

54
Г63

ВСЕСОЮЗНОЕ ОБЩЕСТВО
ПО РАСПРОСТРАНЕНИЮ
ПОЛИТИЧЕСКИХ И НАУЧНЫХ
ЗНАНИЙ

8б 7607/3

ДОКТОР ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

НОВЫЕ
ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Серия III
№ 2

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»

Москва — 1955

ВСЕСОЮЗНОЕ ОБЩЕСТВО
ПО РАСПРОСТРАНЕНИЮ ПОЛИТИЧЕСКИХ И НАУЧНЫХ ЗНАНИЙ

Доктор физико-математических наук
В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

54
Г 63

НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Стенограмма публичной лекции,
прочитанной в Центральном
лектории Общества в Москве

БИБЛИОТЕКА
УЗСХИ
г. Самарканд

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ЗНАНИЕ“

Москва

★

1955

СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
Введение	3
О строении атомов и атомных ядер	4
Радиохимические методы исследований	12
Технеций, прометий, астатин, франций	17
Элемент № 43 — технеций (стр. 17). Элемент № 61 — прометий (стр. 18). Элемент № 85 — астатин (стр. 20). Элемент № 87 — франций (стр. 23).	
Заурановые элементы	24
Элемент № 93 — нептуний (стр. 24). Элемент № 94 — плутоний (стр. 26). Элемент № 95 — америций (стр. 29). Элемент № 96 — кюрий (стр. 30). Элементы № 97 и № 98 — берклий и калифорний (стр. 32). Элементы № 99 и № 100 (стр. 33).	
Где предел числа элементов?	34
Литература	38

ВВЕДЕНИЕ

Среди общеизвестных достижений современных физики и химии широкий интерес вызывает искусственное получение — синтез — новых химических элементов, не обнаруженных в природе.

В этой лекции мы попытаемся объяснить, в чем заключались существенные трудности такого искусственного получения элементов и как эти трудности удалось преодолеть. Чтобы понять, как решается проблема синтеза и выделения новых элементов, надо хотя бы в общих чертах ознакомиться с современными представлениями о строении атомных ядер и с основными методами молодой отрасли химии — радиохимии. Успехи ядерной физики и радиохимии весьма велики и многообразны, и подробный рассказ о них должен был бы явиться предметом специальных лекций. Мы не имеем возможности углубиться в рассмотрение этих интереснейших вопросов и остановимся на них совсем кратко — лишь в той мере, в какой это необходимо для описания новых элементов.

Основное содержание этой лекции рассчитано на широкий круг лиц, знающих физику и химию в объеме средней школы и интересующихся новейшими достижениями науки о строении вещества. Вместе с тем мы считаем целесообразным привести и некоторые более подробные данные о свойствах новых элементов, пока сравнительно мало освещенных в литературе. Такие сведения, которые могут представить интерес для более узкого круга читателей, даны петитом. В конце лекции приведен список литературы, рекомендуемой тем читателям, у которых появится стремление к углубленному изучению затронутых в этой лекции вопросов.

* * *

В течение 1937—1953 годов было получено 12 новых элементов, исследованы их физические и химические свойства, установлено их местоположение в периодической системе Д. И. Менделеева. Таким образом, общее число известных человеку химических элементов возросло к 1954 году до ста.

Напомним, что в момент открытия периодического закона (1869 год) химикам было известно о существовании всего 63 элементов, причем и среди этих элементов далеко не для всех были

правильно установлены свойства, в том числе такое важнейшее свойство, как атомный вес. На основании периодического закона Д. И. Менделеев исправил в 1,5—2 раза атомные веса девяти элементов и предсказал существование двенадцати элементов, причем для трех элементов из них точно описал физические и химические свойства. Все предсказания Менделеева были полностью подтверждены опытом, что и явилось первым триумфом периодического закона.

За полвека (1875—1925 годы) химиками было обнаружено в природе еще 25 элементов.

Однако и после открытия этих элементов в периодической системе Менделеева было четыре незаполненных места. Кроме того, оставалось неясным, заканчивается ли периодическая система ураном или в природе существуют и более тяжелые, чем уран, элементы. Развитие представлений о строении атомных ядер, первым этапом которого явилось открытие и исследование радиоактивности, привело к выводу, что не обнаруженные в природе элементы являются неустойчивыми, и поэтому их нельзя «открыть», а можно «синтезировать», получить из других элементов.

О превращении элементов люди мечтали уже много веков назад. Но все объявляемые алхимиками «способы» такого превращения оказывались ложными — да иначе и быть не могло, потому что задача искусственного превращения элементов не может быть решена никакими химическими реакциями. Эта задача решается молодой наукой — ядерной физикой, вооруженной достижениями всех отраслей теоретической и экспериментальной физики и новой отрасли химии — радиохимии.

О СТРОЕНИИ АТОМОВ И АТОМНЫХ ЯДЕР

Периодический закон Д. И. Менделеева был открыт в 1869 году. Девятью годами ранее в Карлсруэ состоялся международный конгресс химиков, решения которого ознаменовали торжество атомно-молекулярных воззрений в химии. Но приняв как факт атомно-молекулярное строение вещества, химики того времени, равно как и физики, не могли высказать о строении атомов ничего, кроме смутных догадок. Является ли атом цельным «зерном» вещества или он состоит из еще более малых частиц? Если атом состоит из более малых частиц, то в чем причина различия химических элементов — в характере, природе этих частиц, составляющих атом, или только в их числе? Все эти вопросы оставались в то время без ответа.

Закон Менделеева, доказавший периодическое изменение свойств элементов в зависимости от их атомного веса, явился, по меткому выражению академика Н. Д. Зелинского, «открытием взаимной связи всех атомов в мироздании». Он неизбежно должен был привести и привел к открытию строения атома, к под-

тверждению сложности атомов, казавшихся ранее простейшими из частиц, а в дальнейшем и к подтверждению сложности атомных ядер. Из периодического закона неизбежно следует, что атомы химических элементов состоят из более простых частиц и, более того, что разные атомы построены из различных количеств одинаковых составных частей. Это отлично понимал сам Менделеев, который писал: «Легко предположить, но ныне пока нет еще возможности доказать... что атомы простых тел суть сложные существа, образованные сложением некоторых еще меньших частей... что называемое нами неделимым (атом) — неделимо только обычными химическими силами, как частицы (т. е. молекулы. — В. Г.) неделимы в обычных условиях физическими силами... выставляемая мною периодическая зависимость между свойствами и весом, повидимому, подтверждает такое предчувствие...» Из каких же частиц построены атомы? Ответ на этот вопрос потребовал труда многих ученых в течение десятилетий.

Благодаря ряду крупных открытий, сделанных в физике в конце XIX — начале XX века, было установлено, что атомы состоят из положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов, расположенных вокруг ядра и образующих электронные оболочки. При этом оказалось, что главной характеристикой всех элементов является их порядковый номер Z в периодической системе Д. И. Менделеева (рис. 1). В нейтральном атоме каждого элемента в электронных оболочках содержится именно такое число электронов, которое равно порядковому номеру элемента. Таким образом, общий отрицательный заряд электронных оболочек равняется Z . Но так как атом в целом является электронейтральным, то, стало быть, ядро атома должно обладать положительным зарядом, тоже равным Z . Как известно, ядра всех атомов состоят из протонов и нейтронов. Протонами называются ядра атомов водорода. Нейтроны — электронейтральные частицы, масса которых всего на 0,136% превышает массу протонов.

Несмотря на наличие отталкивания (из-за электрического взаимодействия между протонами), протоны и нейтроны удерживаются в ядре благодаря существованию особых, так называемых ядерных сил, природа которых еще не вполне выяснена. Число протонов в атомном ядре равно числу электронов в оболочках, т. е. равно порядковому номеру данного элемента в системе Менделеева. Однако числа нейтронов в ядрах атомов одного и того же элемента могут быть различными.

Разновидности одного и того же элемента, различающиеся числом нейтронов в ядрах, называются изотопами.

Ядро атома любого элемента может быть охарактеризовано двумя величинами — зарядом ядра Z и массовым числом A . Заряд ядра или атомный номер равен числу протонов в ядре и одинаков для всех ядер данного элемента. Массовое число равно сумме числа протонов и нейтронов в ядре и различно для раз-

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
1 1 H 1,0080								2 He 4,003
3 3 Li 6,940	4 Be 9,02	5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,0000	9 F 18,000		10 Ne 20,183
11 Na 22,987	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 30,98	16 S 32,06	17 Cl 35,457		18 Ar 39,944
19 K 39,096	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,01	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,94
29 Cu 63,57	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,910	36 Kr 83,7	37 Rb 85,48
47 Ag 107,868	48 Cd 112,41	49 In 114,76	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 I 126,92	54 Xe 131,3	55 Cs 132,91
79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 208,00	84 Po 209	85 At (210)	86 Rn 222	87 Fr (223)
88 Ra 226,05	89 Ac 227,05							

58-71 ЛАНТАНИДОВ	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm (147)	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,94	68 Er 167,2	69 Tm 168,9	70 Yb 173,04	71 Lu 174,99
---------------------	-----------------	-----------------	-----------------	----------------	-----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	-----------------	----------------	----------------	-----------------	-----------------

90-100 АКТИНИДОВ	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)
---------------------	-----------------	-----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	-----------------

Рис. 1. Периодическая система Д. И. Менделеева: подчеркнуты элементы, которые не были известны в момент открытия периодического закона; подчеркнуты символы элементов, для которых до Менделеева были неверно установлены атомные веса; звездочками отмечены элементы, предсказанные Менделеевым; двумя звездочками отмечены три элемента, для которых Менделеев подробно предсказал свойства.

ных изотопов данного элемента. Таким образом, изотопы можно определить и как разновидности данного элемента, различающиеся по массовым числам. Число нейтронов в ядре данного изотопа равно, очевидно, $A - Z$. Заряд ядра и массовое число принято обозначать индексами, например ядро гелия, содержащее два протона (${}_1\text{H}^1$) и два нейтрона (${}_0\text{n}^1$), обозначается ${}_2\text{He}^4$, причем индекс вверху означает массовое число ($A = 2 + 2 = 4$), индекс внизу — заряд ядра. Поскольку заряд ядра равен порядковому номеру элемента в системе Менделеева, этот индекс можно и не писать — он уже задан химическим символом элемента.

Химические реакции, в которых участвуют атомы разных элементов, не затрагивают атомных ядер: Чтобы получить атом нового элемента, нужно изменить заряд атомного ядра, изменить число протонов в ядре, а когда изменится заряд ядра, немедленно произойдет и изменение строения электронных оболочек. Если число протонов в ядре уменьшилось, то внешняя оболочка теряет электроны. При увеличении заряда ядра происходит захват электронов на внешнюю оболочку. Изменить состав ядра внешним воздействием несравненно труднее, чем вызвать химическое превращение, потому что энергия связи частиц в ядре в сотни тысяч и миллионы раз больше, чем энергия связи электронов атомных оболочек с ядром.

Чтобы составить представление о величине этих сил связи, рассмотрим подробнее один пример — ядро гелия ${}_2\text{He}^4$. Это ядро состоит, как известно, из двух протонов и двух нейтронов. Если принять массу ядра изотопа кислорода с массовым числом 16 равной точно 16,00000 (как делается в физической шкале атомных весов¹), то масса протона оказывается равной 1,00757, а масса нейтрона — 1,00893. Сумма масс двух протонов и двух нейтронов равняется, очевидно, 4,03300. Однако масса ядра гелия равняется лишь 4,00280, т. е. меньше суммы масс двух протонов и двух нейтронов на 0,03020. На первый взгляд может показаться, что на такую небольшую разницу не стоит и обращать внимания — в самом деле, эта разность составляет меньше процента от массы ядра гелия. Однако именно эта разность массового числа A и точной массы M и определяет скрытые колоссальные запасы ядерной энергии.

Уменьшение массы в результате образования ядра из протонов и нейтронов объясняется тем, что при такого рода соединении частиц выделяется определенное количество энергии. Не следует, однако, считать, что при этом имеет место превращение массы в энергию. Фактически между массой и энергией существует не-

¹ В химической шкале атомных весов величина 16,00000 считается атомным весом не изотопа O^{16} , а естественной смеси изотопов кислорода. Поскольку в этой смеси, кроме изотопа O^{16} , содержится 0,2% изотопа O^{18} и 0,04% изотопа O^{17} , то атомный вес ее по физической шкале больше в 1,00025 раза. Поэтому и все значения масс по физической шкале атомных весов в 1,00025 раза больше, чем по химической шкале.

разрывная связь, количественно выражаемая соотношением Эйнштейна: $E=mc^2$ (m — масса в граммах, c — скорость света, E — энергия в эргах). Поэтому при всяких превращениях сохраняются как полная масса, так и полная энергия системы. Может лишь измениться вид массы или вид энергии. Так, при образовании ядер из протонов и нейтронов часть массы превращается из механической массы «покоя» в массу, связанную с энергией, уносимой из ядра фотонами.

В рассматриваемом нами примере при образовании из протонов и нейтронов одного грамм-атома гелия (4 г) согласно соотношению Эйнштейна выделяется энергия в 750 тысяч *квтч*, или 650 миллионов килокалорий. Такую же энергию можно получить при полном сгорании 80 *т* лучшего сорта каменного угля.

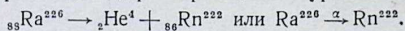
На единицу веса (один грамм) при образовании гелия выделяется около 160 миллионов килокалорий. Такого же порядка величина энергии, выделяющейся на один грамм при образовании из протонов и нейтронов любых других ядер, — она лежит в пределах от 25 миллионов килокалорий (для наименее прочного из ядер — ядра тяжелого изотопа водорода — дейтерия, состоящего из одного протона и одного нейтрона) до 200 миллионов килокалорий (для наиболее прочных ядер середины периодической системы).

В ядерной физике энергию частиц часто выражают в других единицах — электрон-вольтах (*эв*). Один электрон-вольт равен энергии, которую приобретает электрон или другая частица с единичным зарядом, двигаясь в электрическом поле с разностью потенциалов в один вольт. Один миллион электрон-вольт называется мегаэлектрон-вольт (*мэв*). Разность масс, равная 0,001, соответствует энергии, близкой к 1 *мэв* (0,931 *мэв*). Энергия связи электрона с протоном в атоме водорода, находящемся в нормальном состоянии, равна 13,6 электрон-вольта. Энергия связи с ядром электрона, находящегося в атоме урана в ближайшей к ядру оболочке, примерно в $(92)^2$ раза больше и близка к 115 тысячам электрон-вольт или 115 килоэлектрон-вольт (*кэв*). Энергия связи нейтронов и протонов в ядрах еще в десятки и сотни раз выше и обычно близка к 8—10 миллионам электрон-вольт или 8—10 *мэв*. Тепловой эффект образования ядра гелия из двух протонов и двух нейтронов, соответствующий разности масс 0,03020, равняется, очевидно, 28,1 *мэв*. Эта величина характеризует собой прочность ядра гелия и равна той энергии, которую нужно затратить, чтобы разбить это ядро на составные части.

Очевидно, что при проведении ядерных реакций и, в частности, при искусственном превращении элементов, приходится иметь дело с несравненно более сильными связями, чем при проведении химических реакций. Поэтому для ядерных реакций понадобились гораздо более сильно действующие средства, чем в случае химических реакций. Такие средства дала в руки исследователей сама природа.

В 1896 году А. Беккерель открыл, а затем Пьер и Мария Кюри подробно исследовали явление естественной радиоактивности. Это явление послужило и первым примером превращения элементов, правда, самопроизвольного, а не вызванного человеком. Среди элементов с атомными номерами $Z=81-84, 86, 88-92$, т. е. среди элементов от таллия до урана, было обнаружено более 30 различных изотопов, распадающихся с испусканием частиц, названных α - и β -частицами, и лучей, названных γ -лучами. При дальнейшем исследовании было установлено, что α -частицы — это ядра гелия, несущие двойной положительный заряд, β -частицы — это электроны, а γ -лучи — очень жесткое электронейтральное излучение с длиной волны, значительно меньшей, чем у рентгеновых лучей.

Ядра гелия состоят из двух протонов и двух нейтронов. Значит, испустив α -частицу, ядро теряет два протона и два нейтрона. Но раз изменился заряд ядра, значит, образовалось ядро другого элемента, произошло превращение элементов. Например, ядро радия Ra с массовым числом $A=226$ и зарядом $Z=88$ превращается в ядро элемента № 86 — радона Rn , с массовым числом $A=222$. Происходит ядерная реакция по уравнению:



Легко видеть, что всякий раз при испускании α -частицы образуется ядро элемента, отстоящего от исходного на две клетки периодической системы влево и с массовым числом на 4 единицы меньше.

Превращение элементов происходит и при испускании β -частиц — электронов. В ядре нет электронов; они образуются лишь в самый момент испускания, в результате превращения внутри ядра одного нейтрона в протон. Значит, заряд ядра увеличивается на единицу, и получается элемент, стоящий на одну клетку периодической системы правее, но с тем же массовым числом. Ядра разных элементов с одинаковыми массовыми числами называются изобарами.

Испускание γ -лучей не связано с изменением массового числа или заряда ядра.

Все радиоактивные изотопы, наблюдавшиеся при изучении естественной радиоактивности, были разделены на три ряда, названные рядами урана, актиния и тория. Длинные цепи α - или β -превращений в этих трех рядах заканчиваются образованием трех устойчивых изотопов свинца ${}_{82}Pb^{206}$, ${}_{82}Pb^{207}$, ${}_{82}Pb^{208}$. Так как в каждом из этих рядов происходят только α - или β -превращения, то массовые числа внутри каждого ряда или меняются сразу на 4 единицы, или вообще не меняются. Поэтому в ряду тория встречаются ядра только с массовыми числами $A=4n$, в ряду урана — только с $A=4n+2$ и в ряду актиния с $A=4n+3$, где n меняется от 51 до 59. Ряд распада с массовыми числами $A=4n+1$ в природе обнаружен не был. Долгое время не было найдено в трех рядах

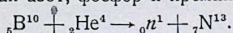
распада ни одного изотопа элементов № 85 и № 87 — экаиода (т. е. стоящего за иодом) и экацезия. Кроме этих двух элементов, оставались необнаруженными еще два элемента № 43 и № 61. Эти элементы стоят в середине периодической системы, все соседи их хорошо изучены и вполне устойчивы, поэтому «отсутствие» элементов № 43 и № 61 представлялось особенно странным.

Неудивительно, что много раз появлялись сообщения о заполнении четырех пустующих клеток периодической системы. Элементы этих клеток переименовали немало разных названий, но всякий раз оказывалось, что сообщения были ошибочными и элементы с порядковыми номерами 43, 61, 85 и 87 продолжали ускользать от исследователей. И лишь последние 17 лет принесли, наконец, успех не только в заполнении пустых мест периодической системы, но и в искусственном получении еще ряда урановых элементов. Этот успех определился мощным развитием экспериментальных методов ядерной физики и радиохимии.

В 1919 году великому английскому ученому Э. Резерфорду удалось впервые произвести искусственное превращение элементов. Бомбардируя азот N^{14} α -частицами от естественного радиоактивного препарата, он обнаружил, что при этом появляются протоны. Для α -частиц $Z=2$, для протонов $Z=1$. Из периодического закона вытекает, что при этой ядерной реакции должны образовываться ядра кислорода (устойчивый изотоп O^{17}). Уравнение этой первой искусственной ядерной реакции может быть записано так:



В 1934 году знаменитые французские физики Ирен и Фредерик Жолио-Кюри, бомбардируя α -частицами ядра бора, алюминия и магния, открыли искусственную радиоактивность, обнаружив образование радиоактивных изотопов столь хорошо известных элементов, как азот, фосфор и кремний, по реакции типа:



Но радиоактивные препараты, хотя они и испускают α -частицы с энергией в несколько мегаэлектрон-вольт, являются очень слабым средством для проведения искусственных ядерных превращений из-за относительно малого количества излучения. Поэтому задачей экспериментаторов являлось создание приборов, позволяющих получить достаточно большие потоки протонов, α -частиц и других ядер, искусственно ускоряемых до энергий, равной сотням тысяч и миллионам электрон-вольт. В 20—30-х годах был разработан целый ряд ускорителей заряженных частиц, из которых лучшими и наиболее удобными оказались сконструированные американским физиком Э. Лоуренсом так называемые циклотроны.

В работах советского физика члена-корреспондента Академии наук СССР В. И. Векслера, выполненных в 1944—1946 годах, был дан принцип, позволяющий ускорять в несколько видоиз-

менных циклотронах электроны и тяжелые заряженные частицы до энергии порядка сотен и тысяч мегаэлектрон-вольт.

Особенно эффективными для проведения искусственных ядерных превращений являются нейтроны. Заряженные частицы из-за отталкивания положительным зарядом ядра могут проникать в него, только обладая достаточно большой энергией. Нейтроны не имеют заряда, и поэтому, даже если их энергия очень мала, они могут эффективно проникать в ядро и вызывать при этом с большой вероятностью ядерные превращения. Однако захват нейтрона сам по себе не ведет к изменению заряда ядра, т. е. к превращению элементов. Такое превращение наблюдается лишь в том случае, когда захватившее нейтрон ядро делится или испускает заряженные частицы (в частности, β -частицы).

Благодаря применению ядерных реакторов (урановых котлов), являющихся мощными источниками нейтронов, были изучены многие вызываемые ими ядерные превращения.

Использование мощных ускорителей заряженных частиц и нейтронных источников привело к открытию около восьмисот¹ радиоактивных изотопов всех элементов периодической системы. Были открыты и новые виды радиоактивности. Кроме α - и β -распада, был открыт еще позитронный распад, обозначаемый как β^+ -распад. При таком распаде ядро испускает позитрон — частицу с массой, равной массе электрона, и с единичным, подобно электрону, но положительным электрическим зарядом.

При β^+ -распаде один протон в ядре превращается в нейтрон, т. е. массовое число ядра остается без изменений, а заряд уменьшается на единицу. Следовательно, конечное ядро отстоит на одну клетку системы Менделеева влево от исходного. Тот же результат, что и при β^+ -распаде, т. е. сдвиг влево на одну клетку периодической системы, происходит при открытом Л. Альваресом (США) так называемом электронном захвате, когда ядро захватывает электрон с одной из внутренних электронных оболочек и один ядерный протон превращается в нейтрон. Чаше всего захват электрона происходит с ближайшей к ядру K -оболочки и поэтому называется K -захватом.

Советскими физиками И. В. Курчатовым, Б. В. Курчатовым, Л. В. Мысовским и Л. И. Русиновым была открыта изомерия искусственных радиоактивных элементов, т. е. существование изотопов с одинаковым числом протонов и нейтронов, но с разными временами и механизмами радиоактивного распада.

Ускорители и ядерные реакторы дали возможность осуществления широкого круга ядерных реакций, приводящих к образованию искусственных радиоактивных изотопов.

¹ Речь идет о числе изотопов, известных в настоящее время. В результате непрерывно ведущихся исследований сведения о числе и свойствах изотопов различных элементов все время уточняются. Поэтому приводимые данные могут подчас отличаться от сведений, фигурировавших в статье автора в «Природе» (1952, № 7) и в книге автора, написанной полтора года назад.

Не следует забывать, однако, что при ядерных реакциях эти изотопы получаются в ничтожно малых количествах, исчисляемых обычно не более чем миллионными долями грамма. Только с помощью ядерных реакторов удастся получать граммы различных изотопов, причем и в этом случае удельное содержание продуктов реакции в массе исходного вещества чрезвычайно мало и не превышает десятитысячных долей процента. Поэтому даже относительно большие количества радиоактивных изотопов — порядка граммов — получаются в результате переработки многих тонн исходных веществ. Из сказанного ясно, что весьма важным условием успешного проведения исследований радиоактивных изотопов и особенно синтеза новых элементов являлась разработка специальных методов отделения ничтожных количеств продуктов ядерных реакций и изучения химических свойств получаемых веществ.

Такие методы были разработаны и успешно применены новой областью науки — радиохимией, начало которой было положено исследованиями Марии и Пьера Кюри.

РАДИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В изучении искусственной радиоактивности успешное развитие радиохимии сыграло не меньшую, если не большую роль, чем создание мощной аппаратуры для проведения ядерных реакций.

На заре создания радиохимии периодический закон Д. И. Менделеева помог установить химическую природу радиоактивных элементов. Так, например, изучая свойства соединений урана, Мария Кюри обнаружила, что при добавлении к водному раствору сернистого уранила UO_2SO_4 раствора хлорида бария BaCl_2 большая часть радиоактивных свойств раствора сосредоточена в осадке, содержащем BaSO_4 .

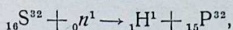
Спектральное исследование показало, что в осадке присутствует новый элемент, названный радием. Примесь этого элемента к урановой руде ничтожна: на 1 кг урана в руде содержится не более 0,00036 г радия.

Осадить радий в виде сернистой соли RaSO_4 не удавалось, хотя она и очень плохо растворяется в воде. Это связано с тем, что абсолютно нерастворимых веществ, как известно, в природе нет. Если же добавить соли бария, то радий, будучи очень родственным барию по своим химическим свойствам, осаждается вместе с BaSO_4 в виде RaSO_4 . В данном случае соль бария, сама по себе не обладающая радиоактивностью, является инертным носителем для осаждаемых радиевых соединений.

Таким образом возник широко применяемый в радиохимии метод инертных спутников. Для каждого изотопа, ожидаемого в результате реакции, и для каждого нового элемента по месту, занимаемому им в периодической системе Менделеева, заранее известно, какими химическими свойствами он должен обладать, какие элементы близки ему по химическим свойствам. Поэтому

заранее известно, соединения каких именно элементов должны выбираться в качестве инертных соосадителей.

После открытия искусственной радиоактивности метод инертных спутников получил еще более широкое применение — в качестве инертных соосадителей начали использовать соединения устойчивых изотопов тех же элементов. Если, например, в сероуглероде произошла ядерная реакция с образованием фосфора



то атомы фосфора сперва отмываются от сероуглерода водой, а затем в чрезвычайно разбавленный раствор радиоактивной фосфорной кислоты добавляется кислота, содержащая нерадиоактивный изотоп P^{31} . После этого P^{32} прекрасно осаждается вместе с инертным спутником P^{31} обычным способом.

В последнее время в радиохимии очень большое значение для разделения ничтожных количеств разных элементов приобрел способ ионного обмена на специальных синтетических смолах. Способ этот представляет собой одну из разновидностей хроматографического анализа, открытого выдающимся русским биохимиком М. С. Цветом еще в 1903 году.

Простейший опыт по хроматографии может проделать сам читатель. Если в смесь нескольких разноцветных жидкостей опустить полоску белой фильтровальной бумаги, то на ней образуется несколько зон, окрашенных в цвета тех растворов, из которых составлена общая смесь. Таким образом, цвет смеси как бы разлагается фильтром на цвета составных частей (отчего М. С. Цвет и назвал этот метод хроматографическим анализом).

Причина этого явления состоит в том, что разные составляющие адсорбируются фильтровальной бумажкой по-разному, причем вещества, которые лучше адсорбируются, остаются внизу полоски, а хуже адсорбируемые — вытесняются вверх. Точно так же, если пропустить через колонну со специальным составом раствор соединений разных элементов, которые могут обмениваться с наполнением колонны катионами или анионами, то первоначальная смесь разделяется на несколько зон по длине колонны, ибо разные составные части смеси взаимодействуют с заполняющим колонну составом с разной эффективностью. Наиболее энергично взаимодействующие элементы остаются в колонне ближе всего к входу, менее энергично взаимодействующие элементы оттесняются дальше по длине колонны.

Если после этого через колонну пропустить чистый растворитель, то в первую очередь будут вымываться наиболее слабо связанные ионы, расположенные ближе всего к выходу из колонны, и в последнюю очередь — наиболее сильно связанные ионы, расположенные ближе всего к входу в колонну. Таким способом удается добиться прекрасного разделения даже очень близких по химическим свойствам редкоземельных элементов, несмотря на их ничтожные концентрации в исходном растворе.

Синтетические смолы (например, амберлит, дауэкс и другие), употребляемые для заполнения ионообменных колонн при работе с редкоземельными или заурановыми элементами, являются катионитами, т. е. соединениями, которые обмениваются с пропускаемым раствором катионами. Такие смолы получают при полимеризации формальдегида CH_2O с фенолом $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, один из водородных атомов которого замещен на какую-либо кислую группу, например сернокислую группу SO_3H .

В результате такой полимеризации образуется многомолекулярное нерастворимое соединение, обладающее кислотными свойствами, т. е. способное к замене ионов H^+ на другие катионы, с образованием как бы солей. Кислотные свойства смол обусловлены наличием кислотной группы, например SO_3H , анионом же является многомолекулярный фенольно-формальдегидный остаток.

Подобно тому, как все металлы можно расположить в так называемый ряд напряжений по их способности вытеснения друг друга из обычных солей, так и при ионном обмене существует определенная последовательность вытеснения одних элементов с поверхности катионита другими. Например, среди редкоземельных элементов наиболее энергично вступает в обменное взаимодействие с катионитом лантан, далее следует церий и другие лантаниды (в порядке возрастания атомных номеров).

Дополнительным условием максимально полного разделения с помощью хроматографической адсорбции является подбор такого растворителя, который взаимодействовал бы с адсорбированными веществами тоже не в равной степени, а в последовательности, обратной взаимодействию этих веществ с заполнением колонны.

Тогда избирательность вымывания адсорбированных веществ из колонны станет еще сильнее, ибо помимо оттеснения более слабо адсорбированных веществ к выходу из колонны будет сказываться также стремление этих слабо адсорбированных веществ полностью «завладеть» растворителем.

Контролировать степень разделения исходной смеси при вымывании из ионообменной колонны можно с помощью спектрального анализа. Еще проще осуществлять контроль при разделении радиоактивных изотопов. В этом случае он может производиться по виду радиоактивности, периоду полураспада или энергии испускаемых частиц, ибо эти свойства меняются от одной вымываемой фракции к другой.

Ионный обмен настолько чувствителен к малейшим изменениям в свойствах элементов, что при его помощи удавалось даже производить частичное разделение изотопов. Например, при пропускании через заполненную смолой колонну раствора солей лития соотношение количеств изотопов $\text{Li}^7 : \text{Li}^6$ вместо нормального 11,7 изменялось до 14,1 в первых вымываемых порциях и до 8,8 в последних порциях.

Метод М. С. Цвета оказался особенно важным для разделения новых заурановых элементов, тоже очень близких между собой по химическим свойствам и потому с большим трудом разделяемых по методу инертных спутников.

Не имея возможности в одной лекции рассказать о всех радиохимических методах, остановимся еще только на микрометодах, позволяющих оперировать с ничтожными количествами веществ. Эти методы сыграли немалую роль при выделении искусственных элементов и изучении их свойств.

Развитие микрометодов явилось большим успехом современной радиохимии, важным шагом в «мир невесомо малого».

Еще недавно пределом точности взвешивания на самых чувствительных весах считался один микрограмм — миллионная доля грамма. Но взвешивать ничтожные порции соединений новых элементов с такой чувствительностью было бы столь же бесполезным, как, например, взвешивать человека на весах, обеспечивающих точность до 10 кг.

Легко понять, что задача повышения в несколько десятков раз предела малости измеримого веса далеко не простая. Нужно учесть хотя бы то обстоятельство, что малейшие токи воздуха —

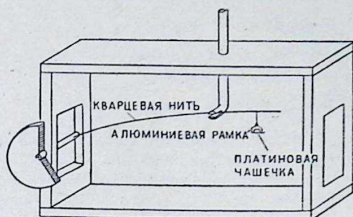


Рис. 2. Микровесы для взвешивания с точностью до стомиллионных долей грамма.

«дуновение ветерка» — действуют на сверхточные веса подобно тому, как если бы мы попеременно ставили и снимали добавочные гири на обычные веса.

Тем не менее, сверхчувствительные микровесы были построены. Схема этих весов для взвешивания «тяжестей» до 25 миллиграммов с точностью до 0,02 микрограмма — двух стомиллионных долей грамма — показана на рис. 2.

На кварцевой нити, толщина которой 0,02 мм, подвешена платиновая чашечка. Вес чашечки около 200 микрограммов; ее размеры и форма показаны на рис. 3. Чашечка прикреплена к нити при помощи алюминиевой рамки и крючка. Вес рамки 200 микрограммов. Кончик кварцевой нити отклоняется под действием нагрузки на чашечку и это отклонение регистрируется микроскопом с точностью до 0,002 мм.

Не только взвешивание, но и все прочие манипуляции с микродозами соединений новых элементов сопряжены с большими трудностями. Объем капли раствора при работе с обычными аналитическими пипетками составляет около 0,02 см³, а в опытах с растворами соединений новых элементов необходимо оперировать с несравнимо меньшими количествами вещества. Поэтому исследуемые растворы приготавливаются в специальных микропи-

петках, в которые жидкость засасывается шприцем. Объем рабочей части такой пипетки по крайней мере в 10 раз меньше объема обычной капли. Реакции проводятся в капиллярах диаметром

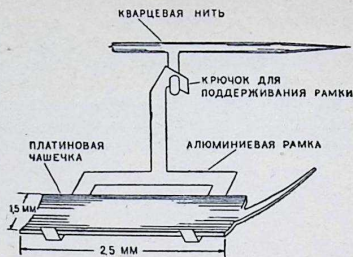


Рис. 3. Чашечка и рамка микровесов.

от 0,1 до 1 мм, причем все операции наблюдаются через микроскоп, на установке, изображенной на рис. 4.

Фильтровать столь малые количества растворов, конечно, не представляется возможным, поэтому фильтрование заменяется центрифугированием. При быстром вращении капилляра

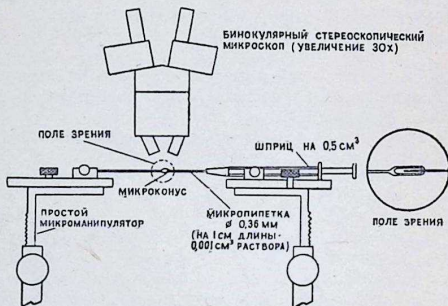


Рис. 4. Общая схема микрохимической установки.

с раствором осадок перемещается на край, удаленный от центра вращения, и жидкость отсасывается шприцем.

Выпаривание капель раствора и прокалывание осадков производится в кварцевой трубке с платиновым экраном.

При помощи описанных микроустановок были впервые изучены химические свойства новых «синтетических» элементов на образцах, вес которых не превышал сотысячной доли грамма.

На основании данных этих исследований была разработана, например, технология промышленного получения плутония в количествах, в миллиарды раз превосходящих использованные в первых исследованиях. Естественно, что такой колоссальный коэффициент пересчета от лабораторных к заводским условиям требовал чрезвычайной точности микроисследований.

Перейдем теперь к рассмотрению конкретных данных о новооткрытых элементах.

ТЕХНЕЦИЙ, ПРОМЕТИЙ, АСТАТИН, ФРАНЦИЙ

После открытия гафния и рения в периодической системе Менделеева в старых ее границах — от водорода до урана — осталось четыре свободных места, соответствовавших еще не открытым элементам. Это были места с атомными номерами 43, 61, 85 и 87. Из числа этих четырех элементов существование трех — № 43, № 85 и № 87 — было предсказано Менделеевым, давшим этим элементам наименование экамарганца, эканода и экацезия. Эти названия определяют и химические свойства, ожидавшиеся Менделеевым для трех указанных элементов.

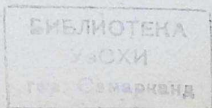
Четвертый «отсутствующий» элемент — № 61 — располагается в периодической системе как один из четырнадцати редкоземельных металлов — лантанидов — и по своим химическим свойствам должен был, естественно, напоминать остальные члены этого семейства.

Элемент № 43 — технеций расположен в подгруппе марганца седьмой группы периодической системы Менделеева. Его ближайшими аналогами по химическим свойствам должны являться расположенный над ним марганец (№ 25) и расположенный под ним рений (№ 75).

В этой части периодической системы все элементы являются вполне устойчивыми по отношению к радиоактивному распаду. Следовательно, можно было ожидать, что и элемент № 43 будет устойчивым. По мере исследования стабильных и радиоактивных изотопов всех элементов периодической системы было отмечено, однако, следующее правило: ядра с нечетными номерами Z не имеют стабильных изобаров (т. е. ядер, обладающих другим зарядом Z , но тем же массовым числом A). На основании этого правила был сделан вывод об отсутствии стабильных изотопов элемента № 43.

Поскольку все изотопы элемента № 43 должны быть нестабильными, становится ясным, почему этот элемент, несмотря на тщательные поиски, так и не был обнаружен в природе. Нестабильный элемент может быть только приготовлен искусственным путем — «синтезирован».

Искусственное получение элемента № 43 было впервые осуществлено итальянским ученым Э. Серге и его сотрудником К. Перье в 1937 году при помощи бомбардировки молибдена ядра-



ми тяжелого изотопа водорода — дейтронами, ускоренными до энергии 5 мев. Этот элемент был назван т е х н е ц и е м (Tc), в ознаменование того, что он был первым элементом, полученным искусственным способом («техн» по-гречески — искусство).

Технеций получается в качестве одного из побочных продуктов при делении урана в ядерных реакторах. Накопить большие количества радиоактивных изотопов в ядерном реакторе удастся только в тех случаях, когда образующиеся изотопы обладают большим периодом полураспада. В противном случае быстро наступает радиоактивное равновесие, т. е. в единицу времени за счет радиоактивного превращения распадается столько же атомов данного изотопа, сколько и образуется. Поэтому из числа 17 радиоактивных изотопов (в том числе четырех изомеров) технеция, известных в настоящее время, особенно удобно производить накопление и химические исследования долгоживущих изотопов Tc^{97} и Tc^{99} , периоды полураспада которых измеряются десятками и сотнями тысяч лет. Выход этих изотопов равняется приблизительно 10 г на каждый килограмм плутония, образующегося в ядерных реакторах.

По своим химическим свойствам, которые исследованы довольно подробно, технеций оказался ближе к рению, чем к марганцу.

Было отмечено существование соединений двух-, четырех-, шести- и семивалентного технеция. Особенно подробно исследованы соединения семивалентного технеция, аналогичные солям, содержащим анионы MnO_4^- (перманганаты) и ReO_4^- (перренаты).

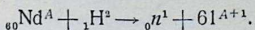
Пертехнаты, например пертехнат калия $KTcO_4$, образуют в воде растворы розового цвета, обладающие сильными окислительными свойствами.

Из этих растворов технеций может быть восстановлен до низшей окиси или металлического состояния такими восстановителями, как $SnCl_2$, соляная кислота, цинк, железо, никель и другие металлы. В солянокислых растворах (0,4—5 N) технеций осаждается сероводородом в виде коричневого осадка — сульфида семивалентного технеция Tc_2S_7 . При таком осаждении в более концентрированных растворах (10 N) проявляется различие между технецием, который осаждается уже не полностью, и все еще целиком осаждаемым рением. Таким образом, открывается возможность разделять в этих условиях технеций и рений фракционным осаждением.

Восстановление сульфида технеция в токе водорода при 1100°C приводит к образованию металлического технеция, имеющего гексагональную кристаллическую решетку, подобную структуре рения; плотность технеция 11,5 г/см³.

Элемент № 61 — прометий долгое время безуспешно разыскивали в рудах, содержащих другие редкоземельные элементы. Несколько раз было объявлено об открытии этого элемента, причем ему было дано много разных названий, но всякий раз при более тщательной проверке оказывалось, что сообщения об открытии были ошибочными. Если рассмотреть массовые числа стабильных изотопов элементов, соседних с № 61, то нужно прийти к выводу, что неудачи в поисках элемента № 61 в природе объясняются отсутствием стабильных изотопов этого элемента.

В 1938 году было впервые отмечено образование различных изотопов этого элемента при бомбардировке неодима дейтронами по реакции:



Позднее были изучены другие ядерные реакции, приводящие к образованию нового элемента, например, бомбардировка α -частицами празеодима и неодима, бомбардировка протонами неодима.

Однако во всех этих случаях химическое выделение нового элемента не производилось, и заключения об образовании различных изотопов с $Z=61$ были более или менее косвенными.

Лишь в 1947 году элемент № 61 был химически выделен из осколков деления урана в виде сравнительно долгоживущего изотопа с массовым числом 147 (период полураспада около 2,6 года). Выход элемента № 61 при делении урана в ядерных реакторах составляет около 7 г на килограмм плутония.

Реактор мощностью 100 *квт* производит в сутки около 1 мг элемента № 61, т. е. относительно большое количество. Однако трудности при выделении элемента из смеси с другими осколками довольно велики.

Выделение первой порции в 5 микрограммов нового элемента было произведено при помощи ионного обмена на специальной смоле (амберлите) с последующим вымыванием из адсорбционной колонны 5-процентным раствором лимоннокислого аммония. Элемент № 61 вымывается из колонны в точном соответствии со своим местом в периодической системе между неодимом и самарием. Впервые выделившие его американские ученые Дж. Маринский и Л. Гленденин назвали этот элемент *про мет и ем* (Pm) в честь мифологического титана Прометея, похитившего с неба огонь и передавшего его людям. За это бог Зевс приковал Прометея к скале и ежедневно посылал стервятника терзать прикованного Прометея.

«Это название,— указывали Маринский и Гленденин,— не только символизирует драматический путь получения нового элемента в заметных количествах в результате овладения людьми энергией ядерного деления, но и предостерегает людей о грозящей опасности наказания стервятником Войны».

Таким образом, дав этому новому элементу название «прометий», ученые хотели тем самым подчеркнуть важность мирного применения атомной энергии, в частности, в деле синтеза новых элементов.

В ходе исследований химических свойств прометия были выделены хлорид прометия PmCl_3 желтого цвета и нитрат прометия $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3$ розового цвета. Прометий оказался трехвалентным элементом, очень схожим по химическим свойствам со своими соседями по периодической системе. При исследовании атомных спектров прометия была окончательно доказана ошибочность

старых сообщений об открытии элемента № 61, ибо не обнаружилось ни одной линии, ранее приписывавшейся этому элементу.

В настоящее время известно 13 изотопов прометия, из которых 8 β^- -активны, а остальные претерпевают β^+ -распад или электронный захват.

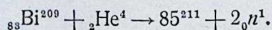
Элемент № 85 — астатин. Для исследования вопроса о существовании стабильных изотопов элементов № 85 и № 87 уже не имеет смысла пользоваться правилом об изобарах нечетных элементов, ибо в конце периодической системы, начиная с полония (№ 84), все ядра являются нестабильными. Поэтому не приходится надеяться на получение стабильных изотопов самых тяжелых элементов, и речь может идти только об искусственном приготовлении изотопов с относительно большими периодами полураспада. Если периоды полураспада достигают величин, превышающих возраст нашей планеты (как, например, для урана и тория), то соответствующие изотопы могут быть обнаружены и в природе. Хотя их количество уменьшилось с момента рождения Земли, но не настолько сильно, чтобы это воспрепятствовало их обнаружению.

Но среди изотопов, периоды полураспада которых гораздо меньше возраста Земли, в природе встречаются лишь такие, которые образуются как дочерние вещества, т. е. продукты распада материнских долгопериодных изотопов. Именно по этой причине для трех рядов распада — урана, актиния и тория — в природе найдены короткопериодные изотопы, находящиеся в равновесии со своими долгопериодными «предками».

Элементы № 85 и № 87 долгое время не были найдены среди трех природных рядов распада. Одно это уже свидетельствует в пользу малости периодов полураспада изотопов этих элементов, потому что количества разных изотопов в рядах радиоактивного распада пропорциональны их периодам полураспада, и если бы время жизни элементов № 85 и № 87 было велико, то и обнаружить их было бы, конечно, легко.

Элемент № 85 расположен в периодической системе Менделеева в подгруппе галогенов седьмой группы (фтор — хлор — бром — иод). Таким образом, элемент № 85 является пятым членом группы активнейших неметаллов. Однако из закона Менделеева следует, что при переходе в пределах данной группы от более легких элементов к более тяжелым наблюдается систематическое нарастание металлических свойств. Поэтому элемент № 85 представляет существенный интерес как промежуточный по своим химическим свойствам между типичными металлами и типичными неметаллами.

Этот элемент был впервые получен в 1940 году Э. Сегре и сотрудниками в результате бомбардировки висмута ускоренными в циклотроне α -частицами с энергией 38 мэв:



Период полураспада изотопа 85^{211} равняется всего 7,5 часа. Поэтому новый элемент был назван а с т а т и н о м (At), что по-гречески означает «неустойчивый».

Уже после искусственного получения астатина были проведены новые, более тщательные поиски этого элемента среди рядов распада урана, актиния и тория, причем оказалось, что астатин присутствует во всех трех естественных радиоактивных рядах, но образуется в ничтожно малых количествах.

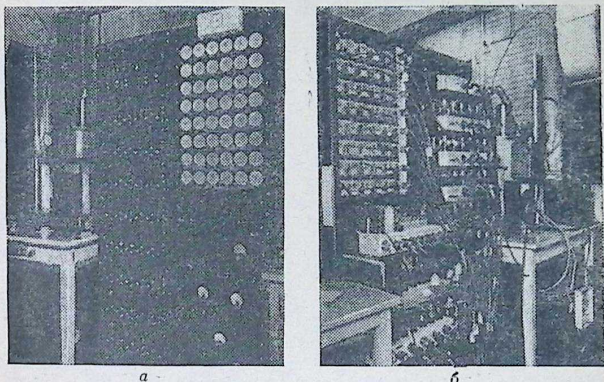


Рис. 5. Сорокавосьмиканальный анализатор импульсов α -частиц:
а—вид спереди; б—вид сзади.

В настоящее время известно 20 изотопов астатина, причем максимальный период полураспада (для At^{210}) составляет всего 8,3 часа.

Много новых изотопов астатина было обнаружено в результате бомбардировки висмута α -частицами с энергиями до 380 мэв.

Регистрация новых изотопов производилась по появлению в подвергнутых бомбардировке образцах висмута радиоактивных веществ, испускающих α -частицы разной энергии. Поскольку каждый радиоактивный изотоп обычно испускает лишь один вид α -частиц с определенной энергией, то исследование спектра излучения может дать указания о составе радиоактивной смеси. Такое изучение спектров α -частиц, сыгравшее немалую роль в идентификации изотопов новых элементов, производится с помощью весьма сложных анализаторов импульсов α -частиц, создание которых является несомненным достижением импульсной радиотехники.

Примененный в исследованиях тяжелых ядер анализатор (рис. 5) имеет 48 экранов электронно-лучевых осциллографиче-

ских трубок, каждая из которых соединена с одним каналом радиосхемы. В зависимости от величины энергии α -частиц различались и величины создаваемых ими ионизационных импульсов. Схема устроена так, что в каждый из 48 каналов могут попадать лишь импульсы определенной величины. Поэтому импульсы от α -частиц различной энергии наблюдались в виде изображения на экранах различных осциллографических трубок. Появление α -частиц нового сорта включало в работу новый канал радиосхемы.

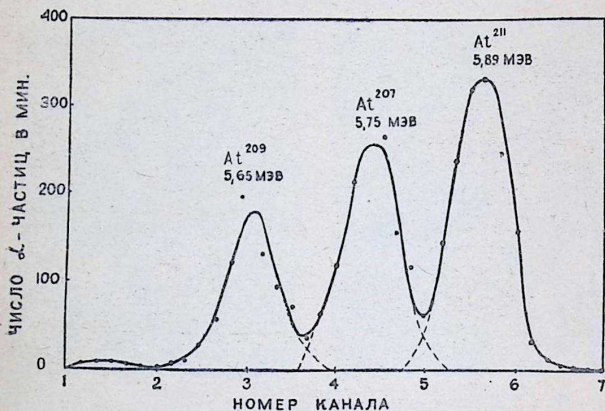


Рис. 6. Спектр α -частиц, испускаемых смесью трех изотопов астатина.

Если при помощи 48-канального анализатора α -импульсов удавалось обнаружить появление изотопов нового элемента, предпринимались попытки химического его выделения.

На рис. 6 изображен спектр α -частиц, испускаемых смесью трех изотопов астатина. Максимумы на кривой, построенной по данным анализатора импульсов, соответствуют трем изотопам: At^{209} , At^{207} и At^{211} .

Малое время жизни астатина сильно затрудняет изучение химических свойств этого элемента. Для отделения астатина от висмута облученный α -частицами висмут нагревают в высоком вакууме до плавления. При этом астатин испаряется и оседает в виде тончайшего активного слоя на стенках охлаждаемой жидким азотом стеклянной трубки. Первые исследования химических свойств астатина проводились с растворами, в которых концентрация астатина была менее 10^{-13} моля в 1 см³, т. е. на один атом астатина приходилось более 500 миллиардов молекул растворителя.

Химические свойства астатина оказались очень интересными и своеобразными. С одной стороны, подобно всем галогенам, он хорошо растворяется в таких органических растворителях, как бензол или четыреххлористый углерод, дает нерастворимую соль AgAt , окисляется подобно йоду до пятивалентного состояния (соль AgAtO_3 , аналогичная AgJO_3). С другой стороны, подобно типичным металлам, астатин осаждается сероводородом даже из сильно кислых растворов и вытесняется в свободном виде цинком из сернокислых растворов, а при электролизе осаждается на катоде.

Такое сочетание металлических и неметаллических свойств астатина очень хорошо характеризует стройную закономерность изменения свойств всех элементов по группам и периодам системы Д. И. Менделеева.

Элемент № 87—франций. Этот последний элемент, ранее отсутствовавший в старых границах периодической системы, заканчивавшейся ураном, является по своему положению аналогом щелочных металлов. Так как он расположен ниже цезия, а металлические свойства в группе нарастают от легких элементов к тяжелым, то элемент № 87 должен являться самым активным металлом.

Впервые элемент № 87 был обнаружен французским ученым Маргаритой Пере в 1939 году в естественном радиоактивном ряду распада актиния. Это был изотоп 87^{223} с периодом полураспада в 21 минуту. Название свое — ф р а н ц и й (Fr) — этот элемент получил в честь родины исследовательницы.

Позднее было отмечено образование в различных ядерных реакциях семи других изотопов франция, но с еще более короткими периодами полураспада. Непродолжительное время жизни изотопов франция существенно затрудняет исследование его химических свойств. С этими свойствами связана вторая трудность исследования франция.

В самом деле, даже для цезия, который в группе щелочных металлов стоит выше франция и поэтому должен быть не столь активным металлом, как франций, количество нерастворимых соединений уже весьма ограничено. Поэтому осаждение франция из раствора вместе с цезием и последующее отделение его от цезия — да еще за очень короткие промежутки времени — явилось весьма нелегкой задачей.

Долгое время отделение франция от других элементов производилось путем его совместной кристаллизации с нерастворимыми солями цезия.

Недавно разработан более совершенный способ выделения франция. Содержащие франций образцы растворяются в насыщенном растворе соляной кислоты, куда добавляется затем несколько капель раствора кремневольфрамной кислоты. При этом франций выпадает в осадок, который отделяется от раствора центрифугированием и после промывки очень концентрированным раствором соляной кислоты растворяется в дистиллированной воде. Затем раствор пропускается через ионообменную колонну. При этом носитель —

кремневофторовая кислота — отмывается водой, а франций адсорбируется в колонне. Последующее пропускание через колонну концентрированной соляной кислоты приводит к выделению чистого раствора FrCl .

Несмотря на малую продолжительность жизни франция, в результате разработки процедуры его выделения, удалось показать, что по растворимости простые и двойные соли франция следуют непосредственно за солями цезия. Это находится в полном соответствии с местом франция в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

ЗАУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Кроме заполнения «белых пятен» в периодической системе Менделеева, работы последних лет привели еще к расширению ее границ в сторону заурановых элементов. Все заурановые элементы являются радиоактивными, причем периоды их полураспада значительно меньше возраста нашей планеты. Именно поэтому они не были обнаружены в природе.

Выше говорилось о существовании трех рядов естественного радиоактивного распада, включающих изотопы с массовыми числами $A=4n$, $4n+2$ и $4n+3$. У этих трех «древ» радиоактивного распада сохранились лишь ветви, начинающиеся изотопами с большим периодом полураспада. Все ветви изотопов с малым периодом полураспада, образно выражаясь, «высохли» и «отвалились» еще в незапамятные времена. Кроме того, полностью «высохло» и погребено четвертое «дерево» радиоактивного распада, включающее изотопы с массовыми числами $A=4n+1$.

В результате синтеза заурановых элементов и ряда короткопериодных изотопов ядер элементов от ртути ($\text{№ } 80$) до урана ($\text{№ } 92$) удалось искусственно восстановить «высохшие» ветви рядов распада урана, актиния и тория, а также четвертое «высохшее дерево» распада ($A=4n+1$). Этот ряд условно можно назвать рядом распада элемента $\text{№ } 93$ (нептуния), поскольку самым долгоживущим в нем является изотоп нептуний 237 с периодом полураспада около 2 миллионов лет.

В настоящее время число искусственно воспроизведенных изотопов тяжелых ядер и их превращений значительно превышает число изотопов и превращений естественных рядов радиоактивного распада.

Исследование заурановых элементов представляет несомненный интерес и с химической точки зрения, ибо до недавнего времени не было ясности в строении неоконченного седьмого периода, в состав которого входят новые элементы.

Элемент $\text{№ } 93$ — нептуний. Еще до 1939 года, когда в ряде стран исследовалось превращение урана под действием медленных нейтронов, было отмечено образование элементов, не схожих по своим химическим свойствам ни с торием, ни с протактинием, ни с другими близкими к урану по периодической системе эле-

ментами. Ученые, исследовавшие превращение урана, предположили, что эти элементы являются заурановыми элементами. В начале 1939 года было доказано, что этот вывод является ошибочным. Оказалось, что под действием нейтронов уран делится с образованием осколков — в основном ядер, расположенных в середине периодической системы. Именно эти осколки и были вначале приняты за новые элементы. Однако, наряду с делением, при захвате ураном медленных нейтронов действительно наблюдается одна реакция образования нового элемента. Изотоп урана U^{238} , захватывая нейтроны, переходит в β^- -активный изотоп

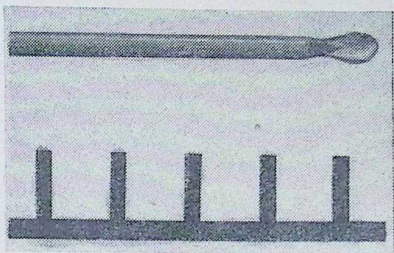


Рис. 7. На дне капиллярной трубки находится первая проба чистой окиси нептуния — 10 микрограммов; для сравнения внизу рисунка изображена миллиметровая шкала в соответствующем масштабе.

U^{239} с периодом полураспада 23 минуты. В результате β^- -распада образуется изотоп элемента № 93, открытого в США в 1940 году Э. Макмилланом и Ф. Абельсоном и названного н е п т у н и е м (Np) по имени планеты Нептун, расположенной в солнечной системе за Ураном ($U^{239} \xrightarrow{\beta^-} Np^{239}$). Этот изотоп нептуния имеет период полураспада 2,3 дня. На рис. 7 приведена фотография первой пробы чистой окиси нептуния (10 микрограммов, т. е. одна сотысячная грамма), находящейся на дне капиллярной трубки. Для масштаба на том же рисунке изображена миллиметровая шкала.

В настоящее время известно 12 изотопов нептуния, из них в наибольших количествах при работе ядерных реакторов получается изотоп Np^{237} , обладающий самым большим среди изотопов нептуния периодом полураспада — примерно 2 миллиона лет.

По своим химическим свойствам нептуний оказался довольно близким к урану, подобно которому он обладает переменной валентностью (3, 4, 5 и 6), но в четырехвалентном состоянии нептуний более химически устойчив, чем уран, и в этом отношении

приближается к торию. Это свойство нептуния было использовано для отделения его от урана.

В кислой среде шестивалентный нептунный образует ион нептунил NpO_2^{++} , подобно тому как уран образует уранил UO_2^{++} , а плутоний — плутонил PuO_2^{++} . Восстановление смеси этих трех ионов сернистой кислотой приводит к образованию четырехвалентных нептуния и плутония, тогда как уран остается в шестивалентном состоянии и в этом виде может быть осажден с помощью ацетата натрия в виде $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Оставшийся в растворе четырехвалентный нептунный может быть окислен с помощью KBrO_3 обратно до шестивалентного состояния, причем плутоний остается четырехвалентным. Затем ацетатом натрия может быть осажден натрий-нептуниацетат $\text{NaNpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

Другой способ разделения основан на осаждении четырехвалентных Np и Pu с помощью плавиковой кислоты в виде солей NpF_4 и PuF_4 . При этом шестивалентный уран остается в растворе. После растворения осадка нагреванием с крепкой серной кислотой и обратного окисления нептуния до шестивалентного состояния повторным действием HF осаждается плутоний, тогда как нептунный остается в растворе.

К числу наиболее изученных соединений четырехвалентного нептуния относятся двуокись нептуния NpO_2 и гидроокись нептуния $\text{Np}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Двуокись — коричневый кристаллический порошок — получается при прокаливании солей или гидроокиси. Прокаленная двуокись нептуния в кислотах не растворяется, отмечено лишь ее растворение в крепкой серной кислоте в присутствии KBrO_3 .

Гидроокись нептуния получается при осаждении солей четырехвалентного нептуния аммиаком и представляет собой студенистую зеленовато-серую массу. Гидроокись легко растворима в кислотах, что используется для получения различных солей нептуния.

При восстановлении двуокиси нептуния в токе водорода образуется закись нептуния NpO . Из числа соединений нептуния с фтором известны NpF_6 , NpF_5 , NpF_4 и NpF_3 . Последнее образуется восстановлением NpF_4 водородом в присутствии HF. С хлором и бромом соединения образует лишь трех- и четырехвалентный нептунный, а с иодом — только трехвалентный.

Растворы солей четырехвалентного нептуния обычно желтовато-зеленого цвета, растворы солей трехвалентного Np — розовые, а пятивалентного — голубые. Соединения трехвалентного нептуния окисляются на воздухе, а для растворов пятивалентного Np характерны такие реакции, при которых нептунный как бы сам себя окисляет и восстанавливает, причем вместо пятивалентного образуются четырех- и шестивалентный.

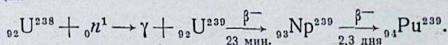
Поскольку реакции такого типа приводят к изменению пропорции между концентрациями различных валентных состояний в растворе, их называют реакциями диспропорционирования.

При восстановлении трехфтористого нептуния парами бария при 1200°C был выделен металлический нептунный — серебристый металл, мало окисляемый на воздухе, с плотностью $19,5 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления 640°C .

Элемент № 94 — плутоний. При β^- -распаде различных изотопов нептуния образуется элемент № 94, впервые выделенный американским ученым Г. Сиборгом с сотрудниками в 1941 году и названный плутонием (Pu) по имени планеты Плутон, расположенной в солнечной системе за Нептуном. Первым из выделенных изотопов плутония был Pu^{238} — α -активный изотоп с периодом полураспада около 90 лет. Этот изотоп получается при бомбардировке ускоренными в циклотроне дейтронами ядер урана

в результате реакции ${}_{92}\text{U}^{238} + {}_1\text{H}^2 \rightarrow 2{}_0\text{n}^1 + {}_{93}\text{Np}^{239}$ и последующего β^- -распада нептуния.

Наиболее подробно был исследован другой α -активный изотоп — Pu^{239} , обладающий гораздо большим периодом полураспада — 24 тысячи лет. Этот изотоп является пока единственным из новых элементов, нашедшим практическое применение: наряду с U^{235} он служит основным материалом при производстве атомных бомб. Сходство Pu^{239} с U^{235} проявляется в высокой вероятности деления этого изотопа медленными нейтронами, причем при делении и в этом случае испускаются вторичные нейтроны, способные вызвать ядерную реакцию. Изотоп Pu^{239} является основным продуктом работы ядерных реакторов, где он получается в результате захвата ядрами U^{238} медленных нейтронов и двух последующих β^- -распадов:



Изотоп Pu^{239} обнаружен также в природе в некоторых урановых рудах в виде ничтожных примесей: атом плутония приходится примерно на 140 миллиардов атомов урана.

Присутствие в природных рудах плутония, период полураспада которого в сотни тысяч раз меньше возраста Земли, объясняется исключительно тем, что он систематически образуется из урана, находящегося в тех же рудах, и находится, таким образом, в равновесии с долгопериодным изотопом U^{238} . Образование плутония в природных рудах происходит таким же образом, как в ядерных реакторах (в результате захвата ядрами U^{238} нейтронов). В этот природный реактор нейтроны доставляются тремя источниками — космическим излучением, реакцией спонтанного деления ядер урана и реакциями между α -частицами, испускаемыми ураном, и легкими ядрами, входящими в состав руд.

Сейчас известно 13 изотопов плутония с массовыми числами от 232 до 244. Наиболее устойчивым из них является Pu^{244} с периодом полураспада 10 миллионов лет. Как и у всех заурановых элементов, основная масса изотопов плутония α -активна, более легкие изотопы испытывают электронный захват, наиболее тяжелые претерпевают β^- -распад.

В самом деле, наиболее легкие изотопы отличаются, очевидно, недостатком нейтронов, а наиболее тяжелые — их избытком. Поэтому для легких изотопов характерен электронный захват с переходом протонов в нейтроны, а для тяжелых изотопов — β^- -распад, при котором нейтроны переходят в протоны.

Химические свойства плутония изучены, пожалуй, лучше, чем свойства многих «старых» элементов. Первые исследования были выполнены с микрограммами плутония с помощью описанной выше специальной микрометодики.

Плутоний, подобно урану и нептуну, обладает переменной валентностью (от 2 до 6), причем наиболее устойчиво четырех-

валентное состояние; двухвалентное состояние в растворах не существует.

Методика отделения плутония с помощью осаждения плавиковой кислотой уже упоминалась (при описании способа отделения нептуния). Разделение трех близких по свойствам элементов — урана, нептуния и плутония основывается всецело на различной относительной устойчивости их четырех- и шестивалентных соединений.

К числу наиболее изученных соединений четырехвалентного плутония относится двуокись PuO_2 и гидроокись $\text{Pu}(\text{OH})_4$. Двуокись — коричнево-желтоватый кристаллический порошок — получается при прокаливании солей четырехвалентного плутония, например, светлорозового сульфата $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$ или нитрата $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$.

Гидроокись плутония — бледнозеленая студенистая масса — образуется при добавлении избытка аммиака к растворам солей четырехвалентного плутония. При растворении гидроокиси в кислотах образуются различные растворимые соли плутония, например, сульфат, нитрат, хлорид и другие.

Из труднорастворимых солей четырехвалентного плутония можно отметить подат $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$, выпадающий в виде светложелтого рыхлого осадка.

Важным нерастворимым соединением четырехвалентного плутония является фторид PuF_4 , в виде которого плутоний осаждают обычно из раствора, используя редкоземельные элементы в качестве инертных носителей.

Восстановителями, переводящими в водных растворах четырехвалентный плутоний в трехвалентный, могут служить сернистая кислота, сернистокислый гидроксилламин $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, желтая кровяная соль $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и другие.

В шестивалентном состоянии плутоний образует в кислой и нейтральной средах двухвалентный катион плутония PuO_2^{2+} . Известно большое количество растворимых в воде солей плутонила. Однако растворы этих солей неустойчивы, ибо плутоний может переходить в четырех- и даже трехвалентное состояние. Причиной таких химических превращений являются физические свойства плутония. Под действием α -частиц, испускаемых плутонием, происходит разложение воды с образованием водорода, кислорода и перекиси водорода. В результате может иметь место восстановление шестивалентного плутония водородом, а также взаимодействие шестивалентного плутония с перекисью водорода с образованием перекисных соединений четырехвалентного плутония.

Для кислых растворов соединений плутония разной валентности характерным является протекание реакций диспропорционирования.

В крепких растворах соляной кислоты диспропорционирование $\text{Pu}(\text{IV})^1$ идет с образованием $\text{Pu}(\text{III})$ и $\text{Pu}(\text{VI})$, причем реакция $3\text{Pu}(\text{IV}) \rightleftharpoons 2\text{Pu}(\text{III}) + \text{Pu}(\text{VI})$ тем сильнее смещена вправо (в сторону диспропорционирования), чем выше температура и чем меньше концентрация соляной кислоты.

В разбавленных растворах сильно возрастает концентрация пентавалентного плутония и появляются две другие реакции диспропорционирования, а именно: $\text{Pu}(\text{V}) + \text{Pu}(\text{IV}) \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{VI}) + \text{Pu}(\text{III})$ и $2\text{Pu}(\text{V}) \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{VI}) + \text{Pu}(\text{IV})$.

Изучению реакций диспропорционирования благоприятствует тот факт, что растворы различных валентных состояний плутония окрашены в разные цвета: трехвалентные соединения дают синие растворы, четырехвалентные — розовые, пентавалентные — бесцветные и шестивалентные — оранжевые. Поэтому концентрации разных валентных состояний в растворах могут определяться спектрофотометрическим способом.

При восстановлении парами бария при температуре 1200°C четырехфтористого плутония PuF_4 был получен металлический плутоний, схожий по внешнему виду с ураном.

¹ Цифра в скобках указывает валентность плутония.

Свойства металлического плутония весьма интересны. Он может находиться, в зависимости от температуры, в пяти различных модификациях, сильно различающихся по плотности (от 15,4 до 19 г/см³). Одна из этих модификаций обладает очень своеобразным свойством — она сжимается при нагревании. Все пять модификаций металлического плутония обладают весьма высоким сопротивлением электрическому току. Плавится плутоний при 640° С.

Элемент № 95 — америций был получен Г. Сиборгом в 1944 году при бомбардировке урана α -частицами в результате β -распада первичного продукта — изотопа Рц²⁴¹. Этот элемент был назван а м е р и ц и е м (Am).

На рис. 8 дана фотография первой выделенной пробы раствора америция, с которой производились все химические процедуры, при помощи описанной микрометодики.

В настоящее время известно 9 изотопов америция, причем наиболее долгоживущим — с периодом полураспада около 9 тысяч лет — является недавно синтезированный Am²⁴³.

Наиболее интересным физическим свойством америция, а именно изотопа Am²⁴² и его изомера, является весьма высокая эффективность деления под действием тепловых нейтронов, в несколько раз превышающая эффективность такого деления ядер U²³⁵ и Рц²³⁹.

Химически наиболее устойчивым является трехвалентное состояние америция. В этом состоянии америций очень схож с группой редкоземельных элементов, близких по своим свойствам друг к другу и похожих на лантан, за которым они и следуют в периодической системе. Эти элементы получили название лантанидов (или лантаноидов). Лантаниды используются как инертные носители при выделении америция. При ионообменном разделении лантанидов и америция последний вымывается из колонны лимоннокислыми солями рядом с прометием.

Свое название америций получил именно по аналогии с соответствующим ему лантанидом — европием (элемент № 63).

Кроме трехвалентного, отмечены двух-, четырех-, пяти- и шестивалентные состояния америция. Получить высшие валентности америция гораздо труднее, чем соответствующие состояния нептуния или плутония; соединения америция высших валентностей весьма неустойчивы.

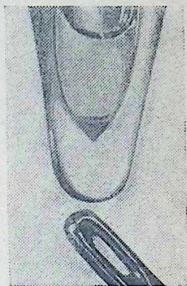


Рис. 8. Первая проба раствора америция (для масштаба внизу показано ушко швейной иглы).

Пятивалентный америций образуется при окислении гипохлоритом натрия NaOCl раствора соединений трехвалентного америция в присутствии Na_2CO_3 . При таком окислении выпадает бледный осадок, легко вновь растворяющийся даже при действии мягких восстановителей.

Воздействием сильных окислителей, например $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, на кислые растворы трехвалентного америция удалось получить соль шестивалентного америция $\text{NaAmO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, нерастворимую в воде, коричнево-красного цвета. По своим свойствам эта соль весьма схожа с соответствующими солями урана, нептуния и плутония.

Действием паров бария на AmF_3 при $1150\text{--}1350^\circ\text{C}$ удалось выделить металлический америций, плотность которого гораздо меньше плотности U , Np , Pu и равна $11,7\text{ г/см}^3$.

Элемент № 96 — кюри. Почти одновременно с америцием, в качестве продукта β^- -распада Am^{242} Г. Сиборгом с сотрудниками был получен и элемент № 96, который был назван к ю р и е м (Cm) в честь основателей науки о радиоактивности Марии и Пьера Кюри.

Сейчас известно 8 изотопов кюрия с массовыми числами 238—245. Последний изотоп имеет период полураспада 11 500 лет и является наиболее устойчивым.

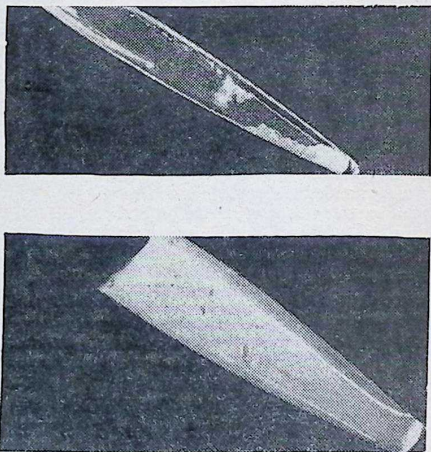


Рис. 9. *Сверху* — препарат гидроокиси кюрия на дне микропробирки после центрифугирования; *снизу* — раствор кюрия, сфотографированный в свете его собственного излучения (увеличено в несколько десятков раз).

Кюрий в отличие от предшествующих ему элементов, обладающих переменной валентностью, и подобно своему аналогу в редкоземельной группе — гадолинию, характеризуется единственным и весьма устойчивым трехвалентным состоянием.



Рис. 10. Герметичная камера для работы с препаратами высокой активности.

Отделение кюрия вместе с америцием от плутония производится осаждением фторида CmF_3 с носителем LaF_3 в присутствии окислителя, например, азотной кислоты, переводящей плутоний в шестивалентное состояние. Разделение кюрия и америция может быть выполнено переводом америция в шестивалентное состояние с помощью сильных окислителей. Кюрий остается при этом трехвалентным.

Исследования свойств кюрия в водных растворах сильно затруднено из-за сильного α -излучения кюрия, которое может приводить к разложению воды и выделению H_2 , O_2 и H_2O_2 . О силе излучения препаратов кюрия можно судить по рис. 9, на котором воспроизведена фотография пробирки с раствором кюрия, сделанная в темноте, т. е. в условиях освещения препарата его собственным излучением.

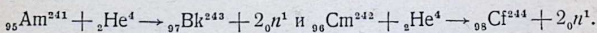
Работа с сильно действующими α -активными препаратами может быть опасной для здоровья исследователя. Поэтому изучение химических свойств кюрия и других высокоактивных препаратов проводится в герметически закрытой прозрачной пластмассовой камере, типа изображенной на рис. 10. В стенки камеры вмонтированы резиновые перчатки, надевая которые химики

могут выполнять всевозможные процедуры с радиоактивными препаратами.

Металлический кюрий, как и другие заурановые элементы, получается восстановлением фторида SmF_3 парами бария при 1275°C . Металл обладает серебристым цветом, его плотность равна 7 г/см^3 .

Элементы № 97 и № 98 — берклий и калифорний. В 1950 году в печати появились сообщения об искусственном получении Г. Сиборгом элементов № 97 и № 98, названных по имени города и штата, где они были синтезированы, берклием (Bk) и калифорнием (Cf).

Первоначально эти элементы были получены при бомбардировке Am^{241} и Sm^{242} α -частицами с энергией 35 мэв в результате реакций:



В настоящее время известно 6 изотопов берклия с массовыми числами 243—250 (из них β^- -активный изотоп Bk^{249} с периодом полураспада около года является самым устойчивым) и 9 изотопов калифорния с массовыми числами 244—253 (наиболее устойчив α -активный Cf^{249} , период полураспада которого близок к 500 годам).

Химическое выделение новых элементов явилось триумфом хроматографического метода М. С. Цвета. Отделение берклия и калифорния от америция и кюрия производилось катионным обменом с последующим вымыванием лимоннокислым аммонием. При этом общее количество калифорния не превышало 10 тысяч атомов. Это составляло несколько миллиардных долей от миллиардной доли грамма! Тем не менее, удалось отделить калифорний и изучить его основные химические свойства.

Остановимся в связи с этим несколько подробнее на хроматографическом разделении лантанидов и элементов, следующих в периодической системе за актинием и называемых поэтому, по аналогии с лантанидами (лантаноидами), — актинидами (актиноидами). Обычно сначала проводят отделение от актинидов всех лантанидов (используемых в качестве инертных носителей, а также образующихся при получении актинидов в ядерных реакторах в виде осколков деления), а затем разделение актинидов. Для отделения актинидов от лантанидов колонну с катионитом, после адсорбции ионов редких земель и заурановых элементов, промывают соляной или кремнефтористоводородной кислотой H_2SiF_6 . В первом случае отмываются актиниды, а в колонне остаются лантаниды, во втором случае — наоборот. Если отмываются актиниды, то их окисляют от XCl_3 до $\text{X}(\text{ClO}_4)_3$ и затем вновь производят адсорбцию на катионите. Затем с очень малой скоростью (примерно 1 см^3 растворителя в час) производят отмывание актинидов лимоннокислыми солями. На рис. 11 изображены кривые хроматографического разделения лантанидов и актинидов, которые показывают, что последовательность вымывания находится в точном соответствии с расположением элементов в периодической системе Менделеева (от более тяжелых к более легким). Это также демонстрирует близкое сходство лантанидов и актинидов.

Ионообменное исследование химических свойств берклия и калифорния показало, что берклий может находиться в трех- и

четырёхвалентном состоянии, калифорний же только в трехвалентном состоянии.

Недавно появились сообщения об ускорении в циклотроне ионов относительно тяжелых ядер — углерода, азота, кислорода. Это открыло дополнительные перспективы для получения зауранных элементов. В самом деле, заряд ядра углерода $Z=6$, и если

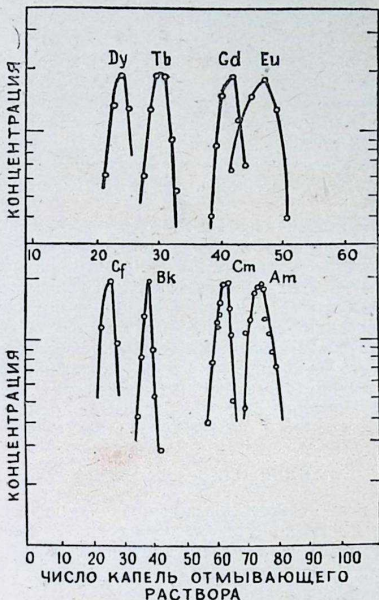
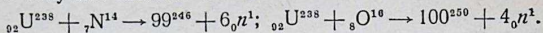


Рис. 11. Кривые хроматографического разделения лантанидов и актинилов.

сообщить этому ядру энергию, достаточную для преодоления электрического потенциального барьера бомбардируемых тяжелых ядер, то можно, например, получить калифорний ($Z=98$), бомбардируя ядрами углерода уран ($Z=92$), вместо того, чтобы бомбардировать ядрами гелия ($Z=2$) такую относительно трудно доступную мишень, как кюрий ($Z=96$).

Элементы № 99 и № 100. В 1954 году были опубликованы работы нескольких лабораторий в США и Швеции, в которых сообщалось,

что при бомбардировке ионами азота и кислорода ядер урана удалось получить изотопы элементов № 99 и № 100:



Широкое применение нашел и другой путь получения изотопов этих элементов — длительное облучение медленными нейтронами в ядерных реакторах плутония. При таком облучении в результате многих последовательных актов поглощения медленных нейтронов изотоп Pu^{239} превращается в β^- -активные изотопы Pu^{241} и Pu^{243} , при распаде которых образуются изотопы следующего за плутонием в периодической системе америция — Am^{241} и Am^{243} . Эти изотопы, захватив нейтроны, превращаются в β^- -активные изотопы Am^{242} и Am^{244} , дающие при распаде кюриум. Так, в итоге многих актов поглощения нейтронов и β^- -распада образуются изотопы с гораздо большими атомными номерами и массовыми числами, чем исходные; например, из Pu^{239} образуются изотопы 99^{254} и 100^{255} .

Первые сообщения об открытии элементов № 99 и № 100 появились совсем недавно — в январе 1954 года, однако сейчас уже известно 5 изотопов элемента № 99 и 3 изотопа элемента № 100, установлены виды их радиоактивности и периоды полураспада.

С помощью хроматографического метода получены также некоторые сведения об их химических свойствах. Например, установлено, что оба эти элемента осаждаются вместе с LaF_3 или $\text{La}(\text{OH})_3$ и что в концентрированных солянокислых растворах элемент 99 взаимодействует с ионообменными смолами подобно кюриуму. При хроматографическом разделении элемент 99 вымывается перед калифорнием, а элемент 100 предшествует элементу 99.

ГДЕ ПРЕДЕЛ ЧИСЛА ЭЛЕМЕНТОВ?

С получением искусственных заурановых элементов №№ 93—100 число известных человеку химических элементов седьмого периода системы Д. И. Менделеева увеличилось до четырнадцати. В результате стало возможным решение вопроса о том, как построен седьмой период.

Как известно, в четвертом и пятом периодах системы Менделеева содержится по 18 элементов, в шестом же периоде находится 32 элемента. В четвертом и пятом периодах за скандием (№ 21) и иттрием (№ 39) — элементами побочной подгруппы третьей группы — следуют элементы побочной подгруппы четвертой группы — титан (№ 22) и цирконий (№ 40); в шестом периоде между аналогом иттрия — лантаном (№ 57) и аналогом циркония — гафнием (№ 72) стоят еще четырнадцать схожих с лантаном редкоземельных элементов.

Еще до открытия заурановых элементов большинство ученых склонялось к выводу, что в седьмом периоде, как и в шестом, должно быть 32 элемента. Следовательно, и в седьмом периоде должно

быть семейство из 14 элементов, схожих друг с другом по химическим свойствам. Однако заранее нельзя было утверждать, что эти четырнадцать элементов будут следовать за аналогом лантана — актинием, т. е. будут располагаться, как и в шестом периоде, в третьей группе периодической системы. Расчеты разных авторов приводили к выводу, что семейство из 14 схожих элементов должно начаться в седьмом периоде где-то от № 90 (торий) до № 96 (кюрий). Исследования свойств тория, протактиния и урана, обладающих переменными валентностями, говорило скорее в пользу того, что эти элементы есть аналоги гафния, тантала и вольфрама и что если семейство из 14 схожих элементов и существует в седьмом периоде, то оно начинается дальше урана.

Однако изучение свойств элементов №№ 93—100 показало, что такой вывод неправилен. По мере перехода от урана к заурановым элементам устойчивость высших валентностей не возрастает, а падает: наиболее устойчивым становится трехвалентное состояние. Кюрий, берклий, калифорний, элементы № 99 и № 100 оказываются полными аналогами соответствующих элементов — гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия. Кристаллографические исследования показали тесную близость кристаллических структур окислов и многих солей элементов от тория до америция. Весьма схожими оказались спектры поглощения водных растворов соединений элементов, следующих за лантаном и за актинием, а также магнитные свойства ионов этих элементов.

Совокупность большого числа данных, подробное изложение которых выходит за рамки данной лекции, привела к выводу, что семейство элементов, аналогичных редкоземельным, начинается в седьмом периоде системы Менделеева с тория (элемента, следующего за актинием), подобно тому как в шестом периоде такое семейство начинается с церия, следующего за лантаном.

Таким образом, была подтверждена полная аналогия в построении седьмого и шестого периодов периодической системы. Торий, протактиний, уран и заурановые элементы получили название актинидов (или актиноидов), подобно тому как редкоземельные элементы называются лантанидами (или лантаноидами).

Некоторое преобладание среди первых актинидов высших валентностей, отличающее их от первых лантанидов, является закономерным следствием периодических изменений свойств элементов при переходе в пределах данной группы системы от более легких к более тяжелым элементам. Такое изменение свойств было отмечено еще Д. И. Менделеевым и может быть объяснено тем, что при большем числе электронных оболочек в атоме электроны наружных оболочек более удалены от ядра, связаны с ядром слабее и легче могут принимать участие в образовании связей с другими атомами в химических соединениях.

Поскольку седьмой и шестой периоды аналогичны, то седьмой период должен заканчиваться инертным газом — элементом № 118, а семейство актинидов — элементом № 103.

Возникает вопрос — какова граница периодической системы, сколько еще элементов может быть искусственно получено. Очевидно, что предел синтеза элементов будет достигнут тогда, когда периоды полураспада искусственных элементов станут столь малыми, что они будут распадаться в неизмеримо короткие сроки — сразу после их приготовления.

Как показывает изучение свойств самых тяжелых ядер, наблюдается четыре механизма их распада: испускание α -частиц (α -распад), испускание β^- -частиц (β^- -распад), захват электронов K -оболочки (K -захват) и самопроизвольное (спонтанное) деление. Какой же из этих процессов является главной причиной, ограничивающей число элементов?

Ясно, что такой причиной не может быть β^- -распад, ибо он приводит к увеличению атомного номера элемента, т. е. к сдвигу вправо по периодической системе.

Теоретические расчеты, связанные с K -захватом, приводят к выводу, что этот процесс не препятствует образованию ядер с весьма большими атомными номерами и лишь при $Z \approx 137$ он должен привести к немедленному захвату электрона ядром и сдвигу влево по периодической системе.

Для того чтобы установить, какой из двух других видов распада — спонтанное деление или α -распад — накладывает более жесткие ограничения на возможное число устойчивых элементов, надо рассмотреть совокупность экспериментальных сведений о распаде тяжелых ядер и попытаться экстраполировать имеющиеся закономерности, т. е. продолжить их в сторону более тяжелых, пока еще не открытых элементов. При этом такая экстраполяция, пока она не нашла теоретического обоснования и является чисто эмпирической, не может, конечно, считаться достаточно надежной.

Явление самопроизвольного (спонтанного) деления тяжелых ядер было, как известно, теоретически предсказано в 1939 году советским ученым Я. И. Френкелем. В том же году нашими учеными Г. Н. Флеровым и К. А. Петряком это явление было открыто на примере U^{238} .

В последнее время накоплен весьма большой экспериментальный материал о спонтанном делении заурановых элементов. Обнаружено, в частности, что более склонны к спонтанному делению четно-четные ядра, т. е. ядра с четным числом протонов и нейтронов. Экстраполяция для таких ядер зависимости периода полураспада от их атомного номера Z дает основания предположить, что четно-четные ядра элементов с $Z \geq 108$ будут испытывать спонтанное деление меньше, чем через одну миллионную долю секунды после их образования. С другой стороны, грубая экстраполяция имеющихся данных об α -распаде тяжелых ядер приводит к предположению, что и этот процесс при $Z \geq 106-108$ будет происходить быстрее, чем за миллионную долю секунды.

Из всех исследованных до сих пор изотопов заурановых элементов, испытывающих и α -распад и спонтанное деление, пе-

риод полураспада по механизму α -распада оказывается гораздо меньше, чем период полураспада путем спонтанного деления. Однако по мере перехода к более тяжелым элементам времена распада путем деления убывают гораздо быстрее, чем времена α -распада. Так, для U^{238} скорость α -распада в 1,8 миллиона раз выше скорости спонтанного деления, тогда как α -распад Cf^{252} происходит лишь в 30 раз быстрее, чем деление этого ядра.

Поэтому пока можно лишь с уверенностью утверждать, что предел числа элементов, которые удастся синтезировать в будущем, будет определяться α -распадом или спонтанным делением, но нельзя еще предсказать, какой именно из этих процессов сыграет главную роль в резком сокращении продолжительности жизни более тяжелых элементов.

* * *

Более 80 лет прошло со дня открытия Д. И. Менделеевым одного из основных законов природы — периодического закона. Эти десятилетия ознаменовались крупнейшими открытиями в области химии и особенно физики, необычайно расширявшими наши знания о строении вещества.

Ближайшие годы принесут, безусловно, новые и интересные научные результаты в получении еще не известных пока элементов и изучении их физических и химических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

Н. П. Агафшин.— Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Строение атома. Учпедгиз. 1951.

Большая Советская Энциклопедия. Изд. 2-е. Статьи: «Атом», «Атомное ядро», «Атомная энергия», «Изотопы».

С. Е. Бреслер.— Радиоактивные элементы. Гостехтеоретиздат. 1952.

В. И. Гольданский. Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева. Изд. АН СССР. 1953.

М. И. Корсунский.— Атомное ядро. Гостехтеоретиздат. 1952.

Э. Поллард и В. Дэвидсон.— Прикладная ядерная физика. Гостехтеоретиздат. 1947.

С. З. Рогинский.— Периодическая система элементов Д. И. Менделеева в свете последних исследований. Изд. «Знание». 1952.

И. П. Селинов.— Атомные ядра и ядерные превращения, т. 1. Таблицы по физике атомного ядра. Гостехтеоретиздат. 1951.

Э. В. Шпольский.— Атомная физика, т. 1—2. Гостехтеоретиздат. 1951.

☆ К ЧИТАТЕЛЯМ ☆

Издательство «Знание» Всесоюзного общества по распространению политических и научных знаний просит присылать отзывы об этой брошюре по адресу: Москва, Новая площадь, д. 3/4.



Автор

Виталий Иосифович Гольдманский.

Редактор С. Е. Кипнис

Техн. редактор П. Г. Ислентьева.

А01435. Подп. к печ. 10/III 1955 г. Тираж 67000 экз. Изд. № 355.
Бумага 60×92¹/₁₆—1,25 бум. л.=2,5 п. л. Учетно-изд. 2,08 л. Заказ № 106.

Министерство культуры СССР. Главное управление полиграфической промышленности. Первая Образцовая типография имени А. А. Жданова. Москва, Ж-54, Валовая, 28.



Продаются КНИГИ

БЕРКМАН С. и др. — Катализ в неорганической и органической химии. Книги I и II. Перевод с английского и ред. Г. М. Цигуро. Гостоптехиздат. 1949. Ч. I, 750 стр., 44 руб.; ч. II, 620 стр., 36 руб.

ВОСКРЕСЕНСКИЙ П. И. — Техника лабораторных работ. Госхимиздат. 1947. 312 стр., 12 руб.

МЕНДЕЛЕЕВ Д. И. — Основы химии. Изд. 13-е. Том I и II. Госхимиздат. 1947. 620 стр., 40 руб.

СЛОВАРЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. *Том I.* Строение, физические и химические свойства важнейших органических соединений и их производных. Изд-во иностранной литературы. 1949. 1072 стр., 50 руб.

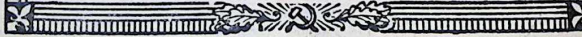
СЛОВАРЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. *Том II.* Строение, физические и химические свойства важнейших органических соединений и их производных. Изд-во иностранной литературы. 1949. 892 стр., 50 руб.

СЛОВАРЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. *Том III.* Строение, физические и химические свойства важнейших органических соединений и их производных. Изд-во иностранной литературы. 1949. 978 стр., 50 руб.

КОЛЕСНИКОВ А. Л. — Закон Менделеева. Изд. 3-е, переработанное. Серия „Научно-популярная библиотека“. Гостехиздат. 1954. 40 стр., 60 коп.

Перечисленные книги можно приобрести в магазинах книготоргов. При отсутствии книг в местных книжных магазинах заказ направляйте „Книга — почтой“ по адресу: Москва, А-171, 1-й Новоподмосковный переулок, дом № 4, магазин № 93 Москниготорга.

ГЛАВКНИГОТОРГ



**ГОСУДАРСТВЕННЫЕ ЗАЙМЫ
СПОСОБСТВУЮТ ВЫПОЛНЕНИЮ ПЯТОГО
ПЯТИЛЕТНЕГО ПЛАНА РАЗВИТИЯ СССР**

**П Р И О Б Р Е Т А Й Т Е
О Б Л И Г А Ц И И**

ГОСУДАРСТВЕННОГО

3% внутреннего займа!

**ЕЖЕГОДНО ПО ЗАЙМУ ПРОИЗВОДИТСЯ
ШЕСТЬ ОСНОВНЫХ ТИРАЖЕЙ
И ОДИН ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ТИРАЖ
ВЫИГРЫШЕЙ.**

Основные тиражи выигрышей состоятся 30 января, 30 марта, 30 мая, 30 июля, 30 сентября и 30 ноября, дополнительный тираж — 30 сентября каждого года.

Выигрыши, выпавшие в основных тиражах, выплачиваются по облигациям независимо от срока их приобретения. Выигрыши, выпавшие в дополнительных тиражах, выплачиваются по облигациям, приобретенным не менее чем за девять месяцев до срока дополнительного тиража.

**ВЫИГРЫШИ ПО ЗАЙМУ УСТАНОВЛЕНЫ
В РАЗМЕРЕ:**

**100 000, 50 000, 25 000, 10 000, 5 000, 1 000
и 400 рублей.**

**ОБЛИГАЦИИ ЗАЙМА ПРОДАЮТСЯ
И СВОБОДНО ПОКУПАЮТСЯ
СБЕРЕГАТЕЛЬНЫМИ КАССАМИ**