накоплении астата и франция не может быть и речи. Фактически, когда возникает необходимость изучения их свойств, то каждый раз эти элементы приходится получать заново.

В радиоактивных семействах изотопы астата и франция располагаются не на главных, магистральных направлениях превращений, а на боковых ответвлениях. Эти разветвления распадаются называются радиоактивными вилками. Вот вилка, благодаря которой образуется природный франций:



Изотоп  $^{227}_{89}\text{Ac}$  в 99 случаях из 100 предпочитает испускать  $\beta$ -частицы и лишь в одном случае испытывает  $\alpha$ -распад.

Еще менее утешительную картину можно наблюдать для вилки, ответственных за образование астата:



О чем рассказывают эти вилки? Генераторы природного астата (изотопы полония) сами по себе чрезвычайно редкие. Распад с испусканием  $\alpha$ -частицы для них является не то чтобы преобладающим, но практически единственным. Что же касается  $\beta$ -распадов, то они выглядят прямо-таки недоразумением, как об этом красноречиво говорят соответствующие значения.

На 5000  $\alpha$ -распадов полония-218 приходится лишь один случай  $\beta$ -распада. Еще печальнее обстоит дело для полония-216 (1 на 7000) и полония-215 (1 на 200 000). Тут уж, как принято говорить, комментарии излишни. Франция все же больше в земной коре. Природным поставщиком его является наиболее долгоживущий изотоп актиния  $^{227}\text{Ac}$  ( $T_{1/2}=21$  год); его, конечно, гораздо больше, чем уникально редких изотопов полония, способных производить астат.

## ТРАНСУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ



Этот термин обозначает совокупность элементов с порядковыми номерами, большими 92 (элементов, которые непосредственно следуют за ураном). Ныне их известно 15. А сколько еще трансуранов предстоит узнать ученым? На этот вопрос пока нельзя дать ответа. Здесь скрывается одна из удивительных загадок науки.

Хотя день рождения первого трансуранового элемента нептуния ( $Z=93$ ) относится к 1940 г. и не так уж отдален от нашего времени, проблема существования элементов тяжелее урана стала волновать исследователей гораздо раньше. Не оставил ее без внимания и Д. И. Менделеев. Он полагал, что если заурановые элементы и отыщутся в земных недрах, то количество их будет ограничено. Так считал ученый в 1870 г. Более четверти века проблема не была решена. Каждый год появлялось по нескольку сообщений об открытии новых элементов, оказавшихся ложными, но ни в одном случае не было речи об обнаружении элемента с большей атомной массой, чем у урана. Что уран последний элемент периодической системы, казалось аксиомой. Почему только — никто не знал.

Но вот произошло открытие явления радиоактивности, обнаружилось, что это свойство присуще торию и урану, т. е. самым тяжелым представителям таблицы Д. И. Менделеева. И логика рассуждений, казалось бы, подсказывала: трансурановые элементы некогда в природе существовали, но в силу высокой неустойчивости давно распались, превратившись в другие, известные элементы. Простота объяснения скрывала подводный камень: ведь были совершенно неясными величины периодов полураспада хотя бы ближайших правых соседей урана. Никто не мог поручиться, что эти гипотетические элементы менее долгоживущи, нежели торий и уран. А следовательно, поиски трансуранов в природе были обоснованными.

Тянулись десятилетия, и редко в научной литературе появлялось сообщение о якобы успешном обнаружении первого трансуранового элемента. С развитием теоретической физики появились многочисленные объяснения обрыва системы на уране. Среди них оказалось много курьезных, но ни одно не было



убедительным. Словом, в 20-х годах нынешнего столетия проблема трансуранов выглядела столь же неопределенной, как в последней четверти прошлого столетия.

На этом безотрадном фоне промелькнула, однако, удивительная гипотеза, которую сначала ученые рассматривали как безосновательную. И лишь четыре десятка лет спустя ей суждено было обрести совершенно новое звучание. Автором гипотезы был немецкий ученый Р. Свинне. В 1925 г. он занимался поисками трансурановых элементов. Своеобразен был объект его поисков — пыль космического происхождения, собранная на ледниках Гренландии. Образцы темного порошка подарил Стокгольмскому музею в 80-х годах прошлого века известный полярный путешественник Э. Норденшельд. Исследуя эти образцы, Р. Свинне рассчитывал обнаружить в них следы трансурановых элементов с порядковыми номерами 106—110 и в одной из своих публикаций даже упомянул о получении им рентгеновского спектра, содержащего линии, которые, по мнению ученого, должны были относиться к сто восьмому элементу. Но в это никто не поверил, да и сам Р. Свинне не стал продолжать эксперименты.

Будучи теоретиком, Р. Свинне изучал закономерности изменения различных характеристик у радиоэлементов, в частности периодов полураспада. При этом он сделал вывод о том, что элементы, располагавшиеся непосредственно за ураном, должны иметь короткую продолжительность жизни. Зато в интервалах порядковых номеров 98—102 и 108—110 можно было ожидать достаточно долгоживущие трансураны. Где их искать? Не в земных минералах, думал Р. Свинне, а в объектах космического происхождения. Поэтому его внимание привлекла пыль, собранная Э. Норденшельдом. Все это в высшей степени интересно, но не было обосновано, а поэтому казалось обреченным на забвение.

Здесь же мы подходим к тому моменту, когда со словами «трансурановый элемент» стали рядом ставить слово «синтез».

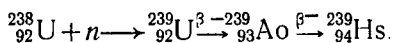
Как бы это ни казалось парадоксальным, но попытки синтеза новых элементов (и именно трансурановых) начались на несколько лет раньше, чем появился на свет технеций. Поводом к этому оказалось открытие нейтрона. Не имеющая заряда элементарная частица обладала в глазах ученых безмерной проникающей силой, способной вызвать самые различные превращения всевозможных элементов. И поэтому во всех лабораториях, где был под рукой источник нейтронов, ими стали обстреливать мишени из разных веществ, в том числе и из урана. Особенную активность здесь проявил итальянский физик Э. Ферми, возглавлявший в Римском университете группу молодых энтузиастов.

Облучив уран, коллеги пришли к выводу, что в нем возникает какая-то новая активность. Поскольку в их распоряжении

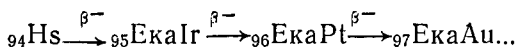
был уран-238, то, поглотив нейтрон, он превращался в неизвестный еще изотоп урана с массовым числом 239. Имея избыток нейтронов, этот изотоп обнаруживал четкое стремление к  $\beta$ -распаду. Написав в левой части равенства  $^{239}\text{U} \rightarrow \beta^-$ , неизбежно приходим к выводу, что в правой части нужно записать  $^{239}\text{93}$ .

Примерно так (правда, не столь четко, ибо многие понятия ядерной физики в то время еще не устоялись) рассуждал Э. Ферми и его молодые соратники. Чтобы доказать синтез первого трансуранового элемента, требовалось вмешательство химии. Нужно было установить, что возбужденная нейтронами активность в уране не принадлежит какому-либо из предшествующих ему элементов. Насколько позволяли возможности радиохимии, это и удалось установить. Следовательно, в руках группы Э. Ферми находился новый элемент, притом трансурановый, да притом впервые открытый благодаря ядерному синтезу (все описываемые события происходили в 1934 г.). У Э. Ферми и его коллег, однако, полной уверенности не было. Между тем сообщения о синтезе нового элемента просочились в печать, и событие начало обрастать несуществующими подробностями. Например, говорили, что Э. Ферми преподнес итальянской королеве пробирку с раствором соли девяноста третьего элемента. И много подобных измышлений печаталось в те дни, когда группа Э. Ферми продолжала изучать результаты облучения урана нейтронами.

Теперь уже несколько  $\beta$ -активных веществ выделяли ученые из урановой мишени. Два из них отличались химическим своеобразием; они легче осаждались с оксидом марганца (IV) в отличие от предшествующих урану элементов. Так был сделан вывод, что элемент № 93 есть экарений, аналог марганца. Ему дали название «аузоний» (Ao). Будучи  $\beta$ -активным, он мог превращаться в следующий элемент с  $Z=94$ , гесперий (Hs). Вот как записал Э. Ферми эту цепочку ядерных процессов:



Цепочку эту потянули дальше немецкие ученые О. Ган, Л. Мейтнер и Ф. Штрассманн, которые имели большой опыт радиохимических исследований, в особенности О. Ган, в свое время прославившийся открытием нескольких радиоэлементов. Благодаря скрупулезным исследованиям число новых трансурановых элементов возросло на три (по элемент с порядковым номером 97 включительно):



Наличие приставки *эка* указывает на то, что ученые считали образующиеся трансурановые элементы аналогами соответственно иридия, платины и золота из шестого периода системы. Но здесь-то и коренилась глубокая ошибка, которая обнару-

жились не сразу. Свойства ближайших трансурановых на самом деле оказались другими.

История науки полна удивительных догадок, на первых порах будто бы ни на чем не основанных. И. Ноддак еще в 1934 г. высказала одну из них: при обстреле урана нейтронами вовсе не образуются новые элементы, ядра урана как бы раскалываются па осколки — ядра элементов более легких и уже известных. Коллеги подняли И. Ноддак на смех, и особенно иронизировал по поводу ее гипотезы О. Ган. Однако ирония Гана обернулась иронией судьбы.

В это же время и другие ученые хотели выяснить, что же происходит с ураном под действием нейтронов. И. Жолио-Кюри и ее сотрудник сербский физик П. Савич с особой тщательностью изучали обстрелянную урановую мишень. И среди возбужденных активностей обнаружили следы химического элемента, по свойствам очень похожего на актиний, т. е. элемента, предшествующего урану, а отнюдь не следующего за ним в периодической системе Д. И. Менделеева. Вскоре оказалось, что у него больше общего с лантаном, нежели с актинием. Следовательно, один из продуктов обстрела урана медленными нейтронами похож на лантан.

Если бы И. Кюри и П. Савич не остановились на осторожном выражении «похож на лантан», а твердо доказали, что неизвестный элемент есть лантан, они стали бы авторами (или по крайней мере, соавторами) одного из самых выдающихся научных открытий XX в. (Здесь не мешает вспомнить, что порядковый номер лантана равен 57, а урана 92, и заодно вспомнить о предположении И. Ноддак.) Это казалось более чем невероятным. Но факты оставались фактами. Работы И. Кюри и П. Савича выглядели настолько убедительными, что О. Ган взялся их проверить, тот самый О. Ган, который был яростным противником результатов, полученных И. Кюри. Решение его означало, что он начал сомневаться в правильности занимаемых им позиций.

Вместе со своим сотрудником Ф. Штрассманном он воспроизвел опыты французских коллег, в которых они еще недавно видели своих научных противников. Почти все оказалось таким, как считала Ирэн Жолио-Кюри. В урановой мишени содержались изотопы и лантана, и предшествующего ему элемента — бария. Как химик, О. Ган не мог в этом сомневаться. Как физик, он не знал, как этот факт объяснить.

Дело состояло в том, что при действии нейтронов ядра урана как бы раскалываются на два осколка, и эти осколки представляют собой изотопы элементов середины периодической системы. Ядерная физика не знала ничего подобного. Но иного объяснения найти было нельзя. О. Ган и Ф. Штрассманн сделали вывод, что ядра урана обладают способностью разваливаться под действием нейтронов.

Это произошло 23 декабря 1938 г. Ученые немедленно написали о своем открытии. Потом О. Ган признавался: «После того как статья была отправлена по почте, все это снова показалось столь невероятным, что захотелось вернуть статью обратно из почтового ящика»<sup>1</sup>.

Невероятное оказалось вероятным. Несколькими днями позже письмо об этом событии получила от О. Гана его многолетняя сотрудница Л. Мейтнер. Вместе со своим племянником, физиком О. Фришем она попробовала теоретически истолковать это явление.

Ядра до известной степени можно уподобить капле жидкости — ученые уже давно пытались проводить аналогию между свойствами ядра и свойствами жидкой капли. Если капле сообщить достаточную энергию, привести ее в движение, то она может разделиться на более мелкие капли. Если ядро придет в возбужденное состояние (его приводит в это состояние нейтрон), то оно также может разделиться на более мелкие части. Постепенно происходит деформация уранового ядра, оно удлиняется, образуются сужения, и, наконец, происходит деление на две половины. Так представляли процесс деления уранового ядра Л. Мейтнер и О. Фриш. В своей статье они писали, что поразительное сходство этой картины с процессом деления, которым размножаются бактерии, послужило поводом назвать это явление ядерным делением.

Ядро урана распадалось на два осколка. При этом выделялась огромная энергия. Но вместе с осколками из погибающего уранового ядра вылетало несколько свободных нейтронов. Они могли разрушать другие ядра урана. И так далее. При благоприятных условиях в куске урана могла возникнуть цепная реакция деления — колоссальной мощи ядерный взрыв. Уже в 1940 г. советские ученые Я. Б. Зельдович и Ю. Б. Харитон создали строгую теорию цепной реакции деления. Человек осуществил процесс, которого, казалось, не знала природа. Люди еще не обнаруживали в ней столь глубокого процесса превращения элементов. Изотопы 34 химических элементов — от цинка (порядковый номер 30) до гадолиния (порядковый номер 64) — были найдены среди осколков деления урана. Ядерный реактор оказался настоящей фабрикой радиоактивных изотопов.

Деление урана, вызываемое нейтронами, было искусственным, вынужденным. Не каждый атом урана мог делиться. И не каждый нейтрон обладал способностью это деление вызывать. Когда ученые детальнее разобрались в механизме деления, выяснилось, что оно гораздо интенсивнее проходит под действием медленных нейтронов, притом на изотопе урана с массовым числом 235. Другой урановый изотоп — уран-238 — реагировал

<sup>1</sup> Цит. по кн.: Юнг Р. Ярче тысячи солнц. Пер. с англ. М., 1956.

только на быстрые нейтроны. Нет ли в природе процесса, аналогичного искусственному делению урана? Таким вопросом занялся Н. Бор и, размышляя далее, высказал гипотезу о возможности самопроизвольного деления урана (без внесения в ядро энергии извне).

Советские ученые Г. Н. Флеров и К. А. Петржак решили экспериментально подтвердить гипотезу. Но как установить, что ядра урана действительно могут делиться сами по себе? Ведь случайные нейтроны космических лучей, залетевшие в лабораторию, могли исказить картину опытов. Вот почему в осеннюю полночь 1940 г. Г. Н. Флеров и К. А. Петржак спустились в вестибюль станции Московского метро «Динамо». Здесь на глубине нескольких десятков метров под землей не нужно было опасаться влияния космического излучения. В эту полночь ученые окончательно убедились в существовании нового вида радиоактивных превращений — спонтанного деления ядер (пока речь шла лишь о ядрах изотопа урана-238). Потом удалось установить, что многие изотопы тяжелых элементов (тория и в особенности трансурановых) подвержены этому виду радиоактивного распада. В настоящее время известно около сотни самопроизвольно делящихся ядер, принадлежащих различным элементам. Механизм спонтанного деления аналогичен делению под действием нейтронов.

Теперь у нас с вами есть все необходимые сведения, чтобы приступить к рассказу об открытиях отдельных трансурановых элементов, ибо как раз в этой области порядковых номеров спонтанное деление играет весьма существенную роль.

Сорок лет насчитывает история трансурановых элементов, и за этот, по современным меркам, довольно продолжительный исторический период ученым удалось сделать пятнадцать шагов за уран: от элемента 93 до 107. Если построить график: на оси абсцисс отложить по порядку номера элементов от 1 до 92, а по оси ординат — годы, то полученная кривая будет напоминать сейсмограмму, характеризующую сильное землетрясение. Аналогичный график для трансурановых элементов — это сравнительно плавно поднимающаяся вверх линия, на которой четко выделяются отдельные пики. Хронологическая последовательность синтезов трансурановых элементов строго отвечает (за одним исключением) увеличению порядкового номера нового элемента каждый раз на единицу.

В истории синтезов можно видеть взлеты и падения. Первый взлет приходится на 1940—1945 гг., когда было открыто четыре синтезированных элемента: нептуний ( $Z=93$ ), плутоний ( $Z=94$ ), америций ( $Am=95$ ), кюрий ( $Cm=96$ ). Затем подъем кривой сменяется плавным участком (до 1949 г. новых синтезов не произошло). Далее можно наблюдать второй взлет — 1949—1952 гг. Еще четыре трансурановых элемента: берклий ( $Z=97$ ), калифорний ( $Z=98$ ), эйнштейний ( $Z=99$ ) и фермий

( $Z=100$ ) — оставили свои символы в периодической системе. Третий, единичный взлет соответствует синтезу менделевия ( $Z=101$ ) в 1955 г., когда история синтеза трансурановых элементов отметила пятнадцатилетний юбилей. В последующую четверть века синтезов было значительно меньше: верхняя граница периодической системы отодвинулась всего на шесть порядковых номеров. Здесь ученые вступили в совершенно новую область синтезов, поэтому прежние критерии, которыми оценивались открытия элементов, во многом оказались иными.

Все эти взлеты и падения отнюдь не обусловлены случайностями, все они результат обстоятельств, вполне закономерных. Они становятся понятными, если передвигаться по шкале синтезов трансурановых элементов от нептуния и далее.

## НЕПТУНИИ

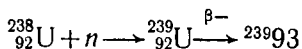
Э. Ферми, конечно, никогда не преподносил итальянской королеве флакончик, содержащий соли первого трансуранового элемента. Это не более чем досужая выдумка журналистов. Но то, что Э. Ферми действительно держал в руках элемент № 93, правда, которая в то время не могла быть доказана. Урановая мишень в его опытах состояла из смеси изотопов — урана-238 и урана-235. Второй из них делился под действием медленных нейтронов, образовались осколки — элементы середины периодической системы. Они чрезвычайно запутывали химическую картину, в чем удалось разобраться только после открытия деления.

Но уран-238 поглощал нейтрон, превращаясь в уран-239, новый изотоп девяносто второго элемента.  $\beta$ -Активный  $^{239}\text{U}$  рождал изотоп первого трансуранового элемента с порядковым номером 93. Все было так, как и предполагали Э. Ферми с коллегами. Но следы будущего нептуния невозможно было различить на фоне множества осколков деления. Потому-то опыты середины 30-х годов закончились безрезультатно.

Открытие О. Гана и Ф. Штрассманна явилось решающим стимулом для действительного синтеза трансурановых элементов. Для начала нужно было найти надежный способ уловить атомы элемента № 93 в мешанине осколков деления. Сравнительно небольшие по массе, эти осколки в процессе бомбардировки урана должны были отлетать на большие расстояния (иметь большую длину пробега), чем массивные атомы девяносто третьего.

Так рассуждал американский физик Е. Макмиллан, сотрудник Калифорнийского университета. Еще весной 1939 г. он стал исследовать распределение осколков деления урана по длине пробега. Ему удалось выделить порцию таких осколков, чья длина пробега была очень малой. И в этой самой порции он обнаружил следы радиоактивного вещества с периодом полу-

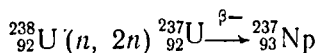
распада 2,3 дня и высокой интенсивностью излучения. Другие порции осколков подобной активности не содержали. Это вещество «Х», показал Е. Макмиллан, является продуктом распада изотопа урана, также содержащегося в выделенной порции короткопробежных осколков. Так ученый записал цепочку, которая в свое время виделась Э. Ферми:



Только теперь поиски вели уже не вслепую. Чтобы окончательно доказать образование нового элемента, требовалось вмешательство химии. На летние каникулы к Е. Макмиллану приехал его приятель, химик П. Абельсон, что и сыграло решающую роль в открытии элемента № 93. Совместными усилиями Е. Макмиллан и П. Абельсон установили химическую природу вещества с периодом полураспада 2,3 дня. Вещество можно было химическим путем отделить от урана и тория, хотя кое в чем наблюдалось и сходство. Зато никакой общности не было между этим веществом и рением. Так окончательно рухнуло предположение о том, что элемент № 93 должен быть экаремнием.

В начале 1940 г. в журнале «Physical Review» появилось сообщение о действительном открытии девяносто третьего элемента. Ему было дано имя «нептуний», по названию планеты, следующей в солнечной системе за Ураном (тем самым подчеркивалось и некоторое сходство нептуния с ураном).

Уже при синтезе нептуния проявилось существенное обстоятельство, которое характерно для открытия всех трансурановых (да и других синтезированных элементов). Первоначально был синтезирован один изотоп, с определенным массовым числом. Для нептуния это был изотоп  ${}^{239}\text{Np}$ . С той поры стало правилом датировать открытие нового трансуранового элемента по времени достоверного синтеза первого его изотопа. Но иногда этот изотоп оказывался таким короткоживущим, что его трудно было использовать для химических и физических исследований, не говоря уже о каком-либо практическом применении. Для изучения нового элемента лучше всего подходил бы его самый долгоживущий изотоп. В случае нептуния таким стал  ${}^{237}\text{Np}$ , синтезированный в 1942 г.:



Он имеет период полураспада  $2,2 \cdot 10^6$  лет. Однако получение его сопряжено с большими техническими трудностями. И потому все начальные работы по изучению свойств нептуния были выполнены на третьем его изотопе  ${}^{238}\text{Np}$ , его синтезировали по ядерной реакции  ${}_{92}^{233}\text{U}(d, 2n) {}_{93}^{238}\text{Np}$ . Поэтому для истории

трансурановых элементов важна и дата синтеза наиболее доступного для исследований изотопа, который далеко не всегда является самым долгоживущим.

Начиная с нептуния, первенство в открытии трансурановых элементов долгое время принадлежало американским ученым. Это легко понять, поскольку тяготы второй мировой войны мало сказались на США. Нужно, правда, подчеркнуть, что в 1942 г. элемент № 93 был независимо синтезирован немецким физиком К. Штарке.

В весовых количествах (несколько микрограммов) нептуний был выделен в 1944 г. Теперь его получают десятками килограммов в ядерных реакторах.

Тринадцать изотопов нептуния известно в настоящее время. Один из них ( $^{237}\text{Np}$ ) был обнаружен в 1952 г. в природе. Это еще один случай существования в природе синтезированного элемента и повод рассматривать для нептуния две самостоятельные даты открытия (так же как для Tc, Pm, At и Fr).

## ПЛУТОНИЙ

Выделенный Е. Макмилланом и П. Абельсоном нептуний-239 был  $\beta$ -активным. Он закономерно должен был превращаться в изотоп следующего, девяносто четвертого элемента. Эти ученые, конечно, хотели стать авторами и его открытия, но их мечта не сбылась. Как выяснилось позже, предполагаемый элемент № 94 с массовым числом 239 имеет большой период полураспада, интенсивность его излучения низка. Открыватели нептуния зафиксировали лишь испускание  $\alpha$ -частиц неизвестного происхождения (потом выяснилось, что их-то и испускает элемент № 94), и на этом всякие поиски прекратились.

Работы по его синтезу возглавил знаменитый американский ученый Г. Сиборг, под руководством которого было открыто много трансурановых элементов. В течение зимы 1940—1941 гг. группа Г. Сиборга изучала ядерную реакцию  $^{238}\text{U} (d, 2n)$ , которая приводила к образованию изотопа  $^{238}\text{Np}$ . Со временем в нем накапливалось  $\alpha$ -активное вещество. Ученые смогли его выделить и убедиться, что оно является изотопом элемента № 94 с массовым числом 238 и периодом полураспада около 50 лет. Новый элемент получил название «плутоний», по имени очередной планеты солнечной системы.

И опять это был не самый долгоживущий изотоп. Его (массовое число 244 и  $T_{1/2} = 8,3 \cdot 10^7$  лет) удалось обнаружить только в 1952 г. Определяющую роль в истории изучения плутония сыграл изотоп  $^{239}\text{Pu}$ , синтезированный весной 1941 г. Во-первых, он оказался долгоживущим ( $T_{1/2} = 24\,360$  лет), во-вторых, под действием медленных нейтронов  $^{239}\text{Pu}$  делился гораздо более интенсивно, чем  $^{235}\text{U}$ . Это решающим образом повлияло на его использование для создания ядерного оружия. Поэтому



химические и физические свойства элемента стали исследовать с особым вниманием и тщательностью. В итоге плутоний оказался одним из самых изученных элементов периодической системы. Кроме того, плутоний-239 ученые могли использовать в качестве мишени для синтеза следующих трансуранов. Обо всем этом стало широко известно лишь в конце 40-х годов, когда многие работы по овладению ядерной энергией были рассекречены. Вот еще один своеобразный штрих в истории элементов, когда их открытие до поры до времени оставалось тайной.



Г. Сиборг

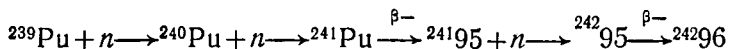
Интерес к плутонию был настолько велик, что уже в августе 1942 г. удалось приготовить его весовые количества (первый случай в истории синтезированных элементов). В наши дни плутоний получают в гораздо больших масштабах, чем многие из стабильных элементов, содержащихся в земной коре. А всего известно 17 изотопов девяносто четвертого элемента.

Подобно нептуну, плутоний (его изотоп  $^{239}\text{Pu}$ ) удалось найти в урановых минералах, конечно же, в символических количествах. Он образуется в уране под действием природных нейтронов. Тем самым плутоний как бы является естественной верхней границей периодической системы, и также правомерно говорить о двух датах его открытия.

## АМЕРИЦИИ И КЮРИИ

Пожалуй, это был единственный в истории трансуранов случай, когда элемент с большим порядковым номером ( $Z=96$ ) удалось идентифицировать раньше его предшественника ( $Z=95$ ). В июле 1944 г. циклотрон Калифорнийского университета, уже подаривший миру несколько синтезированных элементов, в том числе плутоний, нацелился на синтез очередных элементов тяжелее урана. Г. Сиборг и его коллеги облучали мишень из плутония-239 ускоренными  $\alpha$ -частицами. Легко сообразить, что поскольку ядро гелия имеет заряд, равный двум, то продукт реакции мог быть изотопом элемента № 96. Это в том случае, если бы из образующихся ядер вылетали нейтроны. Но процесс мог пойти и так, что вылетали бы не нейтроны, а протоны, и тем самым происходил синтез изотопов элемента № 95. Действительно, в плутониевой мишени образовались различные радиоактивные вещества, и сначала было трудно определить, «кто есть кто». Только искусные химические операции позволили сделать вывод, что в смеси наверняка содер-

жится изотоп  $^{242}\text{Pu}$ . Для подтверждения открытия ученые тот же изотоп  $^{239}\text{Pu}$  облучили мощным потоком нейтронов, в результате чего выстроилась такая цепочка:



После поглощения нейтронов плутоний путем  $\beta$ -распада превращался в элемент № 95, а тот, поглотив еще нейтрон,— в элемент № 96.

Так вот этот конечный продукт был аналогичен тому, который ученые приняли за изотоп элемента № 96 с массовым числом 242. Это и означало открытие кюрия ( $Z=96$ ), который получил свое имя в честь М. и П. Кюри. В выборе этого названия был и другой резон. Элемент № 96 в таблице Д. И. Менделеева рассматривался как аналог элемента гадолиния из редкоземельного семейства, истории которого положил начало Ю. Гадолин; супруги же Кюри были пионерами изучения радиоактивности, что привело к столь удивительным последствиям.

Дата рождения элемента № 95 — январь 1945 г., и он был выделен из плутония, облученного нейтронами. Название элементу дано в честь Америки (и по сходству америция с европием из семейства редких земель).

Хотя перед синтезом америция и кюрия ученые накопили уже достаточный опыт исследования, в данном случае трудности оказались гораздо существеннее. Потребовалось много времени, чтобы доказать определенно, «кто же есть кто»:  $^{241}\text{Am}$  и  $^{242}\text{Cm}$ . Оба этих изотопа не являются самыми долгоживущими. Такими оказались  $^{243}\text{Am}$  ( $T_{1/2}=7950$  лет) и  $^{247}\text{Cm}$  ( $1,64 \cdot 10^7$  лет), но их удалось синтезировать только в 50-х годах. Всего же известно 11 изотопов америция и 13 изотопов кюрия. Вот еще несколько дат из истории этих элементов. В чистом виде америций был выделен в 1945 г., а в виде металла приготовлен в 1951 г. В том же году появилось сообщение о получении металлического кюрия.

Кюрием заканчивается первый взлет в истории синтеза трансуранов. Для науки открытие нептуния, плутония, америция и кюрия имело огромное значение. Впервые ученым удалось искусственно расширить таблицу Д. И. Менделеева. Выяснилось, что свойства этих элементов совсем не такие, как ожидалось раньше, и химикам пришлось серьезно задуматься, как же их наилучшим образом разместить в периодической системе.

## БЕРКЛИЙ

Синтезу америция и кюрия помог плутоний-239. Его быстро научились готовить в больших количествах, а потому изготовление плутониевых мишеней не составляет проблемы.

Чтобы двигаться дальше, нужно было научиться синтезировать америций и кюрий в достаточных количествах. На это ушли годы. Но не только данное обстоятельство мешало синтезу новых трансурановых элементов. На бумаге запись ядерной реакции выглядит до удивления простой, но только специалист может понять и оценить, какие огромные трудности стоят за этим. Требовалось не только до деталей обдумать эксперимент, выяснить наиболее оптимальные условия протекания ядерных реакций. Был необходим и тщательный теоретический расчет, чтобы предсказать виды радиоактивных превращений синтезированных изотопов и вероятные продолжительности их жизни. Ведь в распоряжении ядерных физиков не было такой замечательной классификации, как периодическая система элементов у химиков. Плавный участок на кривой открытий трансурановых элементов растянулся на 5 лет. И еще одно обстоятельство должно быть упомянуто. Активность америция и кюрия настолько высока, что работать с ними в открытую смертельно опасно. Пришлось соответствующим образом оборудовать лаборатории, которые получили название горячих.

В конце 1949 г. группа Г. Сиборга сумела изготовить америциевую мишень и облучить ее  $\alpha$ -частицами. Ядерная реакция протекала так, как предварительно рассчитали теоретики:  $^{241}\text{Am}(\alpha, 2n)^{243}\text{97}$ . Для нового элемента предложили название берклий (символ Bk) в честь города Беркли и вследствие химической аналогии элемента № 97 с редкоземельным элементом тербием (вспомните деревушку Йттербю, давшую жизнь названиям нескольких редких земель). Среди девяти известных ныне изотопов самым долгоживущим является  $^{247}\text{Bk}$  (период полураспада 1380 лет), синтезированный в 1956 г. Два года спустя элемент накопили в весовых количествах, а в 1971 г. ученые выделили металлический берклий. Сколь трудно осуществить накопление берклия, говорят следующие цифры: 8 г  $^{239}\text{Pu}$  в течение 5 лет облучались нейтронами в ядерном реакторе, а итогом было лишь несколько микрограммов элемента № 97. Чем дальше пробирались исследователи в трансурановую область, тем с меньшими количествами новых элементов им приходилось иметь дело.

### КАЛИФОРНИИ

После берклия элемент № 98 Г. Сиборг и его сотрудники синтезировали очень быстро. В январе—феврале 1950 г. они провели рассчитанную ядерную реакцию:  $^{242}\text{Cm}(\alpha, n)^{245}\text{98}$ , назвав новый элемент в честь штата Калифорния и Калифорнийского университета, а еще и потому, что элемент № 98 являлся аналогом редкоземельного диспрозия (труднодоступного): в прошлом веке было так же трудно добраться до Калифорнии, как выделить диспрозий из смеси редких земель. Из четыр-

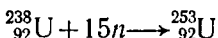
надцати известных ныне изотопов калифорний-245 был не самым долгоживущим. Наибольший период полураспада (900 лет) имеет калифорний-251, синтезированный в 1954 г. Весовые количества этого элемента ученые выделили в 1958 г., а металлический калифорний стал реальностью в 1971 г.

### ЭЙНШТЕЙНИИ И ФЕРМИИ

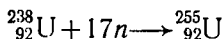
Синтезировав калифорний, американские ученые (да и их коллеги в других странах) серьезно задумались, как же двигаться дальше. Реально ли в обозримом будущем ставить задачу прорыва в еще более далекую область неизвестных трансурановых элементов?

В самом деле, не было видно реальных путей накопления достаточных для изготовления мишеней количеств берклия и калифорния, чтобы, обстреляв их  $\alpha$ -частицами, синтезировать девяносто девятый и сотый элементы. Препятствием этому были слишком малые периоды полураспада берклия и калифорния, измерявшиеся часами и минутами (долгоживущих изотопов ученые еще не знали). Предполагался лишь один более или менее реальный путь: длительное облучение плутония интенсивным источником нейтронов, но ждать результатов пришлось бы долгие годы.

Конечно, было бы желательно получить такой мощный поток нейтронов, который сразу бы помог решить проблему. Так уран либо плутоний, захватив большое число нейтронов за короткий промежуток времени, превратились бы в очень тяжелые изотопы, например:



или



Давно было известно, что ядра избавляются от избытка нейтронов в результате превращения их в протоны, т. е. путем  $\beta$ -распада. Эти цепочки последовательных  $\beta$ -превращений могут оказаться настолько длинными, что дотянутся до образования изотопов 99-го и 100-го элементов.

Расчеты же показывали, что мощности нейтронных потоков в ядерных реакторах являются слишком слабыми, чтобы осуществить идею на практике. Кроме того, теоретики видели беду и в предполагаемых малых продолжительностях жизни изотопов элементов № 99 и № 100.

1 ноября 1952 г. американцы произвели взрыв термоядерного устройства на атолле Эниветок в Тихом океане. Несколько сотен килограммов почвы на месте взрыва (получившей кодовое название «дорогостоящая грязь») были собраны со всеми предосторожностями и отправлены в США. Группы иссле-

дователей во главе с Г. Сиборгом и А. Гиорсо произвели тщательное изучение этого радиоактивного пепла. В нем было обнаружено много различных радиоактивных изотопов трансуранических элементов, и в том числе два изотопа, которые могли быть не чем иным, как изотопами 99-го или 100-го элементов.

В ходе термоядерного взрыва мощность нейтронных потоков оказалась гораздо выше, чем предполагалось. Благодаря этому и реализовались процессы захвата нейтронов ураном, представленные выше. Изотопы  $^{253}\text{U}$  и  $^{255}\text{U}$ , испустив соответственно одну за другой 7 и 8  $\beta$ -частиц, превратились в изотопы элементов девяносто девятого ( $^{253}\text{99}$ ) и сотого ( $^{255}\text{100}$ ). Их периоды полураспада оказались малыми, но вполне приемлемыми, однако, для исследований (20 дней и 22 ч).

Новые элементы получили названия «эйнштейний» (в честь А. Эйнштейна) и фермий (в честь Э. Ферми). Их долгоживущие изотопы  $^{254}\text{Es}$  ( $T_{1/2}=270$  дней) и  $^{252}\text{Fm}$  ( $T_{1/2}=80$  дней) были синтезированы значительно позже в лабораториях.

Таким образом, эйнштейний и фермий были открыты, если можно так выразиться, незапланированно.

Сакраментальный вопрос: «А что же дальше» — вставал с новой остротой. Уже было совершенно ясно, что, чем больше  $Z$ , тем меньше времена жизни изотопов. Предполагалось, что для элементов с  $Z > 100$  счет должен был вестись уже на секунды. Вопрос о накоплении таких изотопов в сколь-либо приемлемых количествах не имел смысла. До сих пор химическая идентификация новых трансуранических элементов проводилась с помощью метода ионообменной хроматографии, путем установления их аналогии с соответствующими представителями редкоземельного семейства. Но слишком короткоживущие изотопы распадутся раньше, чем успеют выйти из хроматографической колонки, и тем самым исказят действительную химическую картину.

Природа, казалось, поставила перед учеными непреодолимый барьер, не давая им надежды проникнуть в область элементов второй сотни.

## МЕНДЕЛЕВИЙ

Великих успехов достигли ученые, добравшись до сотого элемента, в названии которого, наконец-то, было увековечено имя Энрико Ферми, предпринявшего некогда первый поход за трансураниками.

За фермием отчетливо вырисовывались контуры страшной опасности: во весь рост поднялся главный враг трансуранических элементов — спонтанное деление. По этому виду радиоактивных превращений изотопы с  $Z = 100$  должны были, согласно расчетам, оказаться весьма короткоживущими. Успешный синтез эйнштейния и фермия в мощных нейтронных потоках сначала вселял оптимизм. Но теоретики заявили, что за фермий продви-

нуться не удастся, ибо слишком мал его период полураспада по спонтанному делению. Ядро сотого элемента быстрее распадется на два осколка, нежели успеет испустить  $\beta$ -частицу.

И все же элемент № 101 оказался последним, который удалось синтезировать классическим методом, применяя в качестве бомбардирующего агента легкую  $\alpha$ -частицу. К 1955 г. Г. Сиборгу и его коллегам удалось накопить количество эйнштейния, измеряемое миллиардом атомов. Со всей тщательностью столь мизерное количество нанесли на подложку из золотой фольги, где цена золота по сравнению с ценой эйнштейния была смехотворно низкой. Мишень обстреляли  $\alpha$ -частицами. Ученые полагали, что произойдет ядерная реакция:  ${}_{89}^{253}\text{Es} (\alpha, n) {}_{101}^{256}$ . Образующиеся атомы элемента № 101 благодаря отдаче вылетали из эйнштейниевого слоя и застревали в золотой фольге. После опыта фольгу растворяли и полученный раствор подвергали разделению на хроматографической колонке. Самый ответственный момент — уловить, когда порция раствора, содержащая элемент № 101, выходит из колонки и зарегистрировать случаи спонтанного деления.

Всего пять (!) актов деления удалось зарегистрировать в первом эксперименте. Но и этого хватило, чтобы опознать изотоп элемента № 101. Потом выяснилось, что период его полураспада составляет 3 ч, а массовое число равно 256. Подобная долгоживучесть оказалась неожиданной, и эта неожиданность способствовала успешному синтезу нового элемента. Его называли менделевием (символ Md), в честь признания заслуг великого русского химика Д. И. Менделеева, который первым использовал для предсказания свойств неоткрытых химических элементов периодическую систему. Так писали авторы открытия менделевия.

Позже, когда символ Md определился в 101-й клетке таблицы, они красочно описали, как все это происходило. Атмосфера уныния царила в лаборатории, рассказывали Г. Сиборг и его коллеги. При попытке синтезировать и идентифицировать элемент № 101 было выполнено несколько тщательных опытов. Увы, они оказались неудачными. Наконец, был поставлен последний, решающий опыт, когда можно было рассчитывать на удачу. В лучшем случае предполагалось получить один или два атома, упорно ускользавшего из рук элемента № 101. Затаив дыхание, ученые ожидали показаний прибора, который регистрировал спонтанное деление. Прошел час. Ночь была уже на исходе. Ожидание казалось бесконечным.

И вдруг, вспоминали авторы открытия, перо самописца стремительно двинулось на середину шкалы и вернулось обратно, прочертив тонкую красную линию. Такой скачок ионизации никогда не наблюдался ранее при исследовании радиоактивных материалов. Вероятно, этот скачок был сигналом ожидавшегося деления. Примерно через час удалось зарегистрировать

стрировать второй скачок. Теперь появилась уверенность, что произошел распад двух атомов элемента № 101, и его можно вписать в существующий список химических элементов.

Любопытно, что регистрирующий деление прибор был присоединен к пожарному звонку. И элемент № 101 каждый раз объявлял о своем рождении оглушительным трезвоном.

Спустя 12 лет оказалось, что менделевий имеет еще более долгоживущий изотоп  $^{258}\text{Md}$  с  $T_{1/2}=2$  месяца. Именно он позволил ученым детально изучить химические свойства элемента № 101. С открытием менделевия возникла новая область радиохимического исследования — химия единичных атомов со своими специфическими методами. Она оказалась незаменимой помощницей при изучении химической природы последующих трансурановых элементов. Синтез менделевия и стал переломным событием в истории открытия элементов тяжелее урана. Все прежние способы синтеза утратили свое значение, ибо нельзя накоплять менделевий в количествах, достаточных для приготовления мишени. За сто первым элементом открывалась теоретическому взору неизведанная страна, населенная призраками. Уже не было сомнений в том, что следующие трансураны могут существовать лишь секунды и доли секунды.

Даже если и удастся их получить, то изучение их свойств представлялось чрезвычайно трудным делом. Или вообще невозможным.

Но как получить? Какие ядерные реакции пригодны? К счастью, к концу 50-х годов на этот вопрос уже существовал определенный ответ: нужно использовать в качестве бомбардирующих агентов многозарядные ионы легких элементов периодической системы (углерода, кислорода, неона, аргона). Тогда можно изготавливать мишени из обычных трансурановых элементов: плутония, америция, кюрия, т. е. проблема мишени отпадала. Конечно, лучше бы иметь «голые» бомбардирующие ядра (подобно  $\alpha$ -частице — ядру атома гелия), но ободрать всю электронную «кожуру» с атомов едва ли возможно. Эти многозарядные ионы предварительно необходимо разогнать до больших скоростей, чтобы их энергия оказалась достаточной для вступления в ядерные реакции. Поэтому нужны новые мощные ускорители. Когда они были созданы, наступил новый взлет в истории открытия трансурановых элементов. Оговоримся, однако, что слово «открытие» здесь имеет несколько иной смысл, чем во всех предшествующих случаях знакомства с новыми элементами.

#### ЭЛЕМЕНТ № 102

Да, именно элемент № 102 без какого бы то ни было названия. В большинстве современных таблиц элементов в 102-й клетке часто стоит прочерк, хотя сам-то элемент давно считается открытым и хорошо изученным.



Г. Н. Флеров

Иногда (особенно в зарубежной литературе) можно встретить название «нобелей» и символ No, но они лишь свидетельство ошибки эксперимента, имевшей место в 1957 г. Тогда интернациональная группа ученых, работавших в Нобелевском физическом институте в Стокгольме, впервые применила многозарядные ионы для синтеза нового трансурана. Мишень из кюрия-244 была обстреляна ионами углерода-13. В продуктах реакции якобы были зарегистрированы изотопы  $^{253}102$  и  $^{251}102$  с  $T_{1/2} \sim 10$  мин. Удачный пример менделевия побудил авторов применить ионообменную хроматографию, и это как будто бы то-

же свидетельствовало о синтезе элемента № 102.

Все заявления оказались ошибочными — опыты никем не были подтверждены. И некоторое время на страницах популярных журналов странствовала шутка: от нобелия осталось одно No (по-английски — нет).

Осенью 1957 г. за дело синтеза новых трансурановых элементов взялись советские ученые во главе с Г. Н. Флеровым. Сейчас лаборатория ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований в г. Дубне лидирует в области синтеза элементов тяжелее урана. Г. Н. Флеров и его сотрудники обстреляли плутониевую мишень ионами кислорода:  $^{244}_{94}\text{Pu} + {}^{16}_8\text{O}$ . Но в итоге было получено совсем не то, что объявлялось годом раньше в Стокгольме. Тем временем и в Беркли, где эксперименты возглавлял теперь ученик Г. Сиборга — А. Гиорсо, проводилась атака на элемент № 102. Здесь были получены свои результаты, они опровергали результаты Нобелевского института, но и не совпадали с данными советских физиков.

Так постепенно от нобелия осталось одно No. И действительно, дата открытия этого элемента трудносвязуема с каким-либо определенным временем. Группа Г. Н. Флерова предприняла наступление на элемент № 102 в 1963—1966 гг. Удалось синтезировать несколько его изотопов, оценить величины их массовых чисел и периодов полураспада. И это было подлинным знакомством с новым трансурановым элементом, для которого дубненские исследователи на правах действительных первооткрывателей предложили название «жолиотий» (в честь Ф. Жолио-Кюри). Однако американцы это название не приняли, хотя и подтвердили результаты, полученные в работах Г. Н. Флерова и сотрудников.

Перипетии, связанные со 102-м элементом, положили начало приоритетным спорам, которые особенно обострились, когда



дело дошло до синтеза следующих трансуранов. Ныне сто второй элемент представлен девятью изотопами, самый долгоживущий  $^{259}102$  имеет  $T_{1/2}$  около 1 ч.

### ЭЛЕМЕНТ № 103

Как и в предыдущем случае, мы пока не приводим названия очередного трансуранового элемента. И та дата его рождения, которая приводится в хронологической таблице открытий химических элементов (см. с. 214), отнюдь не является надежным свидетельством.

В начале 1961 г. охоту за новым трансураном начал А. Гиорсо со своими коллегами. Мишень из калифорния бомбардировалась ионами бора. Как будто бы получился  $^{257}103$  с  $T_{1/2} = 8$  с. Конечно, не замедлило появиться и название «лоуренсий» (символ Lw), в честь изобретателя циклотрона Э. Лоуренса. Этот символ часто помещают в 103-ю клетку периодической системы.

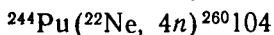
Тот же изотоп  $^{257}103$  был получен в Дубне, и свойства его оказались совсем другими, чем заявляли физики из Беркли. Поэтому они вынуждены были изменить свою точку зрения и считать, что весной 1961 г. в действительности им удалось синтезировать не  $^{257}103$ , а какой-то другой изотоп, например  $^{258}103$  или  $^{259}103$ .

Ясность наступила в 1965 г., когда дубненские физики по ядерной реакции  $^{243}\text{Am} (^{18}\text{O}, 5n)$   $^{256}103$  осуществили синтез изотопа с массовым числом 256 и определили его характеристики. Они совпали с теми, которые тремя годами позже получила берклиевская группа, согласно ядерной реакции  $^{249}\text{Cf} (^{11}\text{B}, 4n)$   $^{256}103$ . Вот почему правомерно ставить под сомнение дату 1961 г. Но дискуссия о приоритете синтеза элемента № 103 пока ничем определенным не завершилась. В случае элемента № 103, так же как и его предшественника, ученые имели дело со считанными атомами. Сначала были определены массовые числа и радиоактивные характеристики изотопов. Оценивать же их химическую природу ученые научились не сразу.

### КУРЧАТОВИИ

Открытие этого элемента, пожалуй, самое выдающееся достижение советских исследователей, работающих в области ядерного синтеза. Он получил свое название в честь выдающегося советского физика И. В. Курчатова — организатора атомной промышленности в нашей стране.

Еще в 1967 г. в дубненской лаборатории ядерных реакций был предпринят первый штурм элемента № 104. На мишень из плутония-242 обрушился поток ускоренных ионов неона-22:



Так должна была протекать ядерная реакция. Но в итоге удалось лишь наблюдать спонтанное деление с исключительно малым периодом полураспада (четырнадцать миллисекунд). Вскоре выяснилось, что элемент № 104 здесь ни при чем. Это делился давно известный  $^{242}\text{Am}$ , хотя деление его протекало аномально стремительно; на этом примере ученые открыли новое физическое явление.

Основная трудность состояла в следующем: каким способом регистрировать единичные процессы образования ядер курчатовия? Ученые решили проводить регистрацию по осколкам их спонтанного деления, ибо этот вид радиоактивных превращений у элемента № 104 должен быть преобладающим. Для регистрации осколков деления применили специальный сорт стекла, который, по удивительному стечению обстоятельств, обозначался в каталогах как уран-104. Осколки оставляли на стеклянных пластинках чуть заметные следы (лунки). После специальной химической обработки стекла лунки рассматривали под микроскопом. Следы других радиоактивных излучений в этих условиях не просматривались.

В 1964 г. опыты по синтезу элемента № 104 были возобновлены. Сорок часов осуществлялась бомбардировка ядрами неона плутониевой мишени. Специальная лента переносила синтезированные ядра к стеклянным пластинкам. После выключения циклотрона стеклянные пластинки обрабатывались в лаборатории. Спустя несколько часов под микроскопом было обнаружено шесть треков и по их положению на пластинках вычисляли период полураспада. Он оказался в интервале времени от 0,1 до 0,5 с, т. е. в среднем 0,3 с. Лишь спустя несколько лет удалось получить более долгоживущие (хотя вряд ли уместно здесь это слово) изотопы курчатовия, из которых «самым-самым» оказался  $^{261}104$  ( $T_{1/2}=1$  мин).

Но в Дубне химические свойства курчатовия изучались на его изотопе с массовым числом 260 и периодом полураспада 0,3 с. Кажется невероятным, как за столь ничтожное время можно получить хотя бы какие-нибудь сведения о природе нового элемента. Однако это так.

Схема исследования химических свойств элемента № 104 заключалась в следующем. Атомы отдачи после выхода из мишени попадали в струю азота, тормозились в ней, а затем подвергались действию хлора. Соединения элемента № 104 с хлором легко проникали через специальный фильтр, тогда как хлориды актиноидов через фильтр не проходили. Если бы 104-й принадлежал к актиноидам, то и он бы поглотился фильтром. Однако исследования показали, что элемент № 104 является химическим аналогом гафния.

Вот в чем и состояла суть метода изучения химических свойств единичных атомов. С его помощью была установлена химическая природа элементов № 102 и № 103. Только здесь

пришлось доказывать их принадлежность к актиноидам. Метод получил название «фронтальная термохроматография летучих металлических хлоридов на пучке циклотрона». Его разработка проводилась под руководством сотрудника Г. Н. Флерова, чехословацкого ученого И. Звары.

Элемент № 104 тоже является предметом дискуссии. Американские физики выдвигают свои претензии на приоритет открытия, хотя их обоснованность оставляет желать лучшего.

### НИЛЬСБОРИЙ

Об элементе 105 пока можно сказать сравнительно немного. Родина его — Дубна, время рождения — февраль 1970 г., реакция синтеза  $^{243}\text{Am} (^{22}\text{Ne}, 4n) ^{261}\text{Ns}$ . Период полураспада по спонтанному делению около 2 с. Название дано в честь великого датского физика Нильса Бора. Химическая природа определялась так же, как и для Ку. Нильсборий оказался аналогом тантала.

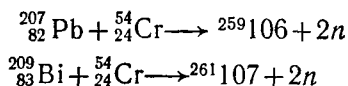
А в чем заключаются претензии американских физиков? Время — апрель 1970 г. Ядерная реакция  $^{249}\text{Cf} (^{15}\text{N}, 4n) ^{260}\text{Na}$ . Предложенное название «ганий» (в честь автора открытия деления О. Гана).

По всей вероятности, дискуссия по поводу синтезов трансурановых элементов с  $Z > 102$  — явление довольно закономерное. Каждый такой синтез равнозначен научно-техническому подвигу. Это очень сложный процесс, в котором неизбежны и неточности, и ошибки. Ученые уже давно считают, что должны быть выработаны строгие критерии достоверности синтеза новых элементов. Для синтезированных элементов второй сотни само понятие «открытие» приобретает принципиально иное звучание. Прежде всего потому, что продолжительность жизни этих элементов очень коротка. И символы их в периодической системе, образно говоря, не имеют материального обеспечения. Эти элементы никогда не удастся накопить в весовых количествах. Считанные атомы — вот их удел. Всякий раз, когда ставится цель исследования свойств этих элементов, процессы синтеза приходится осуществлять заново. Мы видим здесь не столько открытие нового элемента, сколько наблюдение образования (в соответствующих условиях) ядер с определенным значением  $Z$ .

### ЭЛЕМЕНТЫ № 106 И № 107

Название этим элементам пока и не пытались давать, как и не определяли их химическую природу. Периоды полураспада здесь измеряются сотыми и тысячными долями секунд. Правда, есть надежда получить более долгоживущие изотопы. Метод синтеза этих элементов имеет новые черты. Во всех предыдущих случаях получения трансуранов мишень была в

той или иной степени радиоактивной, и, конечно же, это было осложняющим обстоятельством. Для синтеза элементов № 106 и № 107 физики из Дубны впервые применили мишени из стабильных элементов (свинца и висмута) и обстреляли их ускоренными ионами хрома:



Первая реакция была осуществлена в 1974 г., вторая — в 1976 г.

### А ЧТО ЖЕ ДАЛЬШЕ?

В ту уже сравнительно далекую пору, когда удался синтез первого трансуранового элемента, — нептуния, ученые оставались в полном неведении, сколько же еще шагов за уран сумеют они сделать. И в наши дни, ученые уже другого поколения, также затрудняются дать ответ на вопрос: где же предел синтеза новых элементов?

Но есть принципиальная разница между исследователями — современниками Е. Макмиллана и П. Абельсона и учеными конца 70-х годов. Первые знали слишком мало, вторые (как ни парадоксально это звучит) знают слишком много, чтобы судить о проблеме с какой-либо определенностью. За сорокалетнюю историю синтеза трансуранов были времена, когда казалось, что конец близок. По мере того как синтез продвигался в область все больших значений  $Z$ , четко вырисовывалась закономерность: постоянное уменьшение периодов полураспада, в особенности по спонтанному делению, от миллиардов лет к часам, минутам, секундам и долям секунды. Простая экстраполяция показывала, что при значении  $Z$ , равном 108—110, ядра станут настолько короткоживущими, что будут разваливаться в момент образования.

Какое-то время в ученом мире царило мнение о скором окончательном завершении периодической системы элементов. Но появлялись сигналы о синтезе все новых и новых изотопов элементов второй сотни, и экспериментаторы убеждались, что выводы теоретиков не столь уж безупречны. Все эти изотопы жили, конечно, очень мало, но не настолько мало, как это предсказывалось теорией. Вот хотя бы один пример. Изотоп элемента № 107 с массовым числом 261 спонтанно делится с периодом полураспада 0,002 с. Очень небольшая величина, но она в десять миллиардов раз больше той, которая бы наблюдалась, если бы происходило нарастание неустойчивости ядер по мере роста  $Z$ , в согласии с расчетами теории. На деле же рост нестабильности ядер начинает словно бы тормозиться.

Почему? Здесь-то стоит вспомнить работы немецкого физика Р. Свинне (см. с. 191). Если перевести его идеи на язык

современной физики, то их суть можно изложить следующим образом: среди элементов с большими порядковыми номерами, в сильной степени радиоактивных, возможно существование своеобразных островков стабильности. Расположенные на них элементы будут в гораздо меньшей степени неустойчивы, чем соседние с ними.

Об удивительном, на долгие годы забытом предвосхищении Р. Свинне вспомнили в середине 60-х годов, когда идея об островках стабильности (или, точнее говоря, островках относительной стабильности) повисла на кончике пера теоретиков. Расчеты показывали, что первый такой островок должен быть приурочен к  $Z=114$ . Но взор теоретиков проникал в еще более далекие, гипотетические области периодической системы. Контуры новых островков обозначались около  $Z=126$ ,  $164$  и даже у  $Z=184$ .

Наша книга посвящена истории открытия элементов, и поэтому не будем обсуждать, насколько правомерны все эти прогнозы. В соответствии с ними ядра, лежащие на островках, должны быть очень долгоживущими по отношению к спонтанному делению, а, следовательно, сама возможность их синтеза перестает быть фантастической. Эту смелую и красивую гипотезу может подтвердить только факт синтеза того или иного элемента — «островитянина». Попытки таких синтезов предпринимались начиная с 1967 г. Все они пока оказались безрезультатными.

И все же следует верить, что написание историй открытия элементов будет продолжено.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ



Вот и близится к концу повествование, героями которого стали сто семь химических элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Различными были их судьбы, много сил и труда пришлось затратить ученым разных стран, чтобы обнаружить их в природе или получить искусственно. Теперь, когда в нашем распоряжении все факты, данные, события, относящиеся к историям открытия всех элементов, можно сделать некоторые выводы.

Предметом для анализа нам послужит сводная хронологическая таблица (табл. 4), в которой приведены даты и авторы открытий химических элементов, за исключением тех элементов, которые стали известны в древности и в средние века. Открытия почти девяти десятков элементов связаны с именами реальных исследователей. Можно подсчитать, что в открытиях стабильных элементов в природных объектах непосредственно участвовало всего 50 человек; 9 человек являются авторами открытий естественных радиоактивных элементов (однако в обнаружении радиоэлементов — членов радиоактивных семейств — приняло участие примерно 25 человек).

Более многочисленной выглядит группа авторов открытий синтезированных элементов, которая насчитывает более 30 человек. Это и неудивительно: ведь в синтезах трансурановых элементов, особенно с большими значениями  $Z$ , принимает участие большое число специалистов — теоретиков и экспериментаторов, физиков, химиков, инженеров. Например, над статьей о синтезе элемента № 106, осуществленном в Дубне, стоят фамилии одиннадцати авторов, и каждый внес заметный вклад в общее дело.

А в итоге получается, что клетки современной периодической системы были заполнены усилиями примерно 100 человек.

Среди них есть и свои рекордсмены. Опять же если говорить сначала об элементах, обнаруженных в природе, то первенство здесь принадлежит шведскому химику К. Шееле. На его счету шесть элементов: фтор, хлор, марганец, молибден, барий и вольфрам, и сюда же можно добавить седьмой — кислород, честь открытия которого К. Шееле делит с Дж. Пристли.

## Общепринятые даты и авторы открытий химических элементов

Название элемента	Дата открытия	Кем открыт элемент	Название элемента	Дата открытия	Кем открыт элемент
Водород	1766	Г. Кавендиш	Технеций	1937	К. Перье, Э. Сегре
Гелий	1868	Н. Локьер, Ж. Жансен	Рутений	1844	К. К. Клаус
Литий	1817	И. Арфведсон	Родий	1804	В. Волластон
Бериллий	1798	Л. Воклен	Палладий	1803	В. Волластон
Бор	1808	Ж. Гей-Люссак, Л. Тенар	Серебро	Известно в древности	
Углерод	Известен в древности		Кадмий	1817	К. Штроемeyer
Азот	1772	Д. Резерфорд	Индий	1863	Ф. Рейх
Кислород	1774	Д. Пристли, К. Шееле	Олово	Известно в древности	
Фтор	1771	К. Шееле	Сурьма	Получена в средние века	
Неон	1898	В. Рамзай, М. Траверс	Теллур	1782	Ф. Мюллер фон Рейхенштейн
Натрий	1807	Г. Дэви	Иод	1811	Б. Куртуа
Магний	1808	Г. Дэви	Ксенон	1898	В. Рамзай, М. Траверс
Алюминий	1825	Х. Эрстед	Цезий	1861	Р. Бунзен, Г. Кирхгоф
Кремний	1823	И. Берцелиус	Барий	1774	К. Шееле, Г. Ган
Фосфор	1669	Г. Брандт	Лантан	1839	К. Мосандер
Сера	Известна в древности		Церий	1803	И. Берцелиус, В. Хизингер, М. Клапрот
Хлор	1774	К. Шееле	Празеодим	1885	К. Ауэр фон Вельсбах
Аргон	1894	В. Рамзай, В. Рэлей	Неодим	1885	К. Ауэр фон Вельсбах
Калий	1807	Г. Дэви	Прометий	1945	Д. Маринский, Л. Гленденин, Ч. Корнэлл
Кальций	1808	Г. Дэви	Самарий	1879	П. Лекок де Буабодран
Скандий	1879	Л. Нильсон	Европий	1901	Э. Демарсе
Титан	1795	М. Клапрот	Гадолиний	1886	П. Лекок де Буабодран
Ванадий	1830	А. Сефстрем	Тербий	1843	К. Мосандер
Хром	1797	Л. Воклен	Диспрозий	1886	П. Лекок де Буабодран
Марганец	1774	К. Шееле	Гольмий	1879	П. Клеве
Железо	Известно в древности		Эрбий	1843	К. Мосандер
Кобальт	1735	В. Брандт	Тулий	1879	П. Клеве
Никель	1751	А. Кронштедт	Иттербий	1878	Ш. Мариньяк
Медь	Известна в древности		Лютеций	1907	Ж. Урбэн
Цинк	Получен в средние века		Гафний	1923	Д. Хевеши, Д. Костер
Галлий	1875	П. Лекок де Буабодран	Тантал	1802	А. Экеберг
Германий	1886	К. Винклер	Вольфрам	1781	К. Шееле
Мышьяк	Получен в средние века				
Селен	1817	И. Берцелиус			
Бром	1826	А. Баяр			
Криптон	1898	В. Рамзай, М. Траверс			
Рубидий	1861	Р. Бунзен, Г. Кирхгоф			
Стронций	1790	А. Крауфорд			
Иттрий	1794	Ю. Гадолин			
Цирконий	1789	М. Клапрот			
Ниобий	1801	Ч. Хэтчет			
Молибден	1778	К. Шееле			

Название элемента	Дата открытия	Кем открыт элемент	Название элемента	Дата открытия	Кем открыт элемент
Рений	1925	В. Ноддак, И. Такке, О. Берг	Уран	1789	М. Клапрот
Осмий	1804	С. Теннант	Нептуний	1940	Е. Макмиллан, П. Абельсон
Иридий	1804	С. Теннант	Плутоний	1940	Г. Сиборг с сопр.
Платина	1748	С. Теннант	Америций	1945	Г. Сиборг с сопр.
Золото	Известно в древности		Кюри	1944	Г. Сиборг и др.
Ртуть	Известна в древности		Берклий	1950	Г. Сиборг и др.
Таллий	1861	В. Крукс	Калифорний	1950	Г. Сиборг и др.
Свинец	Известен в древности		Эйнштейний	1952	А. Гиорсо, Г. Сиборг и др.
Висмут	Получен в средние века		Фермий	1952	А. Гиорсо, Г. Сиборг и др.
Полоний	1898	П. и М. Кюри	Менделевий	1955	Г. Сиборг и др.
Астат	1940	Дж. Корсон, К. Маккензи, Э. Сегре	102	1963— 1966	Г. Н. Флеров и др.
Радон	1899	Э. Резерфорд, Р. Оуэнс	Лоуренсий	1961	А. Гиорсо и др.
Франций	1939	М. Перей	Курчатовий	1964	Г. Н. Флеров и др.
Радий	1898	П. и М. Кюри	Нильсборий	1970	Г. Н. Флеров и др.
Актиний	1899	А. Дебьерн	106	1974	Ю. Ц. Огане- сян и др.
Торий	1828	И. Берцелиус	107	1976	Ю. Ц. Огане- сян и др.
Протакти- ний	1918	О. Ган, Л. Мейтнер, Ф. Содди, А. Крэнстон			

Серебряная медаль в деле открытия новых элементов принадлежит В. Рамзаю, открывшему аргон, гелий, криптон, неон и ксенон; правда, во всех случаях у него были соавторы: В. Крукс (гелий), В. Рэлей (аргон), М. Траверс (криптон, неон и ксенон). По четыре элемента обнаружили в природе И. Берцелиус (церий, селен, кремний и торий), Г. Дэви (калий, кальций, натрий и магний), П. Лекок де Буабодран (галлий, самарий, гадолиний и диспрозий). По три элемента открыли М. Клапрот (титан, цирконий и уран) и К. Мосандер (лантан, тербий и эрбий). Наконец, несколько исследователей подарили знанию по два новых элемента: Л. Воклен (бериллий и хром), У. Волластон (родий и палладий), Р. Бунзен и Г. Кирхгоф (рубидий и цезий), К. Ауэр фон Вельсбах (празеодим и неодим), П. Клеве (гольмий и тулий) и С. Теннант (осмий и иридий). Это несколько идеализированная картина. Читая в книге рассказы об открытиях тех или иных элементов, вы не раз сталкивались с такой ситуацией, когда не так-то просто с определенностью назвать автора открытия.

Что касается природных радиоактивных элементов, то здесь первенство остается за М. и П. Кюри, выделившими из урано-



вых минералов полоний и радий. В открытии восьми трансурановых элементов принимал участие Г. Сиборг (с плутония по менделевий); для достоверного синтеза элементов с  $Z$ , равным 102—107, решающую роль сыграли работы Г. Н. Флорова, возглавляющего большую группу исследователей в Дубне.

А вот как распределились открытия химических элементов по странам.

Максимум приходится на Швецию: 23 химических элемента было обнаружено учеными этого государства. Сюда относятся (в хронологическом порядке): кобальт (1735), никель (1751), фтор (1771), хлор (1774), марганец (1774), барий (1774), молибден (1778), вольфрам (1781), иттрий (1794), тантал (1802), церий (1803), литий (1817), селен (1817), кремний (1823), торий (1828), ванадий (1830), лантан (1839), тербий (1843), эрбий (1843), скандий (1879), гольмий (1879) и тулий (1879). В данном перечне много редких и редкоземельных элементов, и это не случайно. В Швеции в XVIII в. была сильно развита металлургическая промышленность, а это требовало поисков новых месторождений железных руд. Попутно, а часто и независимо, обнаруживались новые минералы, содержащие, как оказывалось, неизвестные ранее элементы. Кроме того, химико-аналитический метод исследования стоял в Швеции на высоком уровне. Это опять было связано с необходимостью анализа большого количества минералов и руд. Не случайность, а практические потребности сделали Швецию первой страной по числу открытых ее учеными химических элементов.

Второй стала Англия. Английские ученые в общей сложности обнаружили 20 элементов: водород (1766), азот (1772), кислород (1774), стронций (1787), ниобий (1801), палладий (1803), родий (1804), осмий (1804), иридий (1804), натрий, калий (1807), магний, кальций (1808), таллий (1861), аргон (1894), гелий (1895), неон (1898), криптон, ксенон (1898), радон (1900). На примере Англии отчетливо видна связь между открытиями элементов и общей направленностью научных исследований. В Англии, на родине пневматической химии, были обнаружены разновидности воздуха, оказавшиеся впоследствии элементарными газами атмосферы — водородом, азотом и кислородом. Спустя сто с лишним лет в Англии же сложилась благоприятная ситуация для открытия благородных газов (в данном случае выдающуюся роль сыграла личность конкретного ученого — В. Рамзая). В начале XIX в. больших успехов достигла в стране электрохимия, и это способствовало удачной работе Г. Дэви. Он получил в свободном виде натрий, калий, магний и кальций. Открытие четырех платиновых металлов связано с прогрессом исследований сырой платины в Англии.

Третье место занимает Франция. Ученые этой страны открыли 15 элементов: хром (1797), бериллий (1798), бор (1808),

иод (1811), бром (1826), галлий (1875), самарий (1879), гадолиний (1886), диспрозий (1886), радий (1898), актиний (1899), европий (1901), лютеций (1907), франций (1939). Неудивительно, что радиоактивные элементы Po, Ra, Ac были открыты французскими учеными. Это произошло в русле пионерских работ по изучению явления радиоактивности. Великолепный мастер спектрального анализа П. Лекок де Буабодран с помощью этого метода констатировал существование четырех новых элементов: галлия и трех редких земель — самария, гадолиния и диспрозия. Обнаружение хрома и бериллия было делом рук Л. Воклена — настолько искусного химика-аналитика, что было бы несправедливо, если бы он не подарил миру ни одного нового химического элемента.

Статистика открытий элементов на четвертое место ставит Германию (10 элементов): цирконий (1789), уран (1789), титан (1795), кадмий (1817), цезий (1860), рубидий (1861), индий (1863), германий (1886), протактиний (1918), рений (1925). Три фактора сыграли роль в этих открытиях: блестящее мастерство химика-аналитика М. Клапрота (Ti, Zr и U); разработка метода спектрального анализа (Cs, Rb и In); широкое развитие рентгеноспектральных исследований (Re).

Три элемента — теллур (1782), празеодим (1885), неодим (1885) — были открыты в Австрии, два — в Дании: алюминий (1825) и гафний (1923). Один элемент — рутений — был открыт в России в 1844 г. Однако нужно сказать, что русские химики, получив известия об открытии многих новых элементов, выделяли их из природного сырья и изучали их свойства (платиновые металлы, хром, стронций). Отечественные химики по разным причинам не внесли большого вклада в открытие химических элементов, существующих в природе. При этом нельзя забывать, что естественная классификация элементов, их периодическая система была разработана нашим соотечественником Д. И. Менделеевым, а это было делом гораздо более сложным, чем открытие нескольких новых элементов.

Нет ничего удивительного в том, что подавляющее большинство элементов, существующих в природе, было обнаружено учеными четырех стран: Англии, Германии, Франции и Швеции, где химические исследования находились на очень высоком уровне. Там были получены многие важные научные результаты, способствовавшие открытию новых химических элементов.

О том, как распределяются открытия в области синтезированных элементов, мы уже говорили (на с. 215). Здесь отметим, что наиболее сложные синтезы трансурановых элементов с  $Z$ , равным 102—107, впервые достоверно осуществлены в Советском Союзе.

Интересен и такой вопрос: какими темпами шло обнаружение новых химических элементов в разные периоды времени?

Для удобства возьмем временной интервал с 1750 (примерная дата начала химико-аналитических исследований) по 1925 г. (открытие последнего стабильного элемента — рения) и разобьем его на периоды по 25 лет каждый. Пользуясь данными из сводной хронологической таблицы, составим таблицу (табл. 5), отражающую темпы обнаружения новых элементов.

Таблица 5

Темпы открытий новых элементов с 1750 по 1925 г.

Годы	Открытие элементов и их число	Общее число известных элементов
До 1750	16 (C, P, S, Fe, Co, Cu, Zn, As, Ag, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb, Bi)	16
1751—1775	8 (H, N, O, F, Cl, Mn, Ni, Ba)	24
1776—1800	10 (Be, Ti, Cr, Y, Zr, Mo, Te, W, U, Sr)	34
1801—1825	18 (Li, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Se, Nb, Rh, Pd, Cd, I, Ce, Ta, Os, Ir)	52
1826—1850	7 (V, Br, Ru, La, Tb, Er, Th)	59
1851—1875	5 (Rb, In, Cs, Tl, Ga)	64
1876—1900	19 (He, Ne, Ar, Sc, Ge, Kr, Xe, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Tu, Yb, Po, Ra, Ac, Rn)	83
1901—1925	5 (Eu, Lu, Hf, Re, Pa)	88

Из этой сводки можно видеть, что два двадцатипятилетних промежутка времени оказались особенно примечательными в смысле открытия новых элементов. Первый промежуток охватывает 1801—1825 гг., на протяжении которых список элементов возрос на 18 названий. Объяснить причину этого не составляет труда, ведь то было время подлинного расцвета химико-аналитического метода исследования, находившегося в руках таких выдающихся мастеров, как М. Клапрот, И. Берцелиус и др. Рядом следует поставить Г. Дэви, который ввел в практику электрохимический метод, сразу приведший к выделению нескольких щелочных и щелочноземельных металлов. Второй пик открытий (как легко догадаться, глядя на символы 19 элементов, обнаруженных в этот период) связан с развитием спектрометрического и радиометрического методов, а также с прогрессом химии редких земель. Зато на полвека, разделяющие эти промежутки (1825—1875), приходится всего лишь 12 открытий новых элементов. Это объясняется просто. Химико-аналитический метод, грубо говоря, подбирает остатки, обнаруживая те элементы, зафиксировать существование которых он еще был в силах. Спектральный же анализ, напротив, только проверял свои возможности: у него все еще было впереди. Наконец, в первой четверти XX в. было открыто лишь 5 элементов, но это не свидетельствует о каких-либо ограниченных

возможностях науки, а говорит о том, что природная кладовая новых элементов оказалась фактически исчерпанной.

Предшествующие рассуждения при строгом подходе обнаруживают одно слабое место, которое до известной степени снижает их ценность. Они опираются на данные сводной хронологической таблицы открытий элементов, на приведенные в ней (там, где их вообще возможно привести) даты открытий. Однако эти даты характеризуют различные события в истории открытия элементов, иначе говоря, имеют различную значимость.

Простые примеры убеждают в этом. Возьмем три галогена: фтор, хлор и бром. Датой открытия фтора считается 1771 г., когда К. Шееле выделил соединение, впоследствии оказавшееся плавиковой кислотой. Но только А. Лавуазье, спустя полтора десятилетия, предположил, что в ней содержится новый элемент, да притом еще и заблуждался, считая, что в состав кислоты входит кислород. Лишь в 1810 г. Г. Дэви и А. Ампер пришли к твердому убеждению, что плавиковая кислота есть соединение водорода с неизвестным элементом — фтором. И только в 1886 г. А. Муассан получил элемент в свободном состоянии. Вообще говоря, каждая из этих дат могла бы с достаточным основанием рассматриваться как дата открытия фтора. А выбранной оказалась наиболее неопределенная — 1771 г.: ведь К. Шееле толком не понял, что он нашел.

Хлор также обнаружил К. Шееле в облике дефлогистированной мурневой кислоты, но отнюдь не считал его простым веществом, хотя наблюдал выделение именно свободного галогена. Последнее обстоятельство делает дату «1774 год» более весомой по сравнению с принятой датой обнаружения фтора, когда ни о каком простом веществе не могло быть и речи. Решающее событие в истории открытия хлора — это установление Г. Дэви в 1810 г. его элементарной природы. Ведь считают же английского ученого автором открытия натрия, калия, магния и кальция, хотя эти элементы уже давным-давно известны были в виде соединений.

Зато иод — пример элемента, который не вызвал споров. Открытый сразу в виде простого вещества (1811), он был в короткое время хорошо изучен и признан родственником галогенов. Очевидно, что три даты — 1771, 1774, 1811 гг., записанные в сводной таблице как даты открытий трех родственных элементов, несут разную смысловую нагрузку.

Но возьмем другой пример — открытие трех элементов, совершенно не похожих друг на друга: брома, иттрия и гелия. Что означают соответствующие им даты в сводной хронологической таблице? Дата открытия брома (А. Балар, 1826 г.) отвечает акту выделения элемента в свободном состоянии. Дата обнаружения иттрия (Ю. Гадолин, 1794 г.) относится к выделению оксида металла. Как выяснилось сорок с лишним лет спустя, «иттрий» Ю. Гадолина на деле оказался смесью ред-

ких земель, и относительно чистый оксид иттрия был приготовлен К. Мосандером. Поэтому дата «1794 г.» соответствует открытию смеси сходных элементов, но никак не обнаружению индивидуального элемента. Официальная дата констатации существования гелия (Н. Локьер и Ж. Жансен — 1868 г.) отвечает событию, ранее в истории элементов не встречавшемуся. Впервые сигналом о существовании нового элемента было не выделение его в материальной форме из земных объектов, а наблюдение неизвестной линии в спектре солнечных протуберанцев. До 1895 г., когда был найден земной гелий, этот элемент оставался чисто гипотетическим.

Три даты — в каждую из них вложен различный фактический смысл. Подобные примеры можно приводить еще и еще.

Но чем же тогда объяснить явно различную значимость дат открытий разных химических элементов (дат, приведенных в сводной хронологической таблице)? Тем, что понятие «открытие химического элемента» не имеет четкого определения. В него зачастую вкладывают разное содержание.

Вот какое определение дает видный советский историк химии Н. А. Фигуровский: «Под открытием элемента следует понимать не только получение (выделение) в свободном состоянии простого тела, но и установление существования его в каких-либо соединениях химическим или физическим путем. Естественно, что это определение применимо лишь к открытию элементов, начиная со второй половины XVIII в. Оно не может быть распространено на более ранние этапы, когда соединения, содержащие еще неизвестные элементы, не могли быть изучены с точки зрения их состава»<sup>1</sup>. Второе и третье предложения этой цитаты совершенно справедливы, а вот с содержанием первого следует и поспорить. Считать заключающееся в ней определение безупречным — значит не делать различия между выделением нового элемента в форме простого тела и констатацией его существования в составе соединения. Но ведь это разные вещи, что мы уже показали, обсуждая значимость дат открытий некоторых элементов. И выделение элемента в виде простого вещества является важной вехой в его истории. В самом деле, чтобы достаточно полно изучить свойства того или иного элемента, необходимо располагать им в свободном состоянии. Только при этом условии могут быть исследованы многие химические (например, отношение к различным реагентам) и почти все физические свойства. Поэтому получение элемента в свободном состоянии должно рассматриваться как высшая стадия открытия, выделение же в форме соединения — как низшая, предварительная стадия.

История открытия элементов показывает, что далеко не всегда сразу наступала высшая стадия открытия, не всегда

<sup>1</sup> Фигуровский Н. А. Открытие химических элементов и происхождение их названий. М., 1970, с. 25—26.

открытие элемента означало выделение его в свободном состоянии. Следовательно, во многих случаях открытие элемента нельзя рассматривать как событие одноактное. На него надо смотреть как на процесс, более или менее растянутый во времени. Сводная хронологическая таблица фиксирует лишь одну стадию в истории открытия элементов, что, скорее всего, было вызвано далеко не достаточным вниманием к этой самой истории. В таблице встречаем и даты, соответствующие косвенной констатации существования нового элемента (для тех элементов, которые первоначально были обнаружены спектрометрическим или радиометрическим методом, но отнюдь не выделены в материальной форме).

Химические элементы по способам их обнаружения разделяются на две группы: обнаруженные в природе (I) и синтезированные (II). Из первой группы исключим те, к которым само понятие «открытие» неприменимо, т. е. элементы древности и средних веков.

Тогда получается следующее распределение. В группе I большую совокупность составляют элементы, первоначально выделенные в форме соединений (Li, Be, F, Sc, Ti, V, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Po, Fr, Ra, Ac, Pa, Th, U). Всего 36 элементов. Из них существование десяти элементов (Rb, Sm, Eu, Dy, Ho, Tu, Yb, Lu, Hf, Re) первоначально было констатировано спектроскопическим методом, а пяти элементов (Po, Fr, Ra, Ac, Pa) радиометрическим методом. Правда, некоторые элементы причислены к этому перечню условно.

Почти столько же элементов (40) было получено в свободном состоянии без предварительного выделения в форме соединений (H, He, B, N, O, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, Ar, K, Ca, Cr, Mn, Co, Ni, Ga, Ge, Se, Br, Kr, Sr, Ru, Rh, Pd, Cd, In, Te, I, Xe, Cs, Ba, Os, Ir, Pt, Tl, Rn). Присутствие в природных объектах восьми элементов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Cs, In и Tl) было первоначально установлено спектроскопическим методом, а радиометрическим — был найден только радон.

Словом, история химических элементов — это еще далеко не завершенная область исследования. Она нуждается в новых поисках и уточнениях, она еще способна преподнести неожиданности и заставить пересмотреть, казалось бы, бесспорные мнения. Как это не покажется удивительным, но в мировой литературе еще нет фундаментального труда, в котором был бы дан обстоятельный и всесторонний анализ истории открытия химических элементов.

Наша книга — это лишь попытка обрисовать в общих чертах контуры этой истории. Но прежде чем окончательно поставить точку, мы остановим внимание читателя на проблеме, которая к истории элементов имеет самое прямое отношение. Это проблема ложных (ошибочных) открытий химических эле-

ментов. Еще никто не взял на себя труд попытаться составить исчерпывающий список ошибок в истории открытий химических элементов. Это очень сложное дело (по многим причинам). Здесь мы лишь перечислим около сотни названий, соответствующих ошибочно открытым элементам (с указанием авторов и дат открытий), и кратко проанализируем причины ошибок. Более половины ложных открытий произошло в ходе изучения редкоземельных элементов (ошибок здесь было едва ли не вдвое больше, но многим якобы открытым элементам не давали названий, а обозначали их буквами латинского или греческого алфавита). Вот эти лжеэлементы в алфавитном порядке: австрий (1886, Е. Линнеман), берцелий (1903, Ч. Баскервиль), вазий (1862, Ж. Бар), вельсий (1920, Ж. Эдер), вестий (1818, Л. Гильберт), глаукодимий (1897, К. Д. Хрушев), дамариий (1896, К. Лауэр, П. Анч), демоний (1894, Х. Роулэнд), деневий (1916, Ж. Эдер), деципий (1878, М. Деляфонтен), донарий (1851, К. Бергманн), дубий (1916, Ж. Эдер), евросамариий (1917, Ж. Эдер), инкогнитий и ионий (1905, В. Крукс), каролиний (1900, Ч. Баскервиль), кельтий (1911, Ж. Урбэн), колумбий (1879, Ж. Смит), космий (1896, Б. Косман), люций (1896, П. Баррьер), масрий (1892, Х. Ричмонд), метацерий (1895, Б. Браунер), мосандрий (1877, Ж. Смит), моний или викторий (1898, В. Крукс), неокосмий (1896, Б. Косман), роджерий (1879, Ж. Смит), русский (1887, К. Д. Хрушев), филиппий (1878, М. Деляфонтен), эвксений (1901, К. Хофманн, В. Прандтль), юноний (1811, Т. Томсон). Остальные ошибочно открытые редкие земли относятся к числу безымянных.

Много ложных открытий связано с поисками элементов № 43, 61, 85 и 87, которые долго и безуспешно пытались обнаружить в природе, главным образом на протяжении первых четырех десятилетий нашего века. Вот некоторые примеры: алабамий (1931, Ф. Аллисон и др.), алкалиний (1926, Ф. Лоринг), виргиний (1930, Ф. Аллисон, Ф. Мерфи), гельвеций, он же англоргельвеций (1940, В. Миндер; 1942, А. Лей-Смит), дакин (1937, Р. де Сепаре), иллиний (1926, Д. Харрис и др.), лептин (1943, К. Мартин), мазурий (1925, В. Нодлак, И. Такке, О. Берг), молдавий (1937, Х. Хулубей), ниппоний\* (1908, М. Огава), русский (1925, Д. К. Добросердов), флоренций (1926, Л. Ролла, Л. Фернандес) и т. д. В середине 30-х годов сообщалось об открытии трансурановых элементов, что также было результатом ошибок (например, аузоний, гесперий, богемий, секваний).

Большое число ложных открытий происходило при изучении руд и минералов сложного состава, в особенности сырой платины. Так, появлялись сообщения об открытиях следующих элементов платиновой группы: амариллий\* (1903, В. Курти), вестий (1808, А. Снядецкий), дэвий\* (1877, С. Ф. Керн), жозефиний (1903, анонимный автор), канадий (1911, А. Френч),

плуралий, полиний и рутений (1829, Г. Озанн), удалий (1879, А. Гнйяр). Об открытиях новых платиновых металлов, не предлагая для них каких-либо названий, сообщали Ф. Генф (1853), К. Чендлер (1862), Ф. Вильм (1883). Этот перечень, конечно, неполон.

При изучении колумбитов, минералов кобальта, никеля и циркония также случались ошибочные открытия: вестий, он же сирий (1818, Л. Вест), воданий (1818, В. Лампадиус), гномий (1889, Г. Крюсс, Ф. Шмидт), дианий (1860, Ф. Кобелль), идуний (1884, Х. Вебский), ильмений (1846, Р. Германн), нептуний (1850, Р. Германн), нигрий (1869, А. Черч), никколан (1803, И. Рихтер), норвегий (1879, Т. Дааль), норий (1845, А. Сванберг), остран (1825, А. Брайтхаупт), пелопий (1846, Г. Розе), яргоний (1869, Г. Сорби).

Вот четыре большие группы ложных открытий. Кроме того, история знает немало единичных ошибочных открытий, носящих случайный характер. Таковы, например, австрий (1889, Б. Браунер), актиний (1881, Т. Фипсон), весбий (1879, А. Скаччи), доний (1836, А. Ричардсон), кродоний (1820, И. Тромсдорф), лавуазий (1877, Дж. Прат), метааргон (1898, В. Рамзай, М. Траверс), океаний (1923, А. Скотт), панхромий, он же эритроний\* (1801, А. дель Рио), триний (1836, Г. Боаз), экателлур (1889, А. Грюнвальд), эфирон (1898, Ч. Браш).

Приведенные выше названия иногда повторяются (австрий, вестий) или соответствуют названиям действительно открытых элементов (актиний, рутений). Это не описки, а результат случайных совпадений. Элементы, названия которых отмечены звездочкой, представляют особый интерес. В данных случаях есть основания полагать, что в изучавшихся образцах действительно содержались неизвестные элементы, но их природу не удалось понять. Правильнее здесь говорить не о ложных, а о неопознанных элементах. Например, амариллий и дэвий, по видимому, можно рассматривать в качестве возможных предшественников рения, а ниппоний — в качестве предшественника гафния.

Все вышеупомянутые ложнооткрытые элементы были обнаружены в результате экспериментов, поставленных более или менее объективно, но, как правило, неверно истолкованных. Однако в старой химической и физической литературе можно встретить названия элементов, которые, вообще говоря, никто и никогда не открывал. Это так называемые гипотетические элементы, существование которых лишь предполагалось для объяснения тех или иных процессов или констатировалось по косвенным признакам (например, короний, небулий, астерий, арконий, протофтор, которые могли существовать в различных космических объектах). К истории же элементов они фактически не имеют отношения.



# ОГЛАВЛЕНИЕ



<i>К читателям</i> . . . . .	3	<i>Барий</i> . . . . .	50
<b>Введение</b> . . . . .	5	<i>Молибден</i> . . . . .	51
О понятии «химический элемент» . . . . .	—	<i>Вольфрам</i> . . . . .	52
Почему элемент называется элементом? . . . . .	7	<i>Теллур</i> . . . . .	53
Как «элемент» стал «химическим элементом»? . . . . .	—	<i>Стронций</i> . . . . .	54
Есть ли закономерности в открытии элементов? . . . . .	8	<i>Цирконий</i> . . . . .	55
		<i>Уран</i> . . . . .	56
		<i>Титан</i> . . . . .	58
		<i>Хром</i> . . . . .	59
		<i>Бериллий</i> . . . . .	60
		<i>Ниобий и тантал</i> . . . . .	63
		<i>Платиновые металлы</i> . . . . .	65
		<i>Платина</i> . . . . .	66
		<i>Палладий</i> . . . . .	67
		<i>Родий</i> . . . . .	68
		<i>Осмий и иридий</i> . . . . .	—
		<i>Рутений</i> . . . . .	70
		<i>Галогены</i> . . . . .	71
		<i>Фтор</i> . . . . .	—
		<i>Хлор</i> . . . . .	75
		<i>Иод</i> . . . . .	77
		<i>Бром</i> . . . . .	78
		<i>Значение галогенов для развития химии</i> . . . . .	80
		<i>Бор</i> . . . . .	81
		<i>Кадмий</i> . . . . .	82
		<i>Литий</i> . . . . .	83
		<i>Селен</i> . . . . .	85
		<i>Кремний</i> . . . . .	—
		<i>Алюминий</i> . . . . .	87
		<i>Торий</i> . . . . .	89
		<i>Ванадий</i> . . . . .	90
		<b>Глава V. Элементы, открытые электрохимическим способом</b> . . . . .	93
		<i>Натрий и калий</i> . . . . .	—
		<i>Магний</i> . . . . .	95
		<i>Кальций</i> . . . . .	96
		<b>Глава VI. Элементы, открытые спектроскопическим методом</b> . . . . .	97
		<i>Цезий</i> . . . . .	—
		<i>Рубидий</i> . . . . .	99
		<i>Таллий</i> . . . . .	100
		<i>Индий</i> . . . . .	102
		<b>Глава VII. Редкоземельные элементы</b> . . . . .	104
		<i>Как началась история РЗЭ?</i> . . . . .	105
<b>Часть первая</b>			
<b>ЭЛЕМЕНТЫ, ОБНАРУЖЕННЫЕ В ПРИРОДЕ</b>			
<b>Глава I. Элементы древности</b> . . . . .	16		
<i>Углерод</i> . . . . .	18		
<i>Сера</i> . . . . .	19		
<i>Золото</i> . . . . .	20		
<i>Серебро</i> . . . . .	22		
<i>Медь</i> . . . . .	23		
<i>Железо</i> . . . . .	24		
<i>Свинец</i> . . . . .	25		
<i>Олово</i> . . . . .	26		
<i>Ртуть</i> . . . . .	26		
<b>Глава II. Элементы, открытые в средние века</b> . . . . .	27		
<i>Фосфор</i> . . . . .	—		
<i>Мышьяк</i> . . . . .	29		
<i>Сурьма</i> . . . . .	30		
<i>Висмут</i> . . . . .	31		
<i>Цинк</i> . . . . .	—		
<b>Глава III. Элементы воздуха и воды</b> . . . . .	33		
<i>Водород</i> . . . . .	36		
<i>Азот</i> . . . . .	39		
<i>Кислород</i> . . . . .	42		
<b>Глава IV. Элементы, обнаруженные химико-аналитическим методом</b> . . . . .	47		
<i>Кобальт</i> . . . . .	—		
<i>Никель</i> . . . . .	48		
<i>Марганец</i> . . . . .	49		

Лантан и дидим, тербий и эрбий . . . . .	106
«Иттербий», скандий, «гольмий», тулий . . . . .	107
Конец «дидима», «самарий» неодим и празеодим . . . . .	109
Гадолиний и диспрозий . . . . .	111
Смутное время в истории РЗЭ	112
Иттербий и лютеций . . . . .	114
Уроки истории РЗЭ . . . . .	115

<i>Глава VIII. Гелий и другие инертные газы</i> . . . . .	116
Гелий . . . . .	117
Аргон . . . . .	120
Криптон, неон, ксенон . . . . .	124
Инертные газы как повод для размышления . . . . .	126

<i>Глава IX. Элементы, предсказанные на основе периодической системы (галлий, скандий, германий)</i> . . . . .	128
Галлий . . . . .	130
Скандий . . . . .	133
Германий . . . . .	134
О прогнозировании неизвестных химических элементов . . . . .	136

<i>Глава X. Последние из стабильных элементов (гафний и рений)</i> . . . . .	138
Гафний . . . . .	139
Рений . . . . .	141

<i>Глава XI. Радиоактивные элементы</i> . . . . .	145
Полоний . . . . .	—

Радий . . . . .	149
Актиний . . . . .	150
Радон . . . . .	152
Радиоэлементы и их семейства	153
Протактиний . . . . .	161
Франций . . . . .	163

## Часть вторая СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

<i>Глава XII. Открытие синтезированных элементов в старых границах периодической системы</i> . . . . .	166
Технеций . . . . .	—
Прометий . . . . .	174
Астат и франций . . . . .	182

<i>Глава XIII. Трансурановые элементы</i> . . . . .	190
Нептуний . . . . .	196
Плутоний . . . . .	198
Америций и кюрий . . . . .	199
Берклий . . . . .	200
Калифорний . . . . .	201
Эйнштейний и фермий . . . . .	202
Менделевий . . . . .	203
Элемент № 102 . . . . .	205
Элемент № 103 . . . . .	207
Курчатовий . . . . .	—
Нильсборий . . . . .	209
Элементы № 106 и № 107 . . . . .	—
А что же дальше? . . . . .	210
Заключение . . . . .	212

**Трифонов Дмитрий Николаевич**  
**Трифонов Валерий Дмитриевич**

## КАК БЫЛИ ОТКРЫТЫ ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Редактор **О. П. Федорович**  
Художник **Б. Б. Авзурагов**  
Художественный редактор  
**Л. Г. Бакушева**  
Технический редактор  
**И. В. Квасницкая**  
Корректор **О. С. Захарова**

ИБ № 4374

Сдано в набор 10.05.79. Подписано к печати 18.10.79. 60×90<sup>1/16</sup>. Бум. типограф. № 2. Гарнит. литерат. Печать высокая. Усл. печ л. 14+0,25 фор. Уч.-изд. л. 14,89+0,46 фор. Тираж 160 тыс. Заказ № 3329. Цена 55 коп.  
Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 3-й проезд Марьиной роши, 41.  
Типография им. Смирнова Смоленского облуправления издательств, полиграфии и книжной торговли. г. Смоленск, пр. им. Ю. Гагарина, 2



55 коп.

