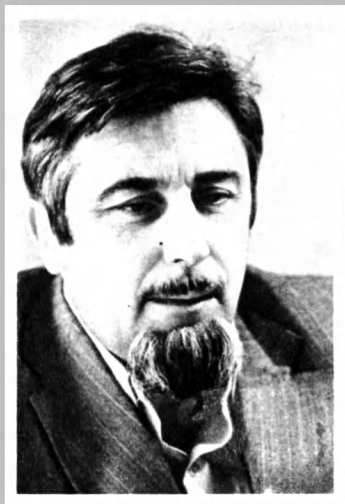


Д.Н.Трифонов

Ш*ученые*у
ДЭ
КОЛЬНИК

Цена ИСТИНЫ





ДМИТРИЙ НИКОЛАЕВИЧ ТРИФОНОВ—советский химик, занимается историей этой науки, доктор химических наук.

Д. Н. Трифонов родился в 1932 г. Закончил химический факультет Московского университета. В Институте истории естествознания и техники Академии наук СССР руководит проблемной группой.

Основные научные труды Д. Н. Трифонова посвящены теории и истории периодической системы элементов. Им написано несколько книг. Некоторые из них изданы за рубежом.

В течение многих лет Д. Н. Трифонов занимается популяризацией науки. Он автор 10 научно-популярных книг и нескольких десятков статей.

Д. Н. Трифонов

Библиотечка
Детской
энциклопедии



Редакционная
коллегия:
И. В. Петрянов
(главный редактор)
И. Л. Кнунянц

Цена истины

Рассказ
о редкоземельных
элементах



Москва
«Педагогика», 1977

Артоболевский И. И.
Банников А. Г.
Благой Д. Д.
Брусничкина Р. Д.
Буцкус П. Ф.
Ворожейкин И. Е.
Воронцов-Вельями-
нов Б. А.
Генкель П. А.
Герасимов С. А.
Гончаров А. Д.
Горшков Г. П.
Данилов А. И.
Джибладзе Г. Н.
Долинина Н. Г.
Дубинин Н. П.
Иванович К. А.
Измайлов А. Э.
Кабалевский Д. Б.

Кедров Б. М.
Ким М. П.
Кузин Н. П.
Кузовников А. М.
Леонтьев А. Н.
Лурия А. Р.
Михалков С. В.
Нечкина М. В.
Панахин Ф. Г.
Петрянов И. В.
Разумный В. А.
Соловьев А. И.
Тимофеев Л. И.
Тихвинский С. Л.
Тяжельников Е. М.
Хачатуров Т. С.
Цаголов Н. А.
Царев М. И.
Чепелев В. И.

Трифонов Д. Н.

Т67 Цена истины. (Рассказ о редкоземельных эле-
ментах). М., «Педагогика», 1977.

128 с. с ил. (Библиотечка Детской энциклопедии «Уче-
ные — школьнику»).

В книге рассказывается об удивительном семействе химических элемен-
тов, которые получили в истории химии название «редкоземельные».

Долгие годы десятки ученых разных стран бились над решением
сложных вопросов. Сколько редкоземельных элементов существует на
Земле? В чем причина их беспрецедентного химического сходства? Каким
образом их можно разместить в периодической системе Д. И. Менделеева?

«Истиной, утонувшей в море ошибок», называли проблему редкозе-
мельных элементов. Чтобы извлечь эту истину, химикам и физикам при-
шлось затратить много сил. Лишь 50 с небольшим лет тому назад иссле-
дователям удалось наконец разгадать многолетнюю загадку редких
земель

Т 60700—033 40—77
005(01)—77

540

В этой книге речь пойдет об одном удивительном семействе элементов.

«Удивительный» — довольно излюбленный эпитет у популяризаторов науки. Но в нашем случае трудно подобрать более подходящий. Потому что все удивительно у полутора десятков химических элементов, о которых предстоит рассказ, — и история их открытия, и свойства, и области их практического применения.

Взгляните на периодическую систему Д. И. Менделеева. Внизу, под таблицей, целая строка, состоящая из 14 элементов: от церия до лютеция. Добавьте сюда еще лантан, иттрий и скандий, которые расположились в одной, третьей группе системы. В итоге получается уже целых 17 элементов — и они-то образуют удивительное семейство.

Семнадцать? Но ведь несколькими строками выше мы упомянули лишь о полутора десятках его членов. Что же это — небрежность?

Ни в коей мере. До сих пор нет единой точки зрения на то, сколько элементов следует причислять к редкоземельному семейству. Об этом разговор впереди.

Но у нас появилось наконец-то название «редкоземельное». Да, все элементы, входящие в семейство, именуются редкоземельными. В этом довольно приятном на слух эпитете две существенные ошибки.

Прежде всего выясним, откуда произошло название.

В ту далекую пору, когда химия только начинала становиться наукой, в небольшом арсенале ее понятий существовало слово «земли». Так химики обозначали вещества, которые проявляли свойства щелочей: при нагревании не плавилась и не изменяли внешнего вида, почти не растворялись в воде и при взаимодействии с кислотами не выделяли пузырьков газа. Все «земли»

считались самостоятельными химическими элементами.

С современной точки зрения очевидно, что в действительности «земли» представляли собой окислы некоторых металлов — ныне широкоизвестных и распространенных: магния, кальция и бария.

Все так называемые редкоземельные элементы первоначально были обнаружены и выделены в виде окислов. Ранние исследования показали, что эти окислы проявляют характерные особенности «земель». То есть они тоже оказались «земельными» элементами. Но поскольку содержавшие их минералы встречались редко, то понятно, почему добавили эпитет «редкий».

И появилось название «редкие земли», которое существует до сих пор. Химия сохранила некоторые анахронизмы.

А ведь 17 наших элементов, как свидетельствуют современная геология и геохимия, отнюдь не редки. В целом их доля больше, чем таких, казалось бы, привычных металлов, как свинец, серебро, ртуть. Число известных ныне редкоземельных минералов перевалило за 250.

Стало быть, они не редкие, эти интересующие нас элементы.

Изучение их свойств показало, что они существенно отличаются от классических «земельных» элементов. Значит, их окислы не назовешь землями.

Таким образом, термин «редкоземельные» оказывается данью истории. И то, что его употребляют сейчас, это не более как традиция. Иногда лучше сохранить старое, привычное название — даже если оно утратило свое значение, — чем выдумывать новое. Впрочем, за названиями для удивительного семейства, как мы увидим далее, дело не станет...

Итак, внесем теперь ясность в ту терминологию, которой мы будем пользоваться при дальнейшем изложении.

Редкие земли — это окислы иттрия, скандия, лантана и 14 следующих за ним элементов.

Соответствующие этим окислам металлы, элементы в свободном виде, — редкоземельные элементы.

Во всяком случае эти устаревшие понятия мы будем применять, рассказывая об истории открытия элементов удивительного семейства.

Она настолько сложна и занимательна, настолько изобилует неожиданностями, что ничего подобного не сыщется в истории всех остальных известных химических элементов.

Даже само, казалось бы, очевидное понятие «открытие нового химического элемента» в случае редких земель становится совершенно не очевидным. И даты открытия некоторых редкоземельных элементов, упоминающиеся во всех справочниках и энциклопедиях мира, вообще говоря, не всегда соответствуют действительности.

Есть, далее, среди редкоземельных элементов представитель, судьба которого столь необычна, что он заслужил отдельную главу в этой книжке. Теперь его называют прометием.

Редкоземельные элементы составляют около $\frac{1}{10}$ всех встречающихся на Земле элементов. Но не будет большим преувеличением сказать, что они доставили исследователям столько же хлопот, сколько остальные $\frac{9}{10}$. Труд десятков и сотен ученых, изучавших редкие земли, был тяжелым и неблагодарным, он требовал бесконечного терпения и не сулил эффектных успехов. Прежде всего потому, что по своим химическим свойствам редкоземельные элементы чрезвычайно похожи. Разделить их смесь (а в природе они встречаются все вместе) на составляющие даже в наше время высочайшей экспериментальной техники — нелегкая задача. Что же говорить о химиках прошлых поколений с их кустарными лабораториями и примитивной экспериментальной аппаратурой!

Видный французский химик Жорж Урбэн однажды очень образно сказал об истории редких земель: «Это было море ошибок, и истина в нем тонула!»

Но когда удалось извлечь истину, когда удалось изучить все капризы редкоземельных металлов, то оказалось, что им поистине нет цены. Почти вся современная техника во многом обязана своими успехами редким землям.

После этого небольшого, но, право, необходимого предисловия приступим к делу.

Тернистый путь открытий

У каждой научной проблемы есть свое начало. Иногда оно очевидно, и его точная датировка не представляет труда. Так, например, мы знаем, что периодический закон был открыт Дмитрием Ивановичем Менделеевым 1 марта 1869 г., а явление радиоактивности обнаружено французским физиком Анри Беккерелем 1 марта 1896 г.

А что считать началом истории редких земель? У историков химии на сей счет существуют разные версии. Мы не будем их обсуждать, а возьмем за основу наиболее общепринятую.

Минерал из заброшенного карьера. Автору этих строк неизвестно, существует ли ныне близ шведской столицы Стокгольм населенный пункт с типично скандинавским названием Иттербю.

Однако доподлинно известно, что таковой значился на картах двухсотлетней давности, — по-видимому, маленькая деревушка, не оставившая заметного следа в истории Швеции.

Зато в истории редких земель Иттербю заняла почетное место. Забегая вперед, скажем, что целых



четыре редкоземельных элемента — иттрий, тербий, эрбий и иттербий — названы в ее честь.

...Лейтенант шведской армии Карл Аррениус на досуге увлекался минералогией. Летом 1787 г. с целью пополнить свою коллекцию он забирается в заброшенный карьер, расположенный неподалеку от Иттербю, и, как выяснилось, не зря. Ему удается обнаружить никому не известный минерал, тяжелый и черный, весьма похожий на асфальт или уголь. Аррениус не знает, что входит в состав минерала, лишь предполагает содержание в нем незадолго до того открытого элемента вольфрама. И над названием его долго не ломает голову Аррениус: пусть минерал называется «иттербит», благо найден близ селения Иттербю. Словом, ничего особенного; лишь потомки по достоинству оценят находку Аррениуса. Спустя 130 лет минералог Флинт напишет, что иттербит, быть может, сыграл в истории неорганической химии большую роль, чем какой-либо другой минерал.

Окольными путями образец иттербита попадает семь лет спустя в руки профессора химии и минералогии из финского города Або (ныне Турку) Юхана Гадолина. Опытный экспериментатор выделяет из образца окисел неизвестного элемента, новую «землю». Через некоторое время шведский химик Аксель Экеберг дает ей название «иттриевая» (в честь иттербита, следовательно, Иттербю). Поэтому и считают, что Гадолин открыл первый редкоземельный элемент — иттрий в 1794 г. и справедливо связывают с именем Гадолина начало истории редких земель.

Но, как окажется впоследствии, не новый химический элемент обнаружил профессор из Або, а сложную смесь неизвестных редкоземельных элементов. Значит, приписывать Гадолину открытие определенного элемента иттрия — впадать в ошибку? На наш взгляд, именно так. Здесь перед нами весьма специфический случай в истории открытия химических элементов

вообще. Но сила традиции велика: согласимся, что 1794 год — дата открытия иттрия.

Листаем страницы научных журналов конца XVIII столетия. Исчезает название «иттербит»: Экеберг предлагает назвать минерал гадолинитом (в честь Гадолина). Дальнейшее изучение гадолинита приводит к существенным разночтениям. Кто бы из ученых ни брался за анализ минерала, он обнаруживает в нем разное содержание иттрия. Француз Николя Воклен определяет долю иттрия в 35%, немец Мартин Клапрот — в 60%. А ведь методы анализа одинаковы!

Возникает мысль, что в гадолините содержится еще «нечто» неизвестное, с трудом отделяющееся от иттриевой «земли». Отсюда и расхождения в результатах.

Чтобы решить проблему, желательно выяснить, не содержится ли иттрий в каких-либо других минералах.

Не так-то много минералов было известно в ту пору ученым. Один из них, носящий название «тунгстен», оказывается, уже давно смущал аналитиков. Предполагалось, что в нем может содержаться какое-то неизвестное вещество.

Проверить, так ли это, взялся один из величайших химиков всех времен швед Иенс Берцелиус.

Когда ищут одно, а находят другое. Вместе со своим учителем Вильгельмом Хизингером Берцелиус самым тщательным образом проанализировал образец тунгстена. Но при всем желании иттрия они обнаружить не сумели, зато нашли «нечто». Это «нечто» во многом было похоже на иттриевую «землю», но и отличалось от нее. «Нечто» желтело при нагревании и тем самым никак не подпадало под классическое определение «земли».

И вот в 1803 г. химики всего мира с интересом прочли сообщение Берцелиуса и Хизингера, в котором они писали о получении вещества, являющегося «...новым и ранее неизвестным. Оно имеет два вида окислов и про-

изводит два вида солей — окрашенных и неокрашенных... Вещество представляет окись металла, который мы назвали церием в честь астероида Цереры, открытого астрономом Пиацци».

Но повторилась история иттрия: Берцелиус и Хизингер также выделили не индивидуальный элемент, а не менее сложную смесь редких земель. Поэтому дата 1803 г. имеет, строго говоря, ту же действительную ценность, как и 1794 г.

Искали одно — нашли другое. Различие в анализах гадолинита осталось необъясненным. Тем временем Мартин Клапрот в тунгстене, переименованном в церит, независимо от шведских коллег обнаружил церий. Всякие сомнения в существовании земного «тезки» астероида Цереры отпали. Клапрот пытался было бороться за свой приоритет, но при серьезном размышлении решил остаться соавтором открытия.

Идут годы, неторопливые годы первых десятилетий XIX в. Годы, полные блестящих достижений науки, открытий новых элементов, таких, как натрий и калий, йод и бром. На этом фоне меркнет довольно-таки унылая проблема редких земель, и лишь немногие ученые, в первую очередь Берцелиус, упорно продвигаются вперед. Он открывает несколько новых редкоземельных минералов, обнаруживает, что иттрий и церий в них часто присутствуют вместе (и тем самым отчасти решает загадку гадолинита), разрабатывает методы разделения иттрия и церия (они так пригодятся впоследствии!). И, наконец, определяет атомные веса новых элементов, устанавливает формулы окислов: Y_2O_3 и Ce_2O_3 , а кроме того, для высшего окисла церия — Ce_2O_3 . Но здесь он совершает существенную ошибку, которая полвека спустя доставила очень много хлопот Д. И. Менделееву.

Как всегда, у Берцелиуса много учеников, и кое-кто из них проявляет интерес к редким землям, например Карл Мосандер. В 1826 г. он высказывает предположе-

ние, что цериевая «земля» нечиста. В ней, по его мнению, должно содержаться очередное «нечто».

Но пройдет еще 13 лет, прежде чем Мосандер докажет свою правоту.

«Древа» начинают расти. Но Мосандер чуть не опоздал: его привычка молчать, пока убежденность не станет стопроцентной, едва не подвела его.

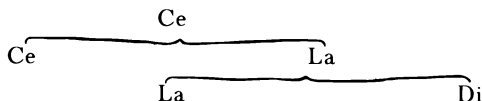
Практикант у Берцелиуса норвежец Аксель Эрдманн обнаружил в начале февраля 1839 г. долгожданное «нечто» — извлек из цериевой «земли» окись неизвестного элемента. Только когда Берцелиус сказал об этом Мосандеру, тот заметил, что уже почти год, как он изучает новую «землю».

По предложению Берцелиуса новорожденный редкоземельный элемент назван лантаном (в переводе с греческого — «скрытый»).

Скрытый, он к тому же и капризный. Как было в свое время с иттрием, лантановые образцы, полученные разными путями, чем-то отличались друг от друга; неуловимо, но отличались. Два года Мосандер упорно работает и доказывает, что окись лантана, в свою очередь, не является чистой. Она загрязнена неизвестной «землей». «Дидим» — называет ее Мосандер (в переводе с греческого — «близнец»). И действительно, неправдоподобно похожи друг на друга лантан и дидим.

Только многократной перекристаллизацией их солей можно разделить эти элементы. Прямо-таки своеобразная цепная реакция открытий: из церия извлечен лантан, из лантана — дидим, и все эти три элемента удивительно похожи друг на друга.

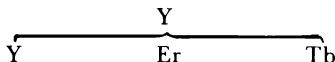
Мосандер мог теперь нарисовать любопытную картину — эдакое «редкоземельное древо»:



Символы церия (Ce) и лантана (La) вы найдете в современной периодической системе. Символа дидима (Di) в ней нет. Примите пока это обстоятельство к сведению.

Но ведь есть еще и иттрий. Теперь он попадает в поле зрения Мосандера, и в 1843 г. упорный исследователь расщепляет иттрий, неприступный еще со времен Воклена и Клапрота, на три компонента: собственно иттрий, эрбий (Er) и тербий (Tb). В именах двух последних элементов снова зазвучало название деревушки Иттербю.

Вот как выглядело второе (иттриевое) «редкоземельное дерево»:



Но ни Мосандер, ни кто другой не мог поручиться, что все шесть известных редкоземельных элементов не являются смесью.

Однако в течение почти 40 лет химики не могли это доказать. Слишком походят друг на друга редкие земли. Чрезвычайно сложно отделять их одну от другой. И нет сколь-либо надежных методов контроля за процессами их разделения.

Химикам предстояло сначала детально изучить свойства этих редких земель и разработать новые аналитические методы.

Менделеев и редкие земли. 1 марта 1869 г. Дмитрий Иванович Менделеев разослал многим русским и иностранным ученым небольшую таблицу, озаглавленную «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве» (рис. на с. 13).

Это был только прообраз будущей периодической системы. У Менделеева еще не сложилось четкого представления о периодах, да и группы сходных элементов



Д.И.Менделеев еще не нашел для "редких земель" подходящих мест: они остались вне системы.

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

			Ti=50	Zr= 90	?=180.
			V=51	Nb= 94	Ta=182.
			Cr=52	Mo= 96	W=186.
			Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,4
			Fe=56	Ru=104,4	Ir=198.
			Ni=Co=59	Pl=106,4	Os=199.
			Cu=63,4	Ag=108	Hg=200.
H=1					
Be= 9,4	Mg= 24	Zn=65,4	Cd=112		
B= 11	Al=27,4	?=68	Ur=116	Au=197?	
C= 12	Si=28	?=70	Sn=118		
N= 14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210?	
O= 16	S=32	Se=79,4	Te=128?		
F= 19	Cl=35,4	Br=80	I=127		
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204.
		Ca=40	Sr=87,4	Ba=137	Pb=207.
		?=45	Ce=92		
		?Er=56	La=94		
		?Yt=60	Di=95		
		?In=75,4	Th=118?		

Д. Менделѣевъ.

пока полностью не были сформированы. Некоторые элементы ученый вынес в нижнюю часть таблицы, на ее «окраину». В том числе и редкие земли — иттрий, церий, лантан, дидим и эрбий. В существовании тербия русский химик сомневался.

Вскоре в своей первой статье, посвященной открытию периодического закона, он написал, что редкоземельные элементы «пока что остаются вне системы». Написал вполне справедливо: о них было известно слишком мало, а то, что было известно, внушало определенные сомнения.

Например, подчиняясь авторитету Берцелиуса, все химики считали редкоземельные элементы двухвалентными и записывали формулы их окислов как MeO , а для церия еще и Me_2O_3 . В этих формулах Me — металл. Но правильно ли это?

Величины атомных весов были такими:

Y	La	Ce	Di	Er
60	94	92	95	56

Но кто мог гарантировать, что они определены точно?

Когда Менделеев приступил к разработке периодической системы, ему ничего не оставалось, как принять к сведению эти данные.

Поразмыслив над свойствами редких земель, он пришел к выводу, что они не являются химическими аналогами магния и кальция. Значит, во второй группе периодической системы, где размещаются двухвалентные элементы, им нет места. Да в этой группе и вообще-то нет свободных мест.

Быть может, решает Менделеев, редкоземельные элементы в действительности трехвалентны и их надо расположить в третьей группе. В ней достаточно пустот. Но выходит, неправ был Берцелиус, и формула редкоземельных окислов запишется как Me_2O_3 . А формула церия, который, по всей вероятности, имеет и валентность, равную четырем, — как CeO_2 . Однако серьезно говорить о размещении редкоземельных элементов в третьей группе можно было лишь при условии, что их атомные веса на самом деле существенно больше.

И Менделеев принял смелое решение: увеличить значения атомных весов этих элементов примерно в полтора раза. Так на основе периодической системы впервые были пересмотрены величины атомных весов — и в этом состояло, пожалуй, первое практическое применение периодического закона.

Вот какими оказались новые значения:

Y	La	Ce	Di	Er
88	138	139	140	175

Теперь иттрий легко размещается в системе в пятом периоде — между стронцием и цирконием:

Sr	Y	Zr
87	88	90

Так же очевидно и место для лантана в шестом периоде — после бария:

Ba	La
137	138

Но уже для церия положение осложняется. По величине своего атомного веса встать в третью группу как аналог лантана он не может. Однако какой-никакой, а выход находится. Поскольку церий может быть четырехвалентным, то допустимо поместить его в четвертую группу под цирконием.

Казалось бы, тогда ситуация значительно упростится. Но кто может поручиться, что атомный вес церия действительно должен быть таким, как предположил Д. И. Менделеев? Ведь пока это лишь смелая догадка, не более. А далее?

Самый тяжелый из редкоземельных элементов — эрбий. Величина его атомного веса такова, что не расположить ли его под лантаном — уже в седьмом периоде? Но это лишь паллиатив, тем более что свойства эрбия почти не изучены.

А вот с дидимом, с ним вообще делать нечего. Ни к третьей, ни к четвертой группе его не припишешь. Разве только допустить, что он может быть пятивалентным? Но это чрезвычайно сомнительно... А может, дидим имеет гораздо больший атомный вес?

Менделеев отчетливо понимал, что редкоземельные элементы доставят много неприятностей его периодической системе. Он перебирал разные возможности их размещения. Посмотрите сами, как он искал выход из положения:

Y	89		
La	139	Ce	140
Er	170	Di	175-180

Это вариант 1871 г., а в 1873 г. дидим и лантан меняются местами:

Y	88		
Di	138	Ce	140 (138?)
Er	178	La	180

Как видно, меняются и величины атомного веса.

Вот, далее, способ размещения, который Менделеев предложил в 1877 г.:

Y	88			
La	138	Ce	139	Di? 142?
Er	175	?		

Сколько вопросительных знаков — они отражали колебания Менделеева, они были мучительны для него, но решения, четкого, снимающего все сомнения, он не видел.

Уже незадолго до смерти, когда многое в проблеме редких земель стало ясным, он с горечью написал, имея в виду их размещение в системе: «... здесь мое личное мнение ни на чем не остановилось, и здесь я вижу величайшую трудность, стоящую перед периодической законностью». Это было в 1906 г.

А 30 лет спустя немецкий химик Вальтер Ноддак, немало внимания уделивший изучению редких земель,

скажет так: «Всякий раз, когда кто-либо предлагает свой вариант периодической системы, то ряд редкоземельных элементов всегда изображается в ней по-новому».

Но то, с чем столкнулась периодическая система в начале 70-х годов прошлого столетия, это все были лишь цветочки.

Куда больше проблем принесли с собой ягодки!

Утешало пока то, что редких земель было все еще не так много — только шесть. Тридцать лет прошло после работ Мосандера, а их число не возрастало.

Но мнимому спокойствию этому пришел конец.

Рог изобилия. Почему же открытия новых редкоземельных элементов заставили себя ждать так долго?

Потому, что было известно слишком мало содержащих редкие земли минералов. Сослужившие столь долгую службу гадолинит и церит являлись весьма редкими, а остальные минералы (числом менее 10) — те вообще представляли лишь музейный интерес.

Событием стало обнаружение нового минерала в США в 1878 г. Он получил название «самарскит», и оно имеет чисто русское происхождение. В середине 60-х годов на Урале был найден неизвестный минерал, получивший свое имя в честь горного инженера В. Е. Самарского. Американский минерал оказался идентичным уральскому.

Потом стало очевидным, что самарскит — это подлинная «фабрика» редкоземельных элементов, но на первых порах она произвела бракованную продукцию. В течение 1878 г. было провозглашено открытие сразу пяти новых редких земель, но все эти открытия основывались на ошибках опыта.

Лишь один «выстрел» попал в цель: швейцарец Шарль Мариньяк доказал, что эрбий, извлеченный из старого доброго гадолинита, содержит примесь. Отделив ее с немалым трудом от эрбия Мариньяк пришел к

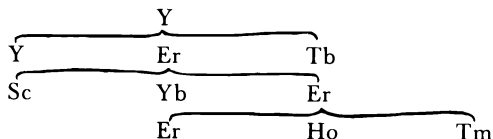
выводу об открытии нового редкоземельного элемента. Это произошло 22 октября 1878 г. И снова в имени редкоземельного элемента — иттербия прозвучало название славной деревушки Иттербю.

Героем следующего, 1879 года стал видный шведский химик Ларс Нильсон. Он сумел расщепить мариньяковский иттербий и открыл скандий. Но скандий оказался не только новой редкой землей — он оказался менделеевским «экабором». Под таким названием Д. И. Менделеев предсказал в 1870 г. существование неизвестного элемента, химического аналога бора, расположенного в четвертом периоде периодической системы, между кальцием и титаном. И это был последний случай, когда вопрос о месте редкоземельного элемента в системе решился однозначно.

«Экабор» стал именоваться скандием (в честь Скандинавии).

Соотечественник Нильсона — не менее известный химик Пер Клеве решил «испытать на прочность» тот эрбий, который оставался после отделения от него иттербия и скандия. Выяснилось, что «чистый» эрбий — это, так сказать, сам-треть: собственно эрбий и два других компонента, два новых редкоземельных элемента — гольмий и тулий. Первый получил имя в честь старинного названия шведской столицы Стокгольм — Гольмия. В названии второго отразился миф о существовании легендарной страны Туле, располагавшейся далеко-далеко на севере. Получить тулий, по мнению Клеве, было так же трудно, как достичь Туле.

Посмотрите теперь, как всего лишь за два года бурно разрослось иттриевое «дерево» редких земель:



Цериевое же «древо» не замедлило преподнести сюрпризы.

Сначала оно попало под опеку французского химика Поля Лекока де Буабодрана (открывшего в 1875 г. галлий — первый из элементов, предсказанных Менделеевым).

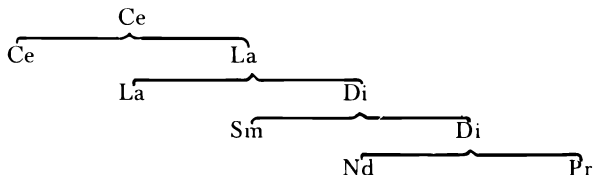
Буабодран исследовал дидим, выделенный из самарскита. И мосандеровский дидим не выдержал испытания временем: 16 июля 1879 г. французский химик объявил об открытии самария. Легко догадаться, откуда происходит название.

Спустя шесть лет на сцену выходит австрийский химик Карл Ауэр фон Вельсбах, который оказал неоценимую услугу исследованию редких земель. Он привлек к ним внимание промышленности. В то время весь мир преимущественно пользовался газовым освещением. Вельсбах в 1884 г. изобрел газонакалильный колпачок, сетка которого пропитывалась специальным составом, содержащим редкие земли. Это значительно продлевало срок годности колпачка и заметно увеличивало яркость освещения.

Подобное изобретение стимулировало поиски новых редкоземельных месторождений; в 1886 г. в Бразилии были найдены ценнейшие месторождения так называемого монацитового песка, в достатке содержавшего редкие земли. Химические лаборатории сумели наконец удовлетворить свои потребности в редкоземельных образцах.

Так вот, упомянутый Ауэр фон Вельсбах стал тем самым человеком, который вычеркнул название дидим и символ Di из списка химических элементов. 18 июня 1885 г. в докладе на заседании Венской академии наук он заявил о расщеплении дидима на празеодим («зеленый близнец», по цвету растворов его солей) и неодим («новый близнец»). Это единственный случай, когда название смеси редких земель не сохранилось в названии одного из компонентов!

Вот как выглядело теперь цериевое «дерево»:



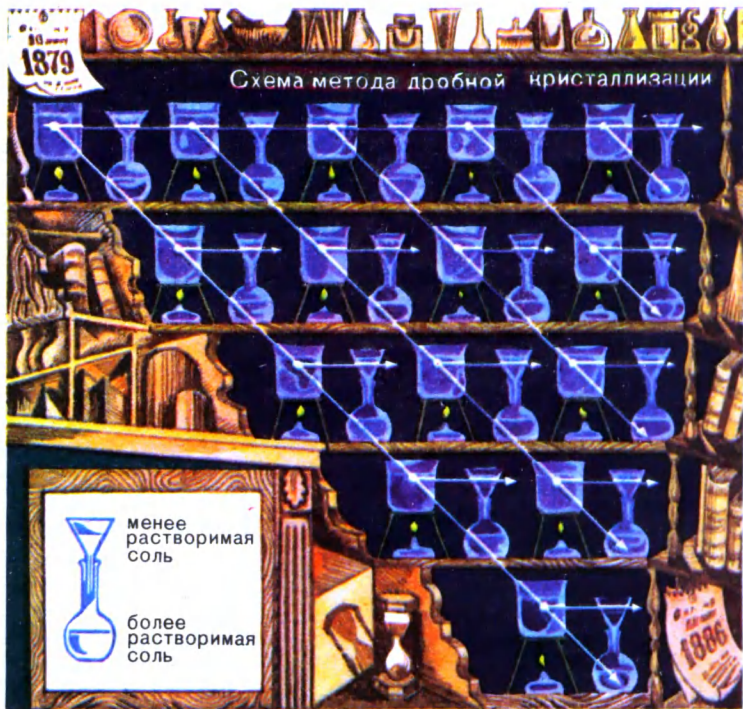
Как видите, в этом «дереве» только церий, расщепленный уже много лет тому назад Карлом Мосандером, не породил никаких новых ветвей. Из него так и не было выделено других редкоземельных элементов.

Через год, в 1886 г., еще два побега дали наши «древа»: в иттриевом Мариньяк отделил от гольмия диспрозий (в переводе с греческого — «труднодоступный»), а в цериевом Лекок де Буабодран обнаружил в самарии гадолиний (в честь Гадолина).

Не случайным было это название — диспрозий. Как «гладко» выглядит история открытия новых редкоземельных элементов, какими стройными представляются их «древа»! В действительности же каждое открытие требовало от исследователей титанического труда, рождалось в сомнениях. И каждое «дерево», словно побегами лиан, было буквально опутано сетью ошибочных, ложных открытий. Такова на поверку оказывалась цена истины.

Почему же дело обстояло так?

Необходимое разъяснение. По мере того как обнаруживались новые редкие земли, ученые все больше убеждались в том, что они сталкиваются с явлением, ранее в химии неизвестным. С удивительным химическим подобием редкоземельных элементов: все они, как правило, были трехвалентны, все вступали в одинаковые химические реакции. И этим объяснялось их совместное присутствие в природе.



Но их свойства близки, однако не совсем идентичны. Определенные различия существуют, и умелое их использование позволяет разделять, казалось бы, неделимое. Например, неодинакова растворимость солей, скажем азотнокислых. Она последовательно уменьшается — от более легких элементов к более тяжелым. Невелика эта разница, но, если умело использовать ее, работа приносит плоды. Такой метод разделения назывался дробной кристаллизацией.

Вот каким путем должен был идти химик. Приготовив раствор редкоземельных нитратов, он упаривал его

и оставлял кристаллизоваться. В первую очередь в осадок выпадали менее растворимые соли, а более растворимые оставались в растворе. Раствор фильтровали, разбавляли, снова упаривали и опять кристаллизовали. Первую порцию кристаллов растворяли, раствор упаривали, отделяли от осадка — и все повторяли в той же последовательности. Схематически метод дробной кристаллизации изображен на рисунке на с. 21.

Были и другие методы, но, пожалуй, достаточно рассказать об одном, чтобы убедиться, насколько трудоемкой и однообразно утомительной выглядела работа по разделению редких земель. Чтобы получить лишь **относительно** (специально подчеркиваем это слово) чистые препараты, требовались многие сотни, а то и тысячи повторных операций. Чтобы получить более или менее чистый тулий, Жоржу Урбэну в свое время потребовалось более 10 000(!) кристаллизаций.

Такова была цена истины.

Но ведь и это еще не все. Нужен был строгий, надежный контроль за ходом процессов разделения. Химия предлагала лишь одну возможность: определение время от времени молекулярных весов получающихся фракций. Если величины молекулярных весов становились более или менее постоянными, то это означало, что разделение практически доведено до конца и выделен «чистый» препарат той или иной редкой земли. Но не зря мы взяли слово «чистый» в кавычки, ибо слишком неудобным и капризным оказался метод определения молекулярных весов.

Более надежный критерий, казалось бы, предоставляла физика.

В 1860 г. видные немецкие ученые Роберт Бунзен и Густав Кирхгоф открыли метод спектрального анализа. Они нашли, что каждый химический элемент, если крупинку его соединения поместить в пламя горелки, обнаруживает характерный, присущий только ему спектр.

Во многих случаях по спектру, по определенному расположению спектральных линий, можно было однозначно судить о присутствии данного химического элемента. Даже неизвестный элемент гелий был с помощью метода спектрального анализа сначала открыт на Солнце.

Но для редких земель спектральный анализ оказался «палкой о двух концах». Оптические спектры редкоземельных элементов, как мы знаем теперь, очень сложны, состоят из большого числа линий. Расшифровать их спектр и теперь непростая задача. Она была не в пример сложнее в конце прошлого столетия, когда не было никакой теории спектроскопии и ученые ничего не знали о строении атома.

Не мудрено, что применительно к редкоземельным элементам спектральный метод породил ошибки. Правда, кое в чем он помог: способствовал открытию гольмия, гадолиния и диспрозия.

Но и причинил множество неприятностей.

«...и истина в нем тонула». Историки химии подсчитали: за 35 лет, с 1878 по 1913 г., в научных журналах сообщалось об открытии по меньшей мере 100 новых редкоземельных элементов. Действительными из них оказались лишь 13. Кроме описанных выше бесспорны были два открытия: европия — в цериевом «древе» и лютеция — в иттриевом. Первое совершил в 1901 г. французский спектроскопист Эжен Демарсе (помогая спектральный анализ!), второе — Жорж Урбэн в 1907 г. Демарсе назвал элемент европием (в честь Европы), и это был первый химический элемент, открытый в XX столетии. Урбэн дал своему элементу имя «лютеций» (в честь старинного названия Парижа — Лютеция).

Впоследствии выяснилось, что лютеций замыкает редкоземельный ряд. Но это, как говорится, уже другая история, и к ней нам еще предстоит вернуться в свое время.

Все прочие открытия были ложными. Вот некоторые страницы этой повести ошибок.

Едва появляются на свет гольмий и диспрозий, как со стороны Ларса Нильсона и его сотрудника Германа Крюсса следует сенсационное заявление: гольмий можно разделить на четыре компонента, а диспрозий — на три. Затем в неодиме и празеодиме эти исследователи обнаруживают, по меньшей мере, восемь составляющих. Хорошо еще, что у удачливых «открывателей» хватает такта никак не называть «новые» редкие земли. Между тем звучные названия во всю разгуливают по научным журналам: австрий и русский, демоний и дамарий, деципий и люций — мы уже не будем приводить имена их авторов. Одного упомянем — некоего Космана, «открывателя» космия и неокосмия. Он сообщил о своих открытиях в качестве первоапрельской шутки — и такое бывало в истории редких земель!

Года не проходит, чтобы несколько «редкоземельных метеоров» не вспыхнуло на химическом небосводе. Часто ошибки обнаруживаются сразу, а иногда... а иногда — попробуйте доказать, что это ошибка! И невольно возникает тревожная мысль: а есть ли, вообще говоря, конец? Существует ли предел числу редкоземельных элементов?

Тревожная, опасная мысль для периодической системы. Вспомним, что Менделеев и так, и эдак пытался разместить в периодической таблице всего лишь пять элементов. А к концу 80-х годов их накопилось уже десятков, которые если в них и не поверить, то принять к сведению стоит. И все они так похожи друг на друга, что размещать их по группам периодической системы — каждый элемент на свое место — и речи быть не может. Предельно осторожен Менделеев. В таблицах, приложенных к последовательным изданиям его «Основ химии», между церием и танталом следуют одни сплошные прочерки.

4	Ар- гонъ. Ar 38	Ка- лий. K 39,15	Каль- ций. Ca 40,1	Скан- дий. Sc 44,1	Титан- тъ. Ti 48,1	Вана- дий. V 51,2	Хромъ. Cr 52,1
5		Медь. Cu 63,6	Цинкъ. Zn 65,4	Гал- лий. Ga 70,0	Гер- маній. Ge 72,5	Мышь- якъ. As 75	Селенъ. Se 79,2
6	Крип- тонъ. Kr 81,8	Руби- дій. Rb 85,5	Строн- цій. Sr 87,6	Ит- трий. Y 89,0	Цир- коній. Zr 90,6	Ню- бий. Nb 94,0	Молиб- денъ. Mo 96,0
7		Сере- бро. Ag 107,93	Кад- мій. Cd 112,4	Ин- дій. In 115,0	Оло- во. Sn 118,0	Сурь- ма. Sb 120,2	Тел- луръ. Te 127
8	Ксе- нонъ. Xe 128	Цез- ій. Cs 132,9	Бар- ій. Ba 137,4	Лан- танъ. La 138,9	Цер- ий. Ce 140,2	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	Иттер- бий. Yb 173	—	Тан- талъ. Ta 183	Вольф- рамъ. W 184
11	—	Золо- то. Au 197,2	Ртуть. Hg 200,0	Талій. Tl 204,1	Свин- ецъ. Pb 206,9	Вис- мутъ. Bi 208,5	—
12	—	—	Радій. Rd 225	—	Торий. Th 232,5	—	Уранъ. U 238,5

Фрагмент периодической системы из 8-го издания "Основ химии" (1906). Менделеев был твердо уверен лишь в существовании Sc, Y, La, Ce и Yb



Сколько всего редкоземельных элементов — никто ответить не может. Пытаются, правда, понять, почему так похожи их свойства. Может, дело в близких величинах атомных весов? Но почему же тогда, скажем, атомные веса неодима и самария отличаются на 6 единиц? Нет, дело, видимо, не в этом!

Новое действующее лицо появляется в нашем рассказе — сэр Уильям Крукс, один из самых крупных и самых оригинальных английских ученых.

Крукс предложил необычную гипотезу о природе редкоземельных элементов. По мнению Крукса, они по

сути своей отличаются от обычных элементов. Они словно бы представляют собой модификации одного или нескольких элементов. Эти разновидности Крукс назвал метазэлементами. Ученый пытался подтвердить свою идею наблюдениями спектров.

Подтвердись точка зрения Крукса — и устрашающее обилие редкоземельных элементов утратило бы свою загадочность. Но спектральный анализ опять «подвел»; другие ученые показали несостоятельность аргументов своего английского коллеги.

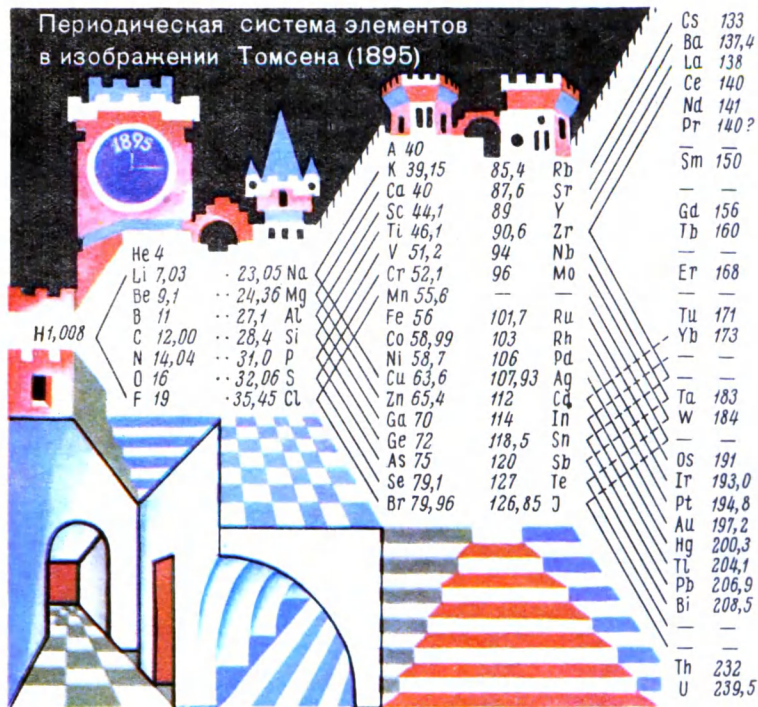
Гипотеза метазэлементов рухнула; но, как часто бывает, даже в самой фантастической идее содержится рациональное зерно. Считая обычные элементы смесью метазэлементов, Крукс допускал у каждого из элементов существование разновидностей атомов. Он даже советовал заменить понятие «элемент» на другое — «элементарная группа». Сопоставьте с этой мыслью современные представления о том, что многие химические элементы представляют собой природную смесь изотопов, и вы убедитесь, сколь удивительные предвосхищения встречаются в истории науки. Ведь явление изотопии было открыто почти 30 лет спустя после пророчества Крукса.

Это мажорное отступление не освобождает нас, однако, от необходимости признать, что в конце прошлого столетия проблема редких земель стала сложнейшей проблемой неорганической химии и весьма большой неприятностью для периодической системы.

Накануне больших событий. И все же постепенно, вылавливая крупницы истины из «моря ошибок», химики зачастую интуитивно приходили к более или менее определенным выводам.

Титанический труд приносил свои плоды. Достоверные открытия редкоземельных элементов подтверждались, ошибочные пополняли список химических курьезов. В больших городах газокалильные ауэровские кол-

Периодическая система элементов в изображении Томсена (1895)



пачки вытеснялись электрическими лампочками, но редкоземельное сырье не составляло теперь особой проблемы. Прошли времена, когда монацитовый песок использовали в качестве балласта океанские фрегаты, возвращавшиеся из Индии. Этот балласт служил ныне науке.

«Благополучные» редкие земли — скандий и иттрий — заняли теперь несколько особое положение: они уверенно разместились в периодической системе. Но являются ли они чистыми, не содержат ли еще каких примесей — этот вопрос, конечно, не имел одно-

значного ответа. Однако так или иначе основное внимание ученых сосредоточилось на интервале между барием и танталом.

Датский химик Юлиус Томсен в 1895 г. предложил собственный вариант графического изображения периодической системы. Он стал прообразом современной лестничной формы таблицы элементов. Обратите внимание на оригинальность и симметричность ее построения (см. с. 27). У нее есть еще одна отличительная черта: число возможных редких земель ограничено. И представлены прочерки, которые должны соответствовать неизвестным, по мнению Томсена, редкоземельным элементам. В 1901 г. прочерк между Sm и Gd займет Eu, в 1907 г. после иттербия расположится лютеций. Прочерки между Tb и Er, Er и Tm соответствуют уже известным диспрозию и гольмию, и неясно, почему Томсен игнорировал эти элементы.

Особенно важно другое: Томсен считал, что между барием и «окончательно не определенным элементом с атомным весом 181» должно быть 15 элементов. Не больше и не меньше!

Это было, так сказать, стопроцентное попадание в цель, хотя доказательств Томсен не мог привести никаких. Разве что сослаться на структуру своей таблицы, которая словно программировала число редкоземельных элементов.

В самом начале XX столетия центральной фигурой в проблеме редких земель оказался, пожалуй, Богуслав Браунер, чешский химик, друг и последователь Д. И. Менделеева.

Браунер уже четверть века изучал редкоземельные элементы. Он уточнил величины атомных весов многих из них и был близок к тому, чтобы расщепить дидим на составляющие. Лишь по неудачному стечению обстоятельств пальму первенства ему пришлось уступить Ауэру фон Вельсбаху. И наконец, чешский ученый убежденно доказывал, что между неодимом и самарием в

Размещение редкоземельных элементов
в периодической системе
по Браунеру (1902)

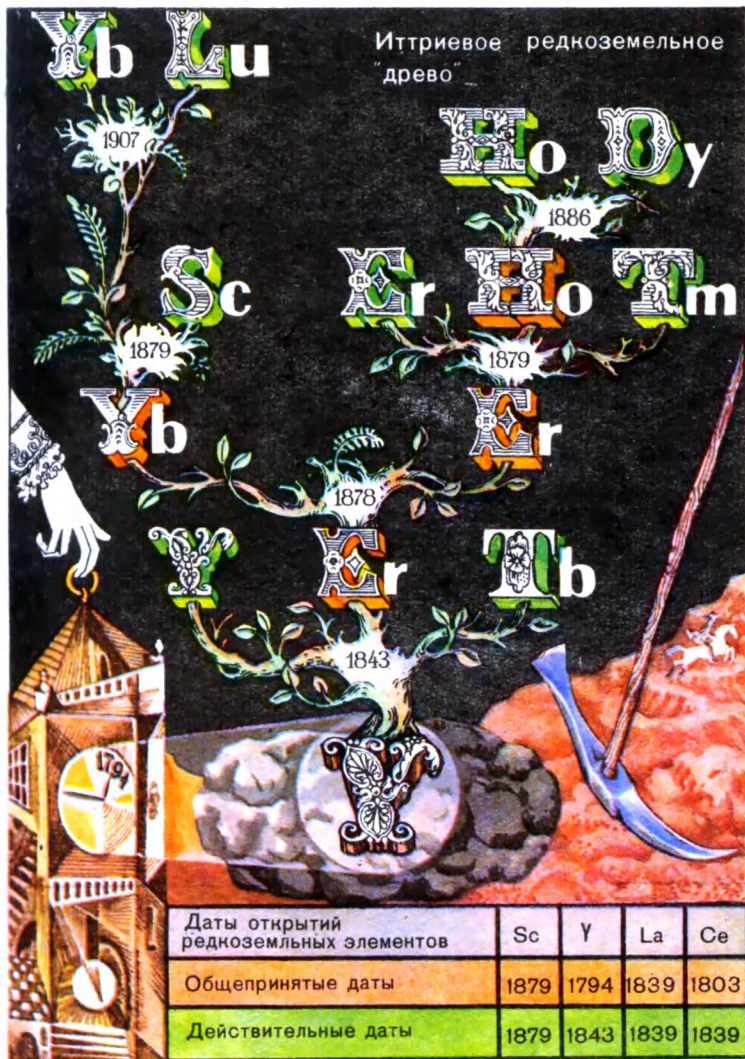
1902

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
7	Ag	Cd	Jn	Sn	Sb	Te	J		Xe
8	Cs 133	Ba 137	La 139	Ce 140 Pr 141 Nd 144 — Sm 148 Eu 151 — Gd 156 Tb 163 Ho 165 Er 166 — Tm 171 Yb 173 ? 180					
9	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	—	—
10	—	Ra	—	Th	—	U	—	—	—

редкоземельном ряду должен находиться неизвестный элемент. Этот вопрос заслужил специальную главу в нашей книге.

Словом, Браунер по праву считался одним из опытейших химиков-«редкоземельщиков». И пожалуй, не удивительно, что именно ему пришла в голову оригинальная мысль о том, как разместить редкоземельные элементы в периодической системе.

Об этом он впервые рассказал на Съезде русских естествоиспытателей и врачей в Петербурге 21 декабря 1901 г.



EuSm

Цериевое
редкоземельное
"дерево"



Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1885	1885	1879	1907	1886	1843	1886	1876	1843	1879	1878	1907
1885	1885	1901	1901	1886	1843	1886	1886	1879	1879	1907	1907

Вот в чем состоит суть браунеровской идеи.

«Подобно тому как в солнечной системе целая группа астероидов занимает полосу на месте пути, по которому по аналогии должна бы двигаться одна планета, так точно целая группа элементов редких земель... могла бы занять в системе одно место, на котором в другом случае стоит один элемент». Браунер назвал группу редкоземельных элементов интерпериодической и рассматривал ее как продолжение четвертой группы.

Выражаясь «по-современному», мы сказали бы, что Браунер фактически предложил помещать редкоземельные элементы в клетку церия. Этот прием устранял необходимость искать для каждого редкоземельного элемента свое место в таблице и хорошо отражал их удивительное химическое сходство (см. рис. на с. 29).

К идее Браунера его современники отнеслись сдержанно. Менделеев лишь осторожно заметил, что она «заслуживает большого внимания». Подобный холодок, вероятно, несколько обескуражил Браунера, и на некоторое время он даже отказался от своего в принципе верного предположения.

В 1913 г. браунеровскую мысль подхватил немецкий химик Рихард Мейер. С существенным дополнением: он предложил разместить все редкоземельные элементы в третьей группе, а их совокупность от лантана до лютеция расположить в клетке лантана. То есть именно так, как это делается в современных вариантах таблиц элементов.

Все, что было в возможностях химии, она сделала, пытаясь решить проблему редких земель.

Химики ориентировочно определили общее число редкоземельных элементов и предложили удобный и непротиворечивый способ их размещения в периодической системе. Истина уже была где-то рядом, ее контуры проглядывали, но все это было достижением опыта, практики. Теория пока отставала. Чтобы до конца разгадать загадку редких земель, нужно было объяс-

нить те законы, которые управляют построением периодической системы, понять саму причину периодичности.

Последнее слово предстояло произнести физике.

В заключение этой главы посмотрите, какой окончательный вид приняли редкоземельные «древа» к 1913 г. (см. с. 30—31). Около символов элементов внизу представлены даты открытий, причем на желтом фоне даны те, которые признаны официальными, а на зеленом фоне — те, которые являются действительными. Иногда они совпадают, а иногда сильно отличаются по времени.

Рождение истины

Если считать за начало истории редких земель дату находки лейтенанта Карла Аррениуса или же год выделения Гадолином иттриевой «земли», то начало это в общем-то выглядит случайным, более или менее удачным стечением обстоятельств. Иначе говоря, их история могла начаться и 20 годами раньше, и 20 годами позже, ведь в те времена, как потом справедливо заметил Менделеев, открытие нового элемента было делом случая.

В начале XX в. понятия «редкие земли» и «случай» уже не находились в столь же тесных отношениях, как некогда. Но даже самые изощренные специалисты-химики, самые искусные «редкоземельщики» не взяли бы на себя смелости утверждать, что в ряду между церием и танталом не прибавится больше ни одного нового элемента. Видный английский ученый Джордж Спенсер издал в 1911 г. солидную монографию «Элементы редких земель». В ней он серьезно утверждал, что эрбий, диспрозий, гольмий, тулий и церий ожидают предстоящего расщепления.

Но случилось так — и это было обусловлено всем ходом науки, — что в судьбу периодического закона

властно вмешалась физика, и она-то сумела окончательно извлечь истину из «моря ошибок».

Закон Мозли. Он прожил недолгую жизнь — английский физик Генри Мозли, в самом расцвете сил он погиб от случайной пули на одном из фронтов первой мировой войны.

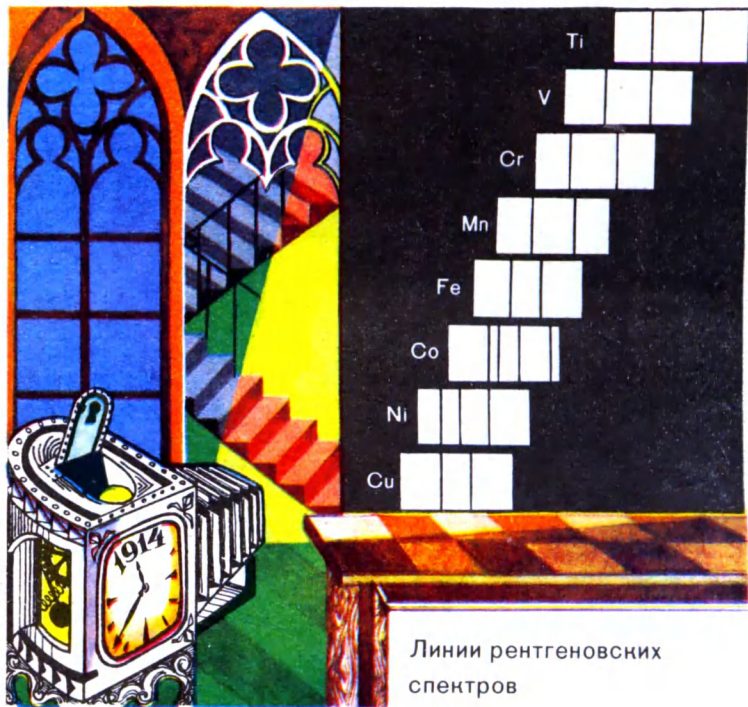
Но за какие-то пять-шесть лет своей научной деятельности он сумел сделать для науки очень много.

Он подвел физическую основу под закон Менделеева — и не путем умозрительных рассуждений, а с помощью строгого эксперимента.

В 1913 г. голландец Антониус Ван-ден-Брук высказал любопытную гипотезу: заряд ядра атома любого химического элемента численно равен величине его порядкового номера в периодической системе. Если бы эту гипотезу удалось доказать, то многие задачи периодической системы нашли бы свое решение.

Такое доказательство и дал Мозли. Он измерял длины волн рентгеновского излучения, испускаемого различными химическими элементами. Переходя от одного элемента к следующему в периодической системе, он установил закономерное изменение их рентгеновских спектров. Длина волны в каждом случае изменялась на одну и ту же величину. Это очень наглядно видно на рисунке, схематически изображающем расположение линий в рентгеновских спектрах элементов от титана до меди (см. с. 35). Следовательно, показал Мозли, длины волн находятся в зависимости от некоторой монотонно, на единицу изменяющейся величины. Последняя же является не чем иным, как порядковым номером элемента в менделеевской периодической системе.

Итак, что же сделал Мозли? Он указал, что в границах периодической системы между водородом и ураном должно быть 92 химических элемента — не более и не менее.



Он четко выявил те клетки периодической системы, в которых должны были располагаться еще не открытые элементы с порядковыми номерами 43, 61, 72, 75, 85, 87 и 91.

Он подтвердил установленную к тому времени химиками последовательность расположения редкоземельных элементов, начиная с лантана (№ 57) и кончая...

Здесь мы не случайно поставили многоточие, ибо ни Мозли, ни кто-либо другой не мог определенно сказать, какой порядковый номер будет у последнего редкоземельного элемента — 71 или 72. Семьдесят первый

уже был известен под названием «лютеций». Семьдесят второй еще не удалось открыть. По своим свойствам он мог замыкать редкоземельный ряд, а мог быть и аналогом циркония, т. е. нередкоземельным.

Итак, сколько же их в конце концов редких земель — 15 или 16 (в обоих случаях мы учитываем «пробел», отвечающий элементу с порядковым номером 61)?

Это была очередная загадка в их истории!

Маленькое, но важное отступление. Сейчас героями повествования снова станут уже знакомые нам Урбэн и Ауэр фон Вельсбах. Несколько страницами ранее мы обмолвились, что в 1907 г. Урбэну удалось разделить иттербий на два компонента, за одним из которых он оставил прежнее название — иттербий, а другому дал имя «лютеций».

Но одновременно с Урбэном к тому же самому выводу пришел и Ауэр фон Вельсбах. «Новорожденным» редким землям он присвоил звучные названия — «альдебараний» и «кассиопей» (в честь хорошо известных астрономам созвездий). Правда, название «альдебараний» скоро уступило место иттербию, а кассиопей Вельсбах использовал для борьбы за приоритет открытия нового редкоземельного элемента. Случилось так, что австрийский ученый лишь ненадолго опоздал, по сравнению с французским коллегой, с опубликованием своего открытия.

Лютеций или кассиопей? В конце концов для существования дела название не так важно: важен сам факт открытия нового редкоземельного элемента. Хотя большинство ученых признали приоритет Урбэна, в немецкой литературе название и символ *Sr* сохранялись довольно долгое время.

(Отметим в скобках, что у европейских химиков мог появиться сильный заокеанский конкурент. Прежде чем вести о лютеции и кассиопее достигли берегов

Америки, химику Чарльзу Джемсу из Нью-Хэмпширского университета в США удалось получить большое количество окиси будущего 71-го элемента. Была ли то редкостная скромность или какие другие обстоятельства, но Джемс даже и не пытался вступить в приоритетный спор, тем самым не дав Новому Свету редкой возможности подарить миру новый химический элемент: ведь до тех пор практически все элементы были открыты в Европе.)

Открытый удачей и признанием, Урбэн еще раз захотел попытать счастья. Проведя тщательную перекристаллизацию солей лютеция, он пришел к выводу о существовании еще одного редкоземельного элемента, с большим, чем у лютеция, атомным весом. Урбэн назвал его кельтием.

Когда Мозли неопровержимо доказал, что между лютецием и танталом существует пробел, то последовала немедленная реакция Урбэна: кельтий есть не что иное, как элемент № 72, и именно он оказывается последним представителем редкоземельного семейства элементов.

Урбэн продолжал упорно придерживаться этой точки зрения, хотя сам Мозли экспериментально показал сомнительность самого существования кельтия.

А в самом начале 1923 г. ученый мир облетело сенсационное сообщение: венгерский радиохимик Дьердь Хевеши и датский спектроскопист Дирк Костер обнаружили в норвежской циркониевой руде присутствие химического элемента № 72. Его свойства были очень похожи на свойства циркония, и, значит, он не мог принадлежать к редким землям.

Но вот что особенно интересно: Хевеши и Костер еще до эксперимента были убеждены, что 72-й элемент есть химический аналог циркония. Их убежденность основывалась на научной теории — теории строения атомов химических элементов, основы которой развил великий датский физик Нильс Бор.



Элемент, обнаруженный учеными, получил название «гафний» (в честь старинного названия Копенгагена). Итак, кельтий или гафний?

Этот принципиальный спор означал очень многое. И для окончательного решения вопроса о числе редкоземельных элементов в периодической таблице. И не только для этого.

Как устроен атом? Решить спор в пользу гафния означало: атом этого элемента устроен именно так, как предполагал Бор.

Еще в 1911 г. английский физик Эрнст Резерфорд высказал идею, что атом — это своего рода миниатюрная модель Солнечной системы. В центре — положительно заряженное массивное ядро («Солнце»), вокруг которого по орбитам движутся электроны («планеты»). Поэтому-то резерфордовская модель атома и получила название планетарной или ядерной.

Бор усовершенствовал ее: он предположил, что электроны вращаются не по любым, всевозможным орбитам, а по вполне определенным. При этом, согласно Бору, электронные орбиты могли быть сгруппированы в отдельные оболочки — так называемые электронные оболочки.

Для их обозначения он использовал латинские буквы *K, L, M, N, O, P, Q*. Ближайшей к ядру оказывалась *K*-оболочка, затем *L*-оболочка и т. д.

И еще Бор сделал вывод, что в каждой оболочке должно содержаться конечное число электронов. Если обозначить номер оболочки через n , то максимальные емкости оболочек будут равны его удвоенному квадрату, т. е. $2n^2$.

Посмотрите, какими емкостями обладают электронные оболочки:

	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>
n	1	2	3	4	5	6	7
$2n^2$	2	8	18	32	50	72	98

Наконец Бор высказал такую важную мысль: каждую электронную оболочку, в свою очередь, можно разбить на подоболочки. И каждая подоболочка также должна содержать конечное число электронов. Сколько именно, Бор пока не знал.

Но и эти сведения об устройстве атомов позволили ему поставить на повестку дня вопрос о том, как свойства элементов связаны со строением их атомов. То есть попытаться найти внутреннюю причину периодиче-

ского изменения свойств элементов, разработать теорию периодической системы.

Забегая вперед, напомним, что именно эта теория окончательно извлекла истину из «моря ошибок». Выяснила, почему редкоземельные элементы так близки по своим свойствам, и определила их окончательное количество. Пока же зададимся вопросом:

что же считать самым важным в устройстве менделеевской системы? Быть может, то, что периодическая система отражает периодический закон: свойства химических элементов периодически изменяются по мере возрастания Z ? То, что химически похожие элементы принадлежат к определенным группам?

Например, кислород, сера, селен, теллур, полоний размещаются в шестой группе системы. Но в той же группе в виде параллельной вертикальной колонки расположены еще три элемента: хром, молибден и вольфрам. Они тоже сходны друг с другом. Эти две совокупности элементов оказались в одной группе. Каждая группа периодической системы подразделяется на две подгруппы — главную (a) и побочную (b). В нашем примере кислород и его аналоги составляют a -подгруппу, а хром и его аналоги — b -подгруппу.

И все же это не самое главное для структуры периодической системы.

Тогда допустим, что основа основ — это понятие о периодах. Да, менделеевская система потому и называется периодической, что она состоит из совокупности периодов. В каждом периоде строго определенное количество элементов. Каждый период начинается щелочным металлом и заканчивается инертным газом. Лишь первый период начинается с газообразного неметалла — водорода. Конечно, все это весьма существенно, но, однако, не самое главное.

После работ Мозли стало простым делом рассчитать количество элементов в каждом периоде системы:

Номер периода:	1	2	3	4	5	6	7
----------------	---	---	---	---	---	---	---

Количество элементов:	2	8	8	18	18	32	32
--------------------------	---	---	---	----	----	----	----

Взгляните внимательно на эти числа. Среди них нет ни одного, которое бы уже не встречалось нам в табличке количеств электронов в отдельных электронных оболочках. Но в таком случае напрашивается простой вывод: в атомах элементов на протяжении одного периода целиком заполняется определенная электронная оболочка. Другими словами, выдерживается равенство: число элементов в периоде равно числу электронов в соответствующей оболочке.

Но если это так, то связать построение периодической системы со строением атома не составило бы труда.

Однако в действительности это равенство справедливо только для первого и второго периодов периодической системы. Они содержат соответственно 2 и 8 элементов. Столько же электронов содержит первая и вторая электронные оболочки. Третья включает 18 электронов. Третий же период состоит, как и второй, из 8 элементов.

Жаль, но что поделаешь. Заманчивое равенство: емкость периода = емкости электронной оболочки — выполняется, как сказали бы математики, в очень ограниченных условиях.

И получается, что периодическая система построена по более сложному закону, чем система последовательно расположенных электронных оболочек.

Вот здесь-то мы и можем ответить на поставленный вопрос: самое главное в строении периодической системы — это то, что емкости периодов, начиная со второго, попарно повторяются. Лишь первый период, состоящий из водорода и гелия, выпадает из общей закономерности.

Почему же это так происходит?

Ступеньки вместо плавной линии. А вот почему.

В атомах водорода и гелия заполняется *K*-оболочка, содержащая два электрона. У гелия она заполнена, и потому он инертный газ (благодаря прочности двухэлектронной оболочки). Бор уже понимал, что химические свойства элементов зависят от числа и распределения электронов на внешних оболочках.

Элементом второго периода — от лития до неона (всего 8) — соответствуют 8 электронов в *L*-оболочке. Восьмизлектронная внешняя оболочка (так же как и у гелия двухэлектронная) — устройство прочное. И неон, как и гелий, инертный газ.

Также 8 элементов — от натрия до аргона — составляют третий период. Но в третьей, *M*-оболочке должно быть 18 электронов. Восемь из них появляются в атомах элементов третьего периода; аргон, как легко понять, тоже инертный газ. Но в *M*-оболочке остается еще 10 свободных мест для электронов. В атомах каких элементов эта десятка найдет себе пристанище?

За аргоном в периодической системе следуют калий и кальций. Они типичные щелочной и щелочноземельный металлы. То, что мы видели в предыдущих периодах, втором и третьем — у лития и бериллия, у натрия и магния, свидетельствует: с калия должно начаться заполнение новой, *N*-оболочки. Начинает строиться новый, четвертый период системы.

Всего в нем 18 элементов. Следовательно, в их атомах должны распределяться 10 электронов из *M*-оболочки и 8 электронов из *N*-оболочки.

Таким образом, Бор пришел к важному выводу: начиная с третьей, *M*-оболочки заполнение электронных оболочек в атомах происходит не последовательно, постепенно до полной емкости (т. е. так, как это было у *K*- и *L*-оболочек). Оно происходит ступенчато. Другими словами, построение электронных оболочек временно прерывается, поскольку в атомах появляются электроны, принадлежащие другим оболочкам.

...Но читатель вправе спросить: а причем здесь, собственно, загадка редкоземельных элементов? И где наконец ее разгадка? Подождите немного. Мы уже не раз показывали, сколь дорогую цену приходилось платить за истину...

Лишь когда была создана теория периодической системы, разрешилась проблема редких земель. Чтобы познакомиться с этой теорией, нужно записать строение атомов с помощью своеобразного электронного «языка».

Удивительный язык из четырех букв. Эти буквы в атомной физике носят название квантовых чисел и обозначаются следующим образом: n , l , m_l , m_s .

Составляя определенные «слова», комбинации из этих четырех букв, можно «записать» состояние любого электрона в атоме любого химического элемента. И эти буквы не какие-нибудь таинственные символы. Они имеют вполне реальную основу.

Квантовое число n уже мелькнуло раз перед нашими глазами — в формуле для емкости электронной оболочки ($2n^2$). Следовательно, n равно номеру электронной оболочки, т. е. определяет принадлежность электрона к той или иной электронной оболочке.

Квантовое число n называется главным и принимает значения, равные числам натурального ряда 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7... Последовательные значения n отвечают оболочкам K, L, M, N, O, P, Q.

Число n входит в формулу для определения энергии электрона; поэтому можно сказать, что главное квантовое число характеризует величину энергии электрона в атоме.

Орбитальное (или побочное) квантовое число l своим «присутствием» как бы подчеркивает неравноценность всех электронов, относящихся к данной оболочке.

Каждая оболочка (кроме первой) состоит из определенного числа подоболочек: их столько, чему

равен номер содержащей их оболочки. Если K -оболочка ($n=1$) состоит из одной подоболочки, то L -оболочка ($n=2$) — из двух, M -оболочка ($n=3$) — из трех и т. д.

Каждая подоболочка данной оболочки характеризуется значением орбитального квантового числа. Оно принимает также целочисленные значения, но начиная с нуля, т. е. 0, 1, 2, 3... Таким образом, l не может быть больше или равно n . Значит, при $n=1$ $l=0$. Если $n=2$, то $l=0$ и 1. При $n=3$ $l=0, 1$ и 2 и т. д. То есть l меняется от 0 до $n-1$.

В атомной физике электронные подоболочки по традиции принято обозначать строчными латинскими буквами: $s(l=0)$, $p(l=1)$, $d(l=2)$, $f(l=3)$...

Вот какие подоболочки содержатся в электронных оболочках:

Оболочки:	Подоболочки:
$K(n=1)$	1 $s(l=0)$
$L(n=2)$	2 $s(l=0)$ 2 $p(l=1)$
$M(n=3)$	3 $s(l=0)$ 3 $p(l=1)$ 3 $d(l=2)$
$N(n=4)$	4 $s(l=0)$ 4 $p(l=1)$ 4 $d(l=2)$ 4 $f(l=3)$

и т. д.

Числа около букв (s, p, d, f) есть главные квантовые числа. Например, электроны $4s$ -подоболочки характеризуются, таким образом, квантовым числом $n=4$ и орбитальным $l=0$.

Двух квантовых чисел — главного n и орбитального l — вполне хватает для объяснения строения периодической системы элементов на электронном «языке». Нужно лишь знать, сколько именно электронов вмещают различные электронные подоболочки.

Эти количества определяются с помощью третьего и четвертого квантовых чисел: m_l и m_s — магнитного и спинного.

Квантовое число l описывает тип электронных орбит. Магнитное квантовое число m_l связано с l и

определяет, с одной стороны, направление расположения этих орбит в пространстве, а с другой — их количество, возможное для данного l . А именно при данном l квантовое число m_l принимает $(2l + 1)$ значений: от $-l$ до $+l$, включая нулевое. Например, для $l = 2$ вот какую последовательность m_l мы имеем: $-2, -1, 0, +1, +2$, т. е. всего пять значений.

Число электронов на каждой орбите, отвечающей данному значению m_l , не может быть более двух и определяется спиновым квантовым числом m_s , которое принимает только два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Других значений быть не может, поэтому в атоме на каждой орбите могут вращаться либо два, либо только один электрон.

Итак, каждая электронная подоболочка максимально вмещает $2(2l + 1)$ электронов:

$$\begin{aligned} s\text{-подоболочка } 2(2 \cdot 0 + 1) &= 2 \text{ электрона} \\ p\text{-подоболочка } 2(2 \cdot 1 + 1) &= 6 \text{ электронов} \\ d\text{-подоболочка } 2(2 \cdot 2 + 1) &= 10 \quad » \\ f\text{-подоболочка } 2(2 \cdot 3 + 1) &= 14 \quad » \end{aligned}$$

В атоме нет и не может быть двух одинаковых электронов. Все электроны в атоме должны иметь разный набор значений четырех квантовых чисел: n, l, m_l, m_s . Этот закон известен в науке как принцип Паули (по фамилии швейцарского физика-теоретика). Зная число электронов в данном атоме, равное его порядковому номеру в периодической системе, мы можем «строить» атом, рассчитывать структуру его внешней электронной оболочки.

Наконец-то мы имеем в распоряжении все, чтобы дать «электронную» запись периодической системы и объяснить причины периодического изменения свойств элементов.

Периодический закон электронных оболочек.
Д. И. Менделеев в свое время установил, что в ряду эле-

ментов, расположенных по величинам их атомных весов, периодически повторяются сходные по своим свойствам элементы.

Н. Бор установил подобную закономерность для электронных оболочек: по мере увеличения порядкового номера элемента периодически повторяются сходные типы внешних электронных оболочек атомов. Например, у всех щелочных металлов на внешней оболочке атомов имеется один s -электрон, а у всех благородных газов (кроме гелия) — шесть p -электронов.

Следовательно, химическое сходство элементов есть результат одинакового устройства внешних электронных оболочек их атомов. Следовательно, периодическое изменение свойств элементов есть следствие периодической повторяемости сходных электронных конфигураций атомов.

Следовательно, свойства химических элементов связаны самым непосредственным образом со строением их атомов. Точнее говоря, с числом и расположением электронов на внешней (а часто и на предшествующей ей) электронной оболочке.

Вот те основные положения, которые составили фундамент теории периодической системы элементов.

Записанная на электронном языке периодическая система сразу наполнилась новым, физическим содержанием.

Давайте и мы с вами последовательно воспроизведем эту запись.

Поскольку первый и второй периоды системы элементов соответствуют заполненным K - и L -оболочкам, то «электронная структура» этих периодов изобразится так:

Первый период ($H-He$): $1s^2$.

Второй период ($Li-Ne$): $2s^2 2p^6$.

Так как третий период ($Na-Ar$) аналогичен второму, в «электронной» записи он выглядит следующим образом: $3s^2 3p^6$.

А куда же подевались 10 электронов из 3d-подоболочки? Они появятся в атомах последующих элементов, но не сразу. В четвертом периоде у калия и кальция сначала строится 4s-подоболочка, и лишь у следующего за ними скандия начинается построение 3d-подоболочки (благодаря оставшимся неиспользованными десяти 3d-электронам). Этот процесс завершится у цинка. А от галлия до криптона в атомах конструируется 4p-подоболочка.

Теперь легко изобразить структуру четвертого периода (K—Kr): $4s^23d^{10}4p^6$. И также легко понять, почему этот период состоит из 18 элементов.

Строение пятого периода (Rb—Xe) аналогично строению четвертого, и если вы напишите $5s^24d^{10}5p^6$, то тем самым дадите электронное выражение устройства пятого периода.

Так мы добрались до шестого периода, в котором и располагаются редкоземельные элементы. Электронный «язык» удивительно просто сумел решить многолетнюю проблему: объяснить удивительное подобие их химических свойств. Но чтобы рассказать, как именно, сделаем небольшое отступление.

Великая заслуга Бора состояла не только в том, что он совершенно правильно представил последовательность заполнения электронных оболочек и подоболочек в атомах. Он весьма умело использовал эти представления для объяснения химических свойств элементов.

Почему, например, так химически активны все щелочные металлы? Потому что их атомы содержат на внешней оболочке один-единственный s-электрон. Он легко отщепляется. Потеряв s-электрон, атом щелочного металла становится ионом со структурой атома ближайшего инертного газа. А подобная структура — весьма прочное образование.

Почему во втором и третьем периодах при переходе от элемента к элементу свойства последних заметно изменяются? Например, бор отличается от бериллия,

азот мало чем напоминает углерод. Да все потому, что добавление нового электрона во внешнюю оболочку расширяет валентные возможности атома.

А вот теперь посмотрите: в больших периодах имеется по десяти d -элементов. Все они металлы и по свойствам своим отличаются гораздо меньше, чем s - или p -элементы. В чем причина? В том, что почти у всех d -элементов внешняя электронная оболочка устроена совершенно одинаково. У подавляющего большинства d -элементов в ней содержится по два s -электрона. И следовательно, «образ жизни» d -элементов, их отличия друг от друга определяются числом электронов в d -подоболочке. А ведь эта подоболочка не внешняя, расположена ближе к ядру атома, сильнее притягивается им. Она, если можно так выразиться, не столь химически активна.

Все эти закономерности стали понятными благодаря исследованиям Бора. Они решили загадку редких земель. Чтобы понять, как именно, разберемся в устройстве шестого периода периодической системы. Ведь это в нем располагается область редкоземельных элементов.

Шестой период начинается так же, как и все предыдущие. У цезия и бария появляются s -электроны, принадлежащие уже к шестой, P -оболочке. Далее следует лантан — родоначальник ряда редкоземельных элементов. Сравнивая его свойства со свойствами его предшественников по группе — скандием и иттрием, Бор предположил: очередной электрон есть $5d$ -электрон.

А далее, рассуждал Бор, начинается заполнение давно «забытой» $4f$ -подоболочки. Она, как вы знаете, принадлежит к четвертой, N -оболочке. Но уже появились в атомах элементов $5s$ - и $5p$ -электроны и, наконец, (у цезия и бария) заполнилась $6s$ -подоболочка, а $4f$ -подоболочка все так и оставалась в тени. И только теперь пришел ее черед. На протяжении 14 элементов, начиная с церия, происходит ее построение.

Заканчивается построение 4f-подоболочки, считал Бор, в атоме лютеция, элемента № 71. Следовательно, 72-й элемент уже никак не мог быть редкоземельным. Спор выиграл гафний.

Но 4f-подоболочка глубоколежащая. Она фактически не способна поставлять электроны для участия в химических связях. Она гораздо более «инертна», чем d-подоболочки. Поэтому химическое поведение редкоземельных элементов всецело зависит от трех наружных элементов — двух 6s-электронов и одного, «лантанового» 5d-электрона. Поэтому-то все редкоземельные элементы так удивительно похожи и все, как правило, трехвалентны. Именно так и рассуждал Н. Бор.

Ларчик открывался просто. Физику удалось сделать то, над чем долго и бесплодно бились химики.

В 1925 г. немецкий геохимик В. Гольдшмидт назвал 4f-элементы лантанидами (или лантаноидами — на этом разночтении мы еще остановимся дальше).

«Периодическая система» редкоземельных элементов. Были между тем в химии редкоземельных элементов факты, которые настораживали и в рамках теории строения атома удачного объяснения не находили.

Трехвалентность лантана и лантаноидов считалась правилом. Но, как и во всяком правиле, здесь имелись исключения.

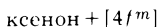
Еще Берцелиус установил, что церий может быть четырехвалентным. После расщепления дидима Ауэром фон Вельсбахом Браунеру удалось приготовить окисел четырехвалентного празеодима. А в начале XX в. обнаружили еще три аномалии: четырехвалентный тербий и двухвалентные европий и самарий.

Конечно, эти исключения существенно не нарушали общей картины. Но крылось в них для ученых нечто непонятное, во всяком случае химия редкоземельных элементов не могла уже считаться столь уныло однообразной.

В 1928 г. проблемой изучения редкоземельных элементов вплотную занялся крупный немецкий химик-неорганик Вильгельм Клемм. Он начал с того, что изучил структуры трехзарядных ионов лантана и лантаноидов.

Вот, например, лантан. По Бору, структура его внешних электронных оболочек записывалась как $6s^25d$. Теряя свои валентные электроны, атом лантана превращался в трехзарядный ион La^{3+} . И, как вы легко можете догадаться, строение этого иона было точно таким, какое имеет атом ближайшего инертного газа — ксенона.

Структуру всех трехзарядных ионов лантаноидов Клемм изображал следующим образом:



т. е. сверх всех тех подоболочек, которые были в атоме ксенона, в ионах лантаноидов содержались еще $4f$ -электроны в количестве от 1 до 14.

Внимание Клемма привлек ион Gd^{3+} , характерный тем, что в нем $4f$ -подоболочка заполнялась ровно наполовину, т. е. m было равно 7. И наконец, специфическими особенностями обладал ион Lu . В этом последнем редкоземельном элементе завершалось построение $4f$ -подоболочки.

Следовательно, ионы La^{3+} , Gd^{3+} и Lu^{3+} имели одинаковое строение, если не считать, что в двух последних присутствовали $4f$ -электроны (соответственно в количестве 7 и 14). И по многим своим свойствам эти ионы оказывались подобными.

Тогда Клемму пришла в голову любопытная мысль: а что, если ионы La^{3+} , Gd^{3+} и Lu^{3+} рассматривать как своеобразные инертные газы в семействе редкоземельных элементов?

Приняв такое предположение, Клемм и построил свою классификацию трехзарядных ионов:

						La ³⁺
Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	61 ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺
4f ¹	4f ²	4f ³	(4f ⁴)	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷
Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴

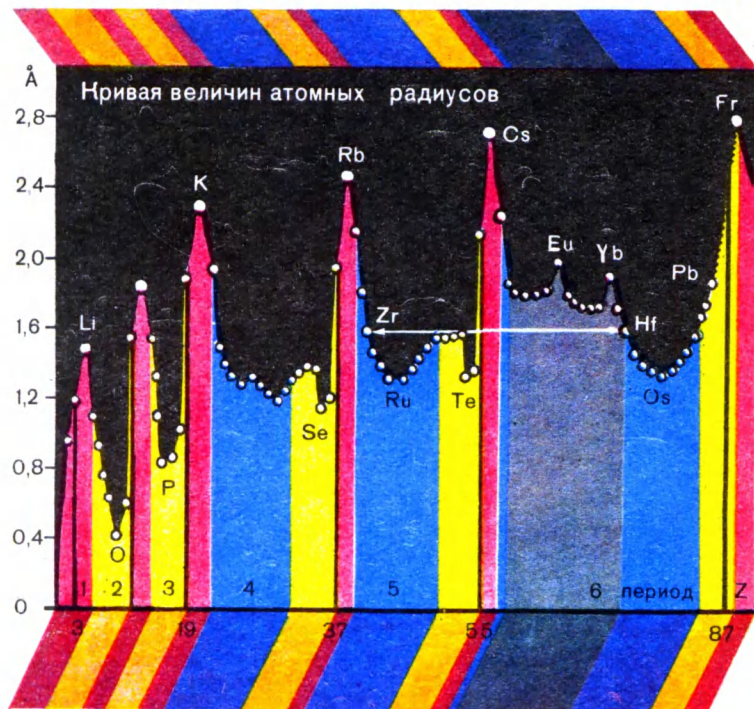
Ученый назвал эту классификацию «периодической системой ионов редкоземельных элементов». Она и позволила разгадать загадку аномальных валентностей.

В самом деле, если ионы Ce³⁺ и Tb³⁺ потеряют по одному электрону, то они приобретут устойчивые (предпочтительные, по выражению Клемма) структуры соответственно ионов La³⁺ и Gd³⁺. Следовательно, 4f-подоболочка не оказывается такой уж незыблемой. У празеодима тоже, по-видимому, есть тенденция достичь структуры La³⁺. Но расстаться со своими двумя 4f-электронами он уже не в состоянии; с трудом ему удастся отщепить лишь один. Вот в чем причина образования PrO₂. Для «средних» лантаноидов терять f-электроны — это уже несбыточное дело.

Европию, чтобы достичь конфигурации иона Gd³⁺, нужно совсем немного: потерять не три, как обычно, а два валентных электрона. То есть стать двухзарядным ионом Eu²⁺. Потому-то и встречается европий в двухвалентном состоянии. Как видите, здесь нет ничего загадочного.

Двухвалентный самарий — это проявление той же тенденции: достичь конфигурации гадолиниевого иона. Только для этого самарию нужно стать одновалентным Sm⁺. Такое состояние неизвестно, и самарий, становясь Sm²⁺, как бы останавливается на полпути.

Пользуясь своей «периодической системой ионов», Клемм предсказал, что двухвалентное состояние может быть обнаружено у иттербия. Сообразите сами, почему именно. Так и оказалось на деле: Yb²⁺ был обнаружен, а клеммовская систематика подтвердила тем самым



свои прогностические способности, что оказалось лучшей рекомендацией в ее пользу.

Благодаря этому подразделение семейства редких земель на цериевую и иттриевую группы получило строгое физическое обоснование.

Почему цирконий и гафний так похожи? В самом деле, нелегко найти два других металла (кроме, конечно, редкоземельных), которые обладали бы столь близкими химическими свойствами. Разделить цирконий и гафний чрезвычайно трудно. И поэтому-то элемент

№ 72 так долго оставался неизвестным: его маскировал цирконий, гораздо более распространенный в природе.

«Повинными» в подобной близости оказываются лантаноиды, а точнее — своеобразный ход уменьшения атомных радиусов элементов от лантана до лютеция.

Химическое сходство лантаноидов объясняется весьма близкими значениями радиусов их атомов.

Рассмотрим кривую атомных радиусов (см. с. 52.). Она и поможет нам ответить на вопрос, поставленный в заголовке.

Вы видите, что самые большие атомные радиусы у щелочных металлов, стоящих в начале периодов. Это понятно, поскольку в их атомах начинается построение новой электронной оболочки. У последующих элементов наблюдается довольно резкое уменьшение атомных радиусов: растет заряд ядра, и оно сильнее притягивает наружные электроны. Когда таких электронов накапливается достаточно много, они слабее реагируют на возрастание ядерного заряда, как бы расталкивая друг друга. Результат — некоторое увеличение атомных радиусов.

Такая картина характерна для малых периодов периодической системы — второго (Li—Ne) и третьего (Na—Ar).

В больших периодах — четвертом (K — Kr) и пятом (Rb — Xe) — кривая атомных радиусов имеет более причудливое начертание. Здесь можно выделить сравнительно пологие участки, которые соответствуют переходным металлам, т. е. *d*-элементам. На этих участках величины атомных радиусов изменяются сравнительно нерезко. В чем дело? В том, что *d*-электроны образуют своеобразный экран, ослабляющий действие заряда ядра на наружные электроны. Такое «неспешное» уменьшение атомных радиусов и объясняет довольно плавное изменение свойств у переходных *d*-элементов.

На кривой атомных радиусов в шестом периоде мы наблюдаем еще более пологий участок, относящийся

как раз к лантаноидам. Здесь в чем причина? В том, что в атомах лантаноидов строится электронная 4f-подоболочка, которая также играет роль экрана, но более надежного, чем в случае d-элементов. Этот 4f-экран существенно ослабляет притяжение к ядру наружных электронов, а результатом оказывается медленное изменение атомных радиусов лантаноидов. На протяжении 15 элементов, от лантана до лютеция, величина атомных радиусов уменьшается всего лишь на $0,15\text{\AA}$ (ангстрем, $1\text{\AA} = 10^{-8}\text{ см}$).

Начиная с гафния изменение становится более резким. Но «тормозящий эффект» лантаноидов приводит к тому, что атомный радиус гафния оказывается почти в точности таким, как и у циркония ($1,57\text{\AA}$ у Hf и $1,58\text{\AA}$ у Zr). Вот почему эти два элемента обладают поразительным химическим сходством.

Явление замедленного уменьшения атомных радиусов лантаноидов получило в химии название лантаноидного сжатия. Оно заметно определяет особенности химического поведения элементов в нижней части периодической системы, сближая свойства элементов побочных подгрупп. Оказывается, не только цирконий и гафний демонстрируют высокое подобие свойств. Очень похожи ниобий и тантал, молибден и вольфрам; в каждой из этих пар величины атомных радиусов также очень близки.

Так изучение редкоземельных элементов позволило разгадать еще одну из многих загадок периодической системы.

Почему редкоземельные элементы трехвалентны?

Отличительная черта химического поведения редкоземельных элементов состоит в том, что их преобладающая валентность (или, как принято говорить теперь, степень окисления) равна трем. И это основной химический аргумент в пользу их помещения (всех вместе) в третью группу периодической системы.

Мы уже знаем, что в этом завидном постоянстве есть свои аномалии. Церий, празеодим и тербий могут быть четырехвалентными; самарий, европий и иттербий — двухвалентными. В настоящее время химикам удалось приготовить соединения почти всех лантаноидов в аномально-валентном состоянии.

Но общее, основное правило остается незыблемым: все редкоземельные элементы имеют валентность, равную трем.

А собственно, почему?

После того как мы столько говорили о строении их атомов, ответ на этот вопрос кажется абсолютно очевидным. Да потому, что у них, как правило, три валентных электрона.

Дадим себе, однако, труд разобраться в данной ситуации повнимательнее.

Для скандия, иттрия и лантана все решается однозначно: два валентных электрона (s -электроны) поставляет наружная электронная оболочка, один (d -электрон) — предшествующая ей. Не возникает абсолютно никаких сомнений в объяснении трехвалентности названных элементов.

Когда мы ранее объясняли химические особенности лантаноидов с точки зрения строения их атомов, то исходили из предположения, что у них у всех существует подобная комбинация валентных электронов: два s -электрона плюс один d -электрон. И допускали, что в отдельных случаях может быть использован один из 4 f -электронов.

Подобное объяснение казалось вполне удовлетворительным до тех пор, пока не выяснились некоторые весьма существенные подробности.

Их представил спектральный анализ, который, как мы видели, порой проявлял себя «злым гением» проблемы редкоземельных элементов. Правда, это был не прежний спектральный анализ, который не опирался на строгую теорию и имел скудное экспериментальное

оснащение. Современная спектроскопия является могучим и надежным инструментом исследования.

Оптические спектры редкоземельных элементов очень сложны, и, чтобы правильно их расшифровать, потребовались десятилетия.

В середине 40-х годов американский спектроскопист Уильям Меггерс показал: атомы многих редкоземельных элементов устроены, вообще говоря, не совсем так, как полагали долгое время.

Основной его вывод состоял в следующем: атомы большинства лантаноидов в обычном состоянии не содержат $5d$ -электронов. Они есть только у церия, гадолиния и лютеция. Вот как это выглядит на схеме: La

$6s^2 5d$

Ce	Pr	Nd	61	Sm	Eu	Gd
$6s^2 5d 4f$	$6s^2 4f^3$	$6s^2 4f^4$	$6s^2 4f^5$	$6s^2 4f^6$	$6s^2 4f^7$	$6s^2 5d 4f^7$

Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$6s^2 4f^9$	$6s^2 4f^{10}$	$6s^2 4f^{11}$	$6s^2 4f^{12}$	$6s^2 4f^{13}$	$6s^2 4f^{14}$	$6s^2 5d 4f^4$

Словом, наличие валентного d -электрона в атомах лантаноидов — это, скорее, исключение, но никак не общее правило.

Вспомним, далее, что мы объясняли завидное постоянство трехвалентного состояния лантаноидов особой прочностью электронной $4f$ -подоболочки, которая в принципе не способна «посылать» свои электроны для участия в химических связях. Но вышел из игры спасительный $5d$ -электрон, и все наше объяснение оказалось построенным на песке. Следовательно, если на $4f$ -электронах как на валентных лежит запрет, то все лантаноиды, кроме гадолиния, лютеция и церия, должны быть исключительно двухвалентными благодаря двум $6s$ -электронам.

Но они-то, лантаноиды, преимущественно трехвалентны, о чем свидетельствует более чем стопятидеся-

тилетний опыт их химии! Не обнаруживается ли очередное погружение истины в «море ошибок»?!

Если говорить откровенно, то безупречного со всех точек зрения, удовлетворительного объяснения постоянства трехвалентности лантаноидов до сих пор нет.

Есть более и менее приемлемые предположения. По всей вероятности, $4f$ -подоболочка не является столь уж неприступной, и в определенных условиях она «в силах» выдавать один, максимум два электрона. Вступая в химическую реакцию, атом лантаноида приходит в возбужденное состояние: $4f$ -электрон перескакивает на $5d$ -подоболочку. Остальное понятно.

А впрочем, этот короткий рассказ не может не навести на мысль о том, что химия лантаноидов хранит в себе еще немало загадок.

Вот, скажем, еще одна из них — предмет долгих дискуссий, так и не завершившихся определенным выводом.

Лантан или лютеций? Суть проблемы такова: какой из этих двух элементов является непосредственным химическим аналогом скандия и иттрия? Иначе говоря, какую совокупность элементов: церий — лютеций или лантан — иттербий — следует выносить под таблицу Менделеева?

Обычно в качестве «прямого наследника» иттрия в третьей группе рассматривают лантан. Аргументы? В атоме лантана, так же как в атомах скандия и иттрия, очередной электрон является d -электроном.

Справедливо? Конечно... Однако в таком распределении элементов есть маленький, но довольно любопытный нюанс.

То, что в атомах скандия и иттрия появляются именно d -электроны, — это «железный» закон формирования электронных конфигураций атомов у элементов четвертого и пятого периодов. Электроны каких-либо других типов здесь в принципе появиться не могут.

Но лантан — это уже шестой период, где впервые приходит очередь f -элементов. Первый из них — церий. Но почему?

Давайте еще раз посмотрим, как чередуются элементы в начале периодов.

Во втором и третьем — после s -элементов — p -элементы; в четвертом и пятом — после s -элементов — d -элементы.

В этом есть вполне определенная закономерность: разности между значениями главных квантовых чисел закономерно увеличиваются. Во втором и третьем периодах они равны 0, в четвертом и пятом — 1. В самом деле, $2s$ и $2p$, $3s$ и $3p$, $4s$ и $3d$, $5s$ и $4d$.

Следовательно, в шестом периоде разность должна равняться 2: $6s$ - и $4f$ -элементы.

А в действительности появляется $5d$ -элемент — лантан, и величина разности остается равной 1.

В конечном счете это не случайность. Просто действительный характер построения электронных конфигураций атомов не всегда следует строгой, жесткой схеме. Так, энергетически выгоднее, чтобы у лантана появился именно $5d$ -, а не $4f$ -электрон.

Вот почему лантан обыкновенно считают непосредственным аналогом скандия и иттрия.

Но если у этих элементов заполнение d -подоболочек, раз начавшись, продолжается систематически, пока d -подоболочки не заполнятся до конца, то систематическое построение $5d$ -подоболочки возобновляется лишь начиная с лютеция. Стоит принять во внимание это обстоятельство, как появляются основания считать лютеций ближайшим «родственником» скандия и иттрия.

Вообще говоря, обе точки зрения имеют право на существование и совершенно игнорировать какую-либо из них было бы неправильно. Предпочтение, отдаваемое лантану, до известной степени является данью традиции.

Правда, многие ученые до сих пор придерживаются этой традиции. Они основываются на том, что в ряду Sc—Y—La многие количественные характеристики (например, атомные радиусы), изменяются закономернее, чем в ряду Sc—Y—Lu. Такое объяснение, конечно, нельзя сбрасывать со счетов.

Все дело в том, что в начале шестого периода в периодической системе впервые обнаруживается явление, которое называется «размыванием периодичности». Четкие границы между последовательными 4f- и 5d-подоболочками оказываются как бы размытыми. Заполнение 4f-подоболочки фактически происходит на протяжении 13, а не 14 элементов (поскольку в атоме гадолиния появляется 5d-электрон), тогда как близкое химическое сходство наблюдается для 15 элементов — от лантана до лютеция. Эта деталь и лежит в основе спора: какой элемент является непосредственным аналогом иттрия: лантан или лютеций?

Лантаноиды или лантаниды? В нашем рассказе мы все время употребляли термин «лантаноиды». Между тем в научной литературе часто встречается другой — «лантаниды». Как вы помните, именно так назвал В. Гольдшмидт 14 элементов, следующих за лантаном.

Какое же из этих двух названий правомерно? Иной читатель может спросить: а стоит ли вообще полемизировать по поводу какой-то лишней буковки «о» в суффиксе? Но ведь «в наш практический век» точность терминов очень важна: современные химические понятия и названия должны как можно точнее отражать суть дела.

Поэтому нам придется обратиться за консультацией к лингвистам. Они скажут, что в греческом языке (а хорошо известно, что очень многие химические термины происходят от греческих или латинских слов) суффикс «ид» в именах собственных используется в

смысле «идуший за», означает «потомок», например Гераклид (потомок Геракла). В химических же терминах этот суффикс прибавляется к полному или усеченному названию химического элемента для обозначения его соединений с другим элементом, обычно более электроположительным, например: хлорид натрия, сульфид цинка. Стало быть, в химии суффикс «ид» уже «занят» и несет определенную смысловую нагрузку в названиях химических соединений. Если же этот суффикс применять в смысле «идуший за» для обозначения элементов, следующих за лантаном, т. е. употреблять термин «лантаниды», то тем самым химическое подобие этих элементов оказывается завуалированным. В подобном случае были бы правомерны термины «скандиды» (идушие за скандием), «иттриды» (идушие за иттрием), но ведь их химики не употребляют.

Суффикс «оид» применяется для образования слов, отражая сходство или подобие (ромбоид — подобный ромбу; эллипсоид — подобный эллипсу). Термин «лантаноиды» означает «подобные лантану» и тем самым достаточно четко отражает химическую особенность 4f-элементов, по свойствам весьма похожих на La. Вот почему название «лантаноиды» представляется более предпочтительным.

Еще раз о положении редкоземельных элементов в периодической системе. Примерно такой заголовок можно было бы поставить ко многим статьям, посвященным рассуждениям о месте редкоземельных элементов в менделеевской таблице. Подобные статьи появляются, появлялись и, увы, будут появляться. Почему «увы»? Разве можно считать вопрос о положении лантаноидов в периодической системе окончательно решенным? Повременим чуточку с ответом.

В 1938 г., когда все редкоземельные элементы (кроме 61-го) уже давно были открыты и их свойства так или иначе изучены, немецкий химик Вальтер Ноддак произ-

Положение редкоземельных элементов
в периодической системе

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H	Be	B	C	N	O	F	He
2	Li			Si				Ne
3	Na	Ca	Sc		V			Ar
4							Br	
5	Sr		Y					
6	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
7	Au			Tb	Dy	Ho	Er	Tm

нес следующую знаменитую тираду: «Всякий раз, когда кто-либо предлагает свой вариант периодической системы, ряд лантан — лютеций всегда изображается в ней по-новому». Если Ноддак и преувеличил, то немного. Во всяком случае, основную тенденцию исследователь подметил очень четко.

Ноддак объяснил такую ситуацию следующим образом. Во-первых, тем, что 15 редкоземельным элементам отводится только одно место в системе; во-вторых, тем, что никакая другая совокупность элементов не обнаруживает такого своеобразия (а точнее ска-

зять — однообразия) свойств, как редкоземельное семейство.

Первую трудность преодолевают, так или иначе «деформируя» периодическую систему, чтобы выкроить подходящее место для лантана и лантаноидов.

Из второй находят выход, подразделяя редкоземельные элементы на группы и строя «малую периодическую систему». Так, как это делал Клемм.

Но, заключает Ноддак, «...в совокупности все эти попытки терпят неудачу, и до сих пор не имеется никакой систематики редкоземельных элементов, которая бы рационально охватывала их свойства и распределяла в периодической системе». Не очень ли категоричен в своем заключении ученый?

Если отобрать из «моря» вариантов наиболее рациональные, то таких окажется всего-навсего два. Либо тот, либо другой вы найдете в любом учебнике по физике и химии.

Называются они короткая и длинная формы графического изображения периодической системы элементов. Две классические разновидности менделеевской таблицы, они настолько общеизвестны, что на их описание не стоит тратить время.

Кстати, короткая таблица помещена в нашей книге на третьей странице обложки.

В ней лантан и лантаноиды помещаются все в одной клетке с № 57, принадлежащей к побочной подгруппе (б-подгруппа) третьей группы. Расшифровка ряда лантаноидов приводится под таблицей.

Налицо и лаконизм и изящество. И суть дела нисколько не страдает. Четко выражается пресловутое химическое подобие лантана и лантаноидов, подчеркивается их преобладающая трехвалентность. Ряд лантаноидов внизу таблицы можно еще «переломить» пополам, образовав два ряда: церий — гадолиний и тербий — лютеций. Словом, изобразить ту «малую периодическую систему», о которой говорил Ноддак.

Ничего другого, более рационального придумать нельзя.

Длинная форма характерна тем, что в ней элементы главных (а) и побочных (б) подгрупп разъединены и не сведены в одну структурную группу. В длинной форме редкоземельные элементы располагаются внутри таблицы, но также в виде самостоятельного ряда, не имеющего аналогов сверху.

Словом, та же самая идея, что и в короткой форме. Преимущества и недостатки обеих форм не столь существенны.

И все-таки в этом удобстве есть свои неудобства. Они заключаются в том, что лантаноиды как бы оказываются изолированными от остальной периодической системы, от связи с другими элементами. Например, отчетливая четырехвалентность церия никак не отражается. Так же как двухвалентность европия или иттербия.

Такая вот недосказанность побуждала и побуждает многих исследователей искать иные пути распределения редкоземельных элементов в системе.

Вспомним, что еще сам Менделеев предлагал размещать редкоземельные элементы по группам, но ни к чему удовлетворительному эта попытка не привела, и, понятно, не могла привести. Но и после Менделеева подобный способ размещения брали на вооружение многочисленные авторы. Они безуспешно искали хоть какие-нибудь черточки сходства отдельных редкоземельных элементов с их предполагаемыми аналогами по группам. Проводили те операции, которые Ноддак и называл деформированием периодической системы. От таких попыток пользы не было, не было и особого вреда, но и не осталось сколь-либо заметного следа в истории периодической системы.

Были и другие идеи: ввести в структуру таблицы дополнительную побочную подгруппу (с-подгруппу) и туда помещать редкоземельные элементы. Используя

несколько грубоватую житейскую аналогию, мы можем сказать, что это то же самое, когда и в без того не просторный двухместный гостиничный номер втискивать третью койку.

И поэтому не стоит сомневаться в неизбежных появлениях новых предложений. Цель у них благая — найти «еще более удовлетворительное» размещение редкоземельных элементов. Но мы с полной ответственностью и с не менее твердой уверенностью предсказываем бесплодность этих усилий.

Такова уже специфика редкоземельного семейства, что ничего лучшего для их размещения, чем принято в настоящее время, придумать просто невозможно. Не стоит тратить на это время: в периодической системе осталось еще много действительно важных нерешенных проблем.

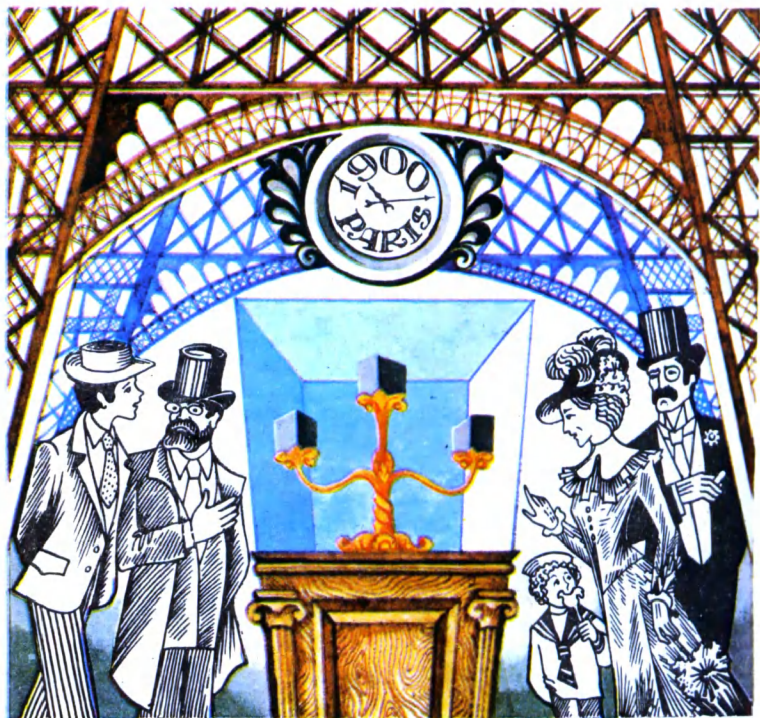
Были времена, когда даже самые солидные учебники по химии характеризовали редкоземельное семейство примерно так: «Свойства элементов изучены недостаточно, в природе встречаются редко».

Подобная лаконичность стала ныне уделом истории. Редкоземельные элементы теперь исследованы ничуть не хуже, чем многие давно известные их собратья по периодической системе.

С точки зрения физика и химика. Пионерам исследования редких земель — Гадолину, Берцелиусу и даже Мосандеру — так и не довелось увидеть ни одного редкоземельного металла. Оказалось, что получить металл — дело весьма не простое.

Когда в 1900 г. в Париже состоялась Всемирная выставка, на ней в качестве экспонатов фигурировали три небольших блестящих металлических кубика из лантана, церия и неодима. И это считалось большим достижением.

Редкоземельные элементы разделили судьбу многих других представителей периодической системы, кото-



рые сначала были открыты в форме окислов, и лишь спустя более или менее продолжительное время их удалось приготовить в металлическом состоянии. Только для героев нашего повествования это время оказалось особенно долгим. Первые граммы чистых гольмия и диспрозия, тулия и лютеция увидели свет только после второй мировой войны.

И все это потому, что редкоземельные окислы — весьма прочные образования, восстанавливающиеся до металлов с большим трудом. Обычные химические операции, которые были на вооружении ученых

прошлого века, не приводили к заметным успехам. Некоторые редкоземельные металлы хотя и были получены, но в виде порошка и далеко не в чистом состоянии.

Помогли делу методы электролиза расплавленных хлоридов. На катодах образовывался налет металлов, его счищали и переплавляли в металлические слитки. Именно так были получены образцы для Парижской выставки.

Но достаточно чистые металлы электрохимическим путем извлечь нельзя. Поэтому теперь используют так называемые металлотермические методы, требующие высоких температур. В специальные стальные «бомбы» загружают смесь редкоземельных фторидов с металлическим кальцием, играющим роль восстановителя. При этом очень важно, чтобы фториды были чистыми и не содержали воды. Смесь нагревают до 1500° . Спекшуюся массу затем выделяют, и редкоземельные металлы очищают от кальция.

Словом, для современной техники уже не проблема приготовить чистые металлические редкоземельные элементы.

Каковы же их свойства? Характеристику химического элемента обычно принято начинать с описания его внешнего вида. Так, бром определяют как красно-бурую жидкость, калий — как блестящий серебристый металл. Всем известен красноватый цвет чистой меди. А вот об окраске редкоземельных металлов трудно сказать что-либо определенное. Она зависит от многих факторов, например от способа обработки металлической поверхности и условий хранения металла. Вообще же редкоземельные металлы описывают так: блестящие, напоминающие чистое железо или серебро, с цветовыми оттенками от каштанового до темного. Если на поверхности металла присутствует пленка окисла, то последняя может сильно изменить окраску.

Для физической характеристики редкоземельных металлов очень подходит слово «середняк».

Да, они расположены в середине периодической системы, хотя и немного ближе к ее концу. Они имеют средние величины плотности, самый легкий — лантан ($6,16 \text{ г/см}^3$), самый тяжелый — лютеций ($9,85 \text{ г/см}^3$). И на кривой температур плавления они занимают среднее положение. Легче всего расплавить церий (798°), труднее всего — лютеций (1675°).

И плотности и температуры плавления постепенно растут при переходе от начала к концу редкоземельного ряда. Но вот европий и иттербий нарушают эту монотонную закономерность: у них и плотности и температуры плавления заметно меньше.

Это объясняется тем, что Eu и Yb в металлическом состоянии находятся преимущественно в форме двухзарядных (а не трехзарядных) ионов. Поэтому больше их атомные объемы. Поэтому они имеют другую кристаллическую структуру, менее прочную, чем лантан и другие лантаноиды.

Если физик и склонен признать редкоземельные металлы «середняками», то химик едва ли с этим согласится. Лантан и лантаноиды химически активны. Они охотно взаимодействуют со многими неметаллами. При нагревании до 400° они воспламеняются и ярко сгорают. Во влажном воздухе быстро окисляются, покрываясь тонкой и прочной пленкой окислов.

Церий едва ли не самый активный из лантаноидов. Цериевый порошок способен самовоспламеняться. Церий охотно реагирует с азотом и серой. Интересно, что сульфид церия — самый тугоплавкий из всех металлических сульфидов. В тигле, сформованном из CeS , удастся расплавить титан.

Такие классические кислоты, как азотная, серная и соляная, легко растворяют редкоземельные металлы.

Окраска их окислов представляет довольно богатую цветовую палитру. Окислы лантана, гадолиния, иттер-

бия и лютеция бесцветны. Бесцветен и низший окисел церия Ce_2O_3 , зато высший CeO_2 — окрашен в рыжеватый цвет. Празеодим и неодим имеют соответственно зеленоватую и голубоватую окраску окислов. Вспомним, что свое название празеодим получил по цвету солей (по-гречески «празеа» — «зеленый»). Легкий розовато-красный оттенок присущ окислам эрбия, тулия и европия, а желтоватый — окислам самария, диспрозия и гольмия.

Гидроокиси редкоземельных элементов тоже интересные соединения. Они являются очень сильными основаниями, наиболее сильными из всех гидроокисей трехвалентных металлов. У них практически нет свойства амфотерности. Трехзарядные ионы лантаноидов в многочисленных соединениях играют роль катионов. Только гидроокись четырехвалентного церия в слабой степени проявляет амфотерные свойства, например известны соли цериевой кислоты.

Редкоземельные элементы образуют большое количество комплексных соединений.

Как разделяют редкоземельные элементы. В те далекие времена, когда Карл Мосандер подарил миру новые редкие земли, ученые усвоили непреложную истину: разделение редкоземельных элементов требует колоссального труда. Пожалуй, никогда еще перед неорганической химией не вставали столь сложные задачи.

И почти 100 лет на вооружении исследователей было лишь два метода расщепления смесей на составляющие. Мы уже упоминали о них — о методе фракционированной кристаллизации и методе дробного осаждения. Слов нет, они достаточно хорошо зарекомендовали себя. Но посмотрите, каких это стоило трудов. Например, чтобы получить окись празеодима 99%-ной чистоты, потребовалось более 5000 перекристаллизаций и восемь месяцев напряженной работы. Столь же чистую окись

тулия удалось приготовить за 6 лет непрерывного упорного труда.

Химия наших дней не может позволить себе роскоши тратить столь большое время. Хотя классические приемы разделения и ныне применяются в лабораторной и заводской практике, на первый план вышел принципиально иной метод. Это метод ионообменной хроматографии, основанный на применении так называемых ионообменных смол.

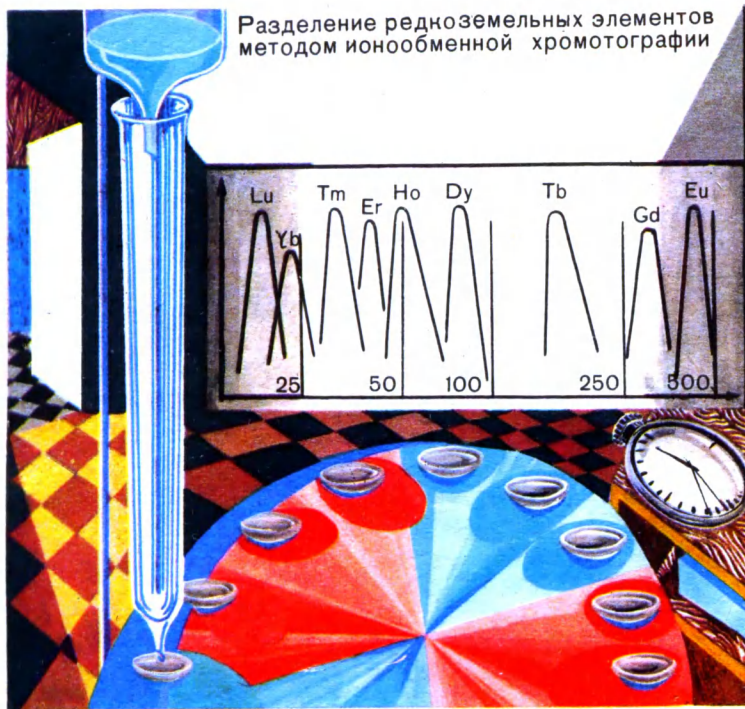
Смолы представляют собой высокомолекулярные органические вещества (полимеры), которые могут адсорбировать на поверхности различные соединения. Механизм адсорбции таков: положительно заряженные ионы соединений замещают положительно заряженные ионы (катионы) смол или же происходит замещение отрицательно заряженных ионов (анионов). В первом случае смолы называют катионитами, во втором — анионитами.

Разделение редкоземельных элементов чаще всего производится при помощи катионитов. Как это осуществляется на практике?

Специальную хроматографическую колонку заполняют мелкими зернышками смолы. Затем через колонку пропускают раствор смеси солей редкоземельных элементов. Катионы последних замещают катионы смолы.

Следующий шаг заключается в приготовлении так называемого вымывающего раствора. В его состав входят вещества, которые способны образовывать с катионами редкоземельных элементов комплексные соединения. Обычно в качестве вымывающего раствора применяют органические кислоты, например молочную или лимонную.

Дальнейшее течение процесса зависит от степени прочности образовавшихся комплексных соединений. Под действием вымывающего раствора катионы начинают перемещаться вниз по колонке. Чем прочнее ком-



плекс, тем быстрее происходит вымывание катионов редкоземельных солей. Поэтому они выходят из колонки в определенной последовательности и могут быть собраны в виде отдельных фракций. Первыми из колонки вымываются фракции, которые содержат лютеций, в последнюю очередь вымываются фракции лантана.

Методом ионообменной хроматографии ученым удастся получить лантан и лантаноиды в достаточно чистом состоянии, затрачивая на это сравнительно немного времени.

С точки зрения геолога и геохимика. Более чем столетняя история открытия редких земель фактически обязана трем редкоземельным минералам — гадолини-ту, цериту и самарскиту. Именно в них были обнаружены все представители удивительного семейства элементов (кроме, разумеется, прометия — о нем речь впе-реди).

Теперь эта троица не более чем капля в море. Не в пресловутом урбэновском «море ошибок», а в реальном обилии редкоземельных минералов. Чтобы только перечислить их, понадобилось бы несколько страниц в нашей книжке.

Геологи и геохимики обнаружили, что редкие земли встречаются почти в 250 минералах земной коры. Среди них есть такие, где редкоземельные элементы являются основными составляющими. И много таких, в которые они входят как примеси.

Вскоре после того, как Юрий Гагарин совершил пер-вый космический полет, советские геологи нашли новый редкоземельный минерал и назвали его гагари-нитом. Гагаринит не стал последним в списке — его продолжили новые открытия. И мы еще не знаем, когда этот список завершится!

Обнаружилось и другое интересное обстоятельство. Оказывается, редкоземельные элементы постоянно со-держатся в почвах, в животных и растительных орга-низмах. В почвах находят до 0,02 % редких земель, в золе растений — до 0,005 %. При этом выяснилось, что в наибольшей концентрации редкоземельные элементы содержатся в люпине и сахарной свекле. Почему эти широкоизвестные культуры накапливают редкие зе-мли, пока неясно. Также непонятна роль редкоземель-ных элементов в животных организмах. Но ученые высказывают мнение, что они принимают участие в развитии костных тканей.

Наконец, астрофизики, изучая химический состав далеких звезд, и там обнаружили присутствие редкозе-

мельных элементов. И в образцах лунного грунта были зафиксированы их следы.

Словом, мы нисколько не преувеличим, если скажем, что редкие земли ныне можно рассматривать как везде-
сущие.

На первых страницах нашей книги мы поставили под сомнение эпитет «редкие». Чтобы доказать справедливость подобного сомнения, ученым потребовались долгие годы.

Были времена, когда для характеристики содержания химических элементов в земной коре ученые фактически обходились двумя словами: «много» или «мало». Элементы распространенные и элементы редкие. Как видите, это была очень простая классификация. И она, как оказалось, была ошибочной.

Например, ни один современный геохимик не назовет медь, серебро, золото или ртуть распространенными химическими элементами. А ведь люди привыкли иметь с ними дело еще в глубокой древности, широко ими пользовались. И невольно складывалось убеждение, что для этих элементов вполне подходит термин «много».

Рядом с редкими землями с самого начала их истории стоял термин «мало».

Чтобы разобраться в действительной картине распространенности элементов, ученым пришлось призвать на помощь химический анализ и исследовать огромное количество минералов и руд.

Так зародилась научная дисциплина, которую ныне называют количественной геохимией. Пионером здесь стал американский ученый Фрэнсис Кларк, работавший в последней трети прошлого века.

Он совершил настоящий научный подвиг, проделав более пяти с половиной тысяч анализов самых различных руд и минералов. В первую очередь благодаря ему люди узнали, из чего, собственно, состоит земная кора. Противопоставление «много — мало» сменилось точ-

ным бухгалтерским расчетом, который отвечал на вопрос «сколько — чего?».

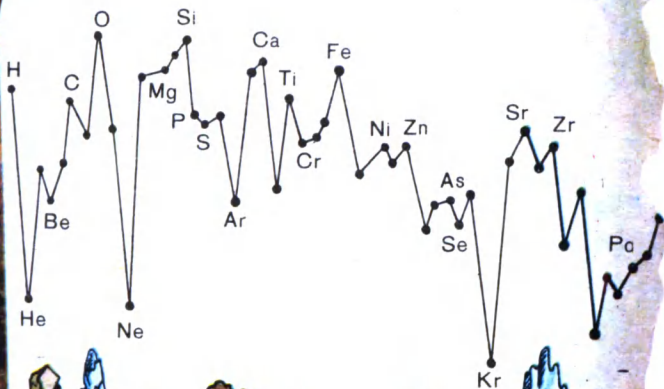
А выяснилось следующее. Самый распространенный элемент нашей планеты — кислород. Половина веса земной коры приходится на долю кислорода. Примерно в два раза меньше кремния. Затем следуют алюминий, железо и натрий. Легкие представители периодической системы — от водорода до железа — составляют 99,7% всей земной коры. Несколько десятых долей процента характеризуют содержание всех остальных (более 60) химических элементов. Запасы меди, серебра, ртути, золота на этом фоне выглядят совсем ничтожными.

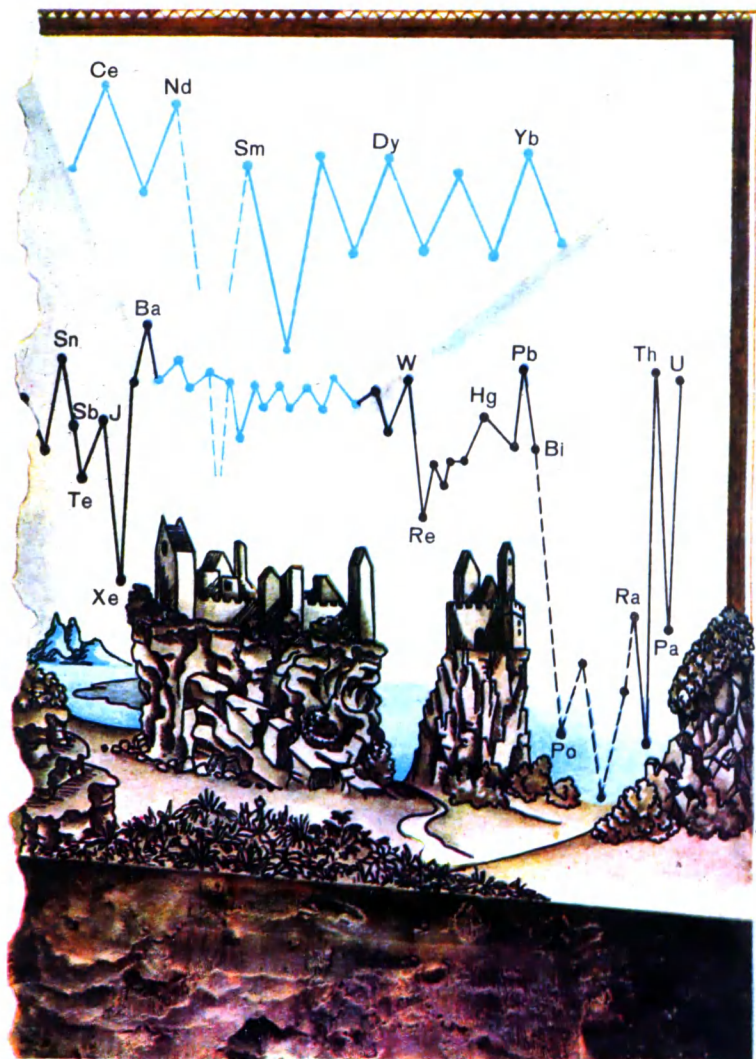
Теперь мы знаем, что различная распространенность химических элементов на Земле — отнюдь не результат случайности. Наука связывает различную концентрацию элементов с большей или меньшей устойчивостью ядер их атомов. Элементы с четными порядковыми номерами (ядра содержат четное число протонов) распространены гораздо больше (на их долю приходится 86% веса земной коры). Миллиарды лет назад в той части Вселенной, где располагается наша Галактика, происходил грандиозный процесс синтеза химических элементов. На разных стадиях эволюции звезд синтезировались различные химические элементы. Ядерные реакции образования элементов подчиняются строгим закономерностям. Эти закономерности связаны, в частности, с неодинаковой устойчивостью ядер. Поэтому-то отдельные элементы образовались в неравномерных количествах. В больших количествах синтезировались легкие элементы, с малыми зарядами атомных ядер, так как ядра с небольшими зарядами обладают наиболее устойчивой структурой.

Современный химический состав Земли — это словно слепок с подобной неравномерности.

Все это стало ясно гораздо позже исследований Кларка. Заслуга американского геохимика была увековечена тем, что вместо термина «распространенность

Кривая распространности элементов
в земной коре





химического элемента» стали употреблять термин «кларк элемента».

Кларк, однако, ничего не мог сказать о содержании редкоземельных элементов, поскольку в его годы, как мы знаем, число их минералов исчислялось единицами. Лишь когда были обнаружены десятки минералов редких земель, удалось выяснить их истинную распространенность.

Здесь решающий вклад внесли выдающиеся отечественные ученые Владимир Иванович Вернадский и Александр Евгеньевич Ферсман.

В 20-х годах Ферсман обнаружил на Кольском полуострове громадные залежи апатита — минерала, состоящего в основном из фосфата кальция. Анализ показал, что в нем содержится более 3 % редкоземельных элементов. В апатитах других месторождений обнаружилась подобная же картина. Апатита на Земле очень много. И этот факт послужил Ферсману основой для вывода о действительном содержании редкоземельных элементов в земной коре.

Если мы обратимся к современным данным, то обнаружим поистине удивительную картину. В списке кларков химических элементов суммарный кларк (т. е. общая распространенность) редкоземельных оказывается на 25-м месте. В одной тонне вещества земной коры содержится от 10 до 100 г церия и неодима. Иными словами, этих элементов на Земле больше, чем олова, вольфрама, кадмия, мышьяка, ртути, йода и урана. Концентрация иттербия, диспрозия, гадолиния, самария, эрбия, лантана, празеодима, гольмия, тулия и тербия достигает 10 г на тонну — больше, чем сурьмы, висмута и серебра. Даже один из самых малораспространенных редкоземельных элементов — европий — встречается гораздо чаще, чем платиновые металлы и золото.

В целом же редкоземельных элементов:
в 2 раза больше, чем олова;

в 10 раз больше, чем свинца;
 в 320 раз больше, чем сурьмы;
 в 1600 раз больше, чем серебра;
 в 2500 раз больше, чем ртути;
 в 32000 раз больше, чем золота!

Вот она, действительная «бухгалтерия» редкоземельных элементов!

Наш рассказ станет более наглядным, если предложим обратить внимание на рисунок (с. 74—75), где изображена кривая распространенности всех химических элементов. Для удобства на кривой отложены логарифмы кларков; поэтому, например, O и Si находятся почти на одном уровне, хотя кремния в 2 раза меньше кислорода. Посмотрите теперь, какую стройную «гармонику» представляет участок редкоземельных элементов, и само положение участка свидетельствует, что их никак нельзя отнести к малораспространенным. Эта «гармоника» дана в увеличенном масштабе. Легко видеть, как подтверждается одно из важнейших правил геохимии: четные редкоземельные элементы распространены заметно больше нечетных. На увеличенной «гармонике» нет иттрия и скандия. Иттрий по величине своего кларка мало уступает церию, и нет поэтому ничего удивительного, что оба эти элемента были открыты в первую очередь. Скандий по своей распространенности — «середняк» среди редких земель.

Вот в какой ряд выстраиваются редкоземельные элементы по величине кларка (в весовых процентах):

Ce	Nd	Yb	Gd	Dy	Sm	La
$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Er	Pr	Lu	Tb	Ho	Tm	Eu
$6,5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Эта генеральная последовательность была установлена А. Е. Ферсманом. Потом в нее вносились отдельные уточнения. Например, по мнению Александра Пав-

ловича Виноградова, третьим по распространенности оказывается не иттербий, а лантан; замыкает же ряд лютеций. Но эти детали уже не столь существенны.

Нет такого минерала, содержащего редкоземельные элементы, в котором они не встречались бы все вместе. Правда, в разных пропорциях. Например, в нашем старом знакомом, гадолините, преобладают элементы иттриевой группы — от тербия до лютеция. А в не менее заслуженном церите более распространены церий и следующие за ним лантаноиды. Современная промышленность широко использует для извлечения редких земель монацит и ксенотим. В первом из них содержится до 60% цериевых элементов, а во втором — столько же иттриевых. Есть, наконец, минералы, в которых обнаруживается высокая распространенность отдельных редкоземельных элементов. Так, в гагариците оказалось неожиданно много диспрозия.

С точки зрения ядерной физики. Совершенно неожиданно семейство лантаноидов привлекло внимание ученых в 1932 г., когда Хевеши открыл, что самарий обладает естественной α -активностью. До того времени считалось, что к α -распаду склонны лишь тяжелые элементы конца периодической системы, начиная с полония. Быть может, этот факт оказался первым сигналом того, что и в области, подвластной уже не химии, а ядерной физике, удивительное семейство сможет оказаться не менее удивительным.

Это подтвердилось более поздними открытиями.

В природе обнаружено 55 изотопов редкоземельных элементов, более 150 радиоактивных изотопов получено искусственным путем. Из общего количества всех известных изотопов $\frac{1}{8}$ часть принадлежит редкоземельным элементам. Пожалуй, только в области трансурановых элементов ученым удалось собрать столь же обильный «урожай» радиоактивных изотопов.

А вот другой любопытный факт: среди 55 естествен-

ных изотопов лантаноидов 6 радиоактивных, которые имеют очень большие периоды полураспада. Это лантан-138, церий-142, неодим-144, самарий-147, гадолиний-152, лютеций-176. Пять природных радиоизотопов приходится на область всего 15 химических элементов. Между тем для 56 элементов, предшествующих редкоземельным, т. е. от водорода до бария, достоверно известно лишь 10 радиоактивных изотопов, существующих в природе.

Вот список природных радиоизотопов редкоземельных элементов с периодами полураспада:

Изотопы	Периоды полураспада (лет)
^{138}La	$1 \cdot 10^{11}$
^{142}Ce	$5 \cdot 10^{15}$
^{144}Nd	$2 \cdot 10^{15}$
^{147}Sm	$1,1 \cdot 10^{11}$
^{152}Gd	$1 \cdot 10^{14}$
^{176}Lu	$5 \cdot 10^{10}$

Как видим, все они имеют очень большую продолжительность жизни.

Подавляющее большинство радиоизотопов лантаноидов, как искусственных, так и естественных, склонны к β -распаду, они испускают либо электрон, либо позитрон. Однако ученые обнаружили и искусственно получили целых 16 изотопов, которым свойствен α -распад. Альфа-активный самарий Хевеши оказался лишь первой ласточкой.

Теперь наличие α -распада у отдельных изотопов лантаноидов уже объяснено теоретической физикой. Всякий α -распад сопровождается выделением энергии. Величины энергий обычно принято выражать в специальных единицах — мегаэлектронвольтах (МэВ). Энергии большинства α -активных изотопов заключены в интервале 4—10 МэВ. Любопытно, что чем больше энергия α -распада, тем больше вероятность

радиоактивного превращения данного изотопа и, следовательно, тем меньше его продолжительность жизни. Наиболее энергичные α -активные изотопы имеют периоды полураспада, измеряемые долями секунды. Долгоживущие изотопы, подверженные α -распаду, дают обратную картину, их периоды полураспада настолько велики, а энергия α -распада так мала, что само излучение удается наблюдать с трудом.

Физики-теоретики показали, что изотопы с атомными весами больше 140 в принципе могут считаться способными к α -распаду. Иными словами, изотопы элементов середины таблицы Менделеева уже имеют некоторую вероятность испускания α -частиц. Однако это очень малая вероятность, и периоды полураспада таких изотопов были бы астрономически велики. Даже современная радиометрическая техника оказалась бы бессильной обнаружить их исчезающе слабое α -излучение.

Но тут на помощь приходит одна очень важная закономерность ядерной физики. Ученые доказали, что в мире атомных ядер существует своя периодичность. Они даже построили своеобразную периодическую систему ядер. Ее периоды заканчиваются особо устойчивыми ядрами — своего рода инертными газами. Эти ядра (их в ядерной физике называют магическими) содержат устойчивые нейтронные и протонные оболочки, заключающие в себе 2, 8, 20, 50, 82, 126 нейтронов или протонов.

Оказывается, те ядра, которые, как говорят физики, находятся в области 82-нейтронной оболочки (например, содержат 84 нейтрона), обнаруживают повышенную тенденцию к α -распаду. Как раз там и расположены редкоземельные элементы. Поэтому первая вспышка α -активности на протяжении периодической системы появляется именно у них.

Значит, и в области атомных ядер удивительное семейство очень своеобразно.

Элемент из «запечатанного конверта»

В архиве уже знакомого нам чешского химика Браунера лет 30 назад был обнаружен любопытный документ: выполненный от руки набросок менделеевской периодической системы (см. рис. на с. 82.).

К какому году относится эта табличка? Никаких дат на ней обнаружить не удастся. Но попробуем сами установить ее «год рождения». Для этого вполне достаточно тех сведений, которые были изложены в предыдущей главе.

У символа каждого элемента написана величина порядкового номера. Уже один этот факт, пожалуй, вполне определенно свидетельствует, что Браунер не мог составить таблицу ранее декабря 1913 г., даже ранее середины 1914 г., когда открытие Мозли стало всеобщим достоянием.

В таблице на месте под № 72 нет символа Hf; его занимает еще урбэновский кельтий — St. Следовательно, таблица не могла появиться на свет раньше января 1923 г.

Итак, мы определили возможные (и весьма вероятные) границы того интервала времени, когда была составлена таблица. Но этот интервал едва ли удовлетворяет придирчивого историка науки: он слишком широк — почти 10 лет.

Попробуем его сузить. Определенную помощь нам окажет теперь элемент под № 91. В таблице он записан символом E-Ta (менделеевский «экатантал»). Теперь мы его знаем под именем протактиния — Pa.

Открытие протактиния произошло в конце 1918 г. Имея в виду эту дату, можно предположить, что Браунер начертил таблицу до указанного срока. Интервал, таким образом, сократился и стал менее 5 лет.

Большей точности нам едва ли удастся добиться. Конечно, нам могли бы помочь величины атомных весов (каждый год публиковались специальной Комис-

Legende des Taf. 2. 13. Bräuner
Tag I

Mendelejew's Periodisches System.

Gruppe: I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
R_2O	R_2O_2	RO_3	R_2O_4	R_2O_5	RO_6	RO_7	$R_2O_8, R_2O_6, R_2O_4, R_2O_2$
\bar{R}	\bar{R}	\bar{R}	RH_4	RH_3	RH_2	RH	(R)
Beize:							
1. H 1008							
2. 3. 6. Ba 9	5. Ba 11	6. Ba 12	7. Ba 13	8. Ba 14	9. Ba 15	10. Ba 16	11. Ba 17
3. Na 23	4. Na 24	5. Na 25	6. Na 26	7. Na 27	8. Na 28	9. Na 29	10. Na 30
4. 39. K	40. K	41. K	42. K	43. K	44. K	45. K	46. K
5. 63. Cl	64. Cl	65. Cl	66. Cl	67. Cl	68. Cl	69. Cl	70. Cl
6. 85. Br	86. Br	87. Br	88. Br	89. Br	90. Br	91. Br	92. Br
7. 107. Ag	108. Ag	109. Ag	110. Ag	111. Ag	112. Ag	113. Ag	114. Ag
8. 132. Ce	133. Ce	134. Ce	135. Ce	136. Ce	137. Ce	138. Ce	139. Ce
9. 150. Sm	151. Sm	152. Sm	153. Sm	154. Sm	155. Sm	156. Sm	157. Sm
10. 169. Tb	170. Tb	171. Tb	172. Tb	173. Tb	174. Tb	175. Tb	176. Tb
11. 197. Au	198. Au	199. Au	200. Au	201. Au	202. Au	203. Au	204. Au
12. 217. Fr	218. Fr	219. Fr	220. Fr	221. Fr	222. Fr	223. Fr	224. Fr

MS 61 - lot from Nov 1902 workday 2 before dinner!

сией по атомным весам эти значения, и раз от раза некоторые из них уточнялись в результате новых измерений). Но, к сожалению, в браунеровской таблице атомные веса округлены до целых чисел.

Табличка эта имеет немалый интерес и для историков периодического закона является определенной находкой. Посмотрите, как своеобразно изображена, например, браунеровская интерпериодическая группа редких земель.

Но для нашего очерка куда большую важность представляет другая деталь — короткая надпись по-немецки на полях таблицы: «NB! 61 ist das von mir 1902 vorhergesagte fehlende Element!»

По-русски это значит: «61 — это предсказанный мной в 1902 году недостающий элемент».

Браунер сопровождает эту фразу значком NB — «заметь хорошо».

Но нет ли здесь какой-то мистификации? Вспомните, о чем мы рассказывали в первой главе: о том хаосе, который царил долгое время в области редкоземельных элементов. Куда уж здесь отважиться на предсказание существования нового, неизвестного их представителя! Да еще весьма определенного, чье место в ряду должно быть между неодимом и самарием?!

Нет, Браунер был серьезным ученым. И если он брался что-то утверждать, то, значит, был в этом достаточно твердо убежден.

Словом, получается, что биография 61-го элемента, о котором далее последует наш рассказ, начинается вовсе не с того момента, когда в руках ученых оказались первые крупцы нового редкоземельного элемента.

Эта биография начинается гораздо ранее. И пожалуй, она сложнее и запутаннее, чем у любого другого элемента периодической системы.

Ведь, в самом деле, редкоземельный элемент между неодимом и самарием несколько раз, казалось бы, появлялся на авансцене истории химии. И почти каждый раз

то был выход призрака. По крайней мере, три названия пришлось сменить 61-му элементу, прежде чем он обрел свое окончательное имя — прометий.

Из всех редкоземельных элементов прометий обладает весьма удивительным свойством.

Его не существует на Земле!

А потому многолетняя история его поисков — это история заблуждений и ошибок. Может быть, и не стоит о ней рассказывать? Может быть, сказав, что элемента № 61 нет в природе, мы слишком рано раскрыли свои карты?

Как в ином детективе, где преступник известен с самого начала...

Но эта история слишком поучительна, чтобы умолчать о ней.

Снова восьмидесятые годы. И снова главное действующее лицо — Богуслав Браунер. Друг Менделеева, рьяный сторонник его периодической системы; он хочет помочь Менделееву устранить те трудности, которые стоят перед таблицей элементов.

Крепкий орешек предстоит раскусить чешскому химику. Он хочет решить проблему дидима, которая многим исследователям не дает покоя. Браунер ставит целью получить дидим в пятивалентном состоянии. Удастся это — и вопрос о размещении редких земель в менделеевской системе станет существенно яснее.

Не год и не два работает Браунер. Многие килограммы редкоземельных минералов проходят через его руки. Каждый день он проделывает бесконечные операции разделения и очистки редкоземельных окислов.

Чтобы получить достаточно чистый дидим.

Достаточно чистый? Вскоре Браунер убеждается, что это совсем не так. Полученный образец ему удалось разделить на пять различающихся фракций, которые имели разные молекулярные веса и основность.

Если пересчитать эти значения молекулярных

Так Браунер
встретил новый 1883 год...



весов на атомные веса входящих в окислы редкоземельных элементов, то мы получили бы такой ряд:

144,32; 145,10; 145,39; 147,10; 149,40.

Как осмыслить полученный результат? В своем отчете Браунер замечает, что ему удалось «разделить дидим на три компонента: крайние и промежуточные, составляющие смесь крайних».

Но о пентавалентном дидиме — ни слова.

С таким багажом результатов встретил Браунер 1883 г. По причинам, которые историкам науки выяс-

нить не удалось, он приостановил свои исследования по сортировке дидимовых фракций. И, как вскоре выяснилось, зря. Продолжи он свои работы, и честь расщепления старого дидима на два новых редкоземельных элемента досталась бы ему, а не Ауэру фон Вельсбаху.

Но в науке, как свидетельствует ее многовековой опыт, ничто не пропадает зря.

Все это верно, но читатель вправе спросить: а причем же здесь браунеровское предсказание неизвестного редкоземельного элемента?

Необычный анализ литературных источников. Когда историк изучает какую-либо проблему, он, как правило, придерживается хронологической последовательности.

Но иногда бывает и так: чтобы понять отдаленное прошлое, ему приходится детально разобраться в прошлом менее отдаленном. Путь, конечно, довольно необычный, однако нередко он оказывается полезным.

Трое американских химиков — Джеймс Гаррис, Лео Интема и Джим Гопкинс — в апреле 1926 г. сделали сообщение, что элемент № 61 более не загадка. Дескать, им наконец-то удалось обнаружить этот элемент в природных минералах. Название, предложенное ими, было «иллиний».

Данное событие потом станет предметом нашего подробного изложения, так что здесь примите упоминание о нем за своеобразный анонс.

Но вот что писали, между прочим, американские ученые в своей статье об открытии иллиния: «Не было никаких теоретических оснований для предположения существования элемента между неодимом и самарием, пока закон Мозли не показал возможности идентификации элемента № 61».

Иными словами, пока периодический закон не обрел физического смысла, все прогнозы неизвестного элемента в редкоземельной области — просто-напросто пустая трата времени.

Сообщение американцев было изложено в 117-м номере знаменитого лондонского журнала «Природа», а в следующем, 118-м, появилась короткая заметка Браунера.

Половина страницы журнального текста весьма насыщена информацией. Браунер напоминает:

1) что почти всю свою научную деятельность он посвятил изучению редких земель;

2) что одним из результатов этого было расщепление старого дидима в 1882 г.;

3) что в итоге он пришел к выводу: «Пробел между неодимом и самарием ненормально широк» (т. е. Браунер имеет в виду большое различие атомных весов Nd и Sm (6, 1).

И в итоге: «Личное знание химии (я думаю, что спектры слишком запутаны) Nd и Sm привело меня к заключению, что между этими двумя элементами существует неизвестный элемент, но все исследования старыми методами были бесплодны».

Что ж, никакому ученому не безразличен приоритет открытия. Реакция Браунера на выступления американских коллег вполне понятна.

В этой же заметке он четко указывает, где и когда им впервые был сделан вывод о существовании элемента между неодимом и самарием: в докладе, произнесенном перед собранием Богемской академии наук в Праге в июле 1902 г. То есть спустя полгода после своего исторического выступления в Петербурге относительно идеи «интерпериодической группы редкоземельных элементов».

Если мы теперь обратим внимание на рисунок, помещенный на с. 29, то бросится в глаза прочерк между символами Nd и Sm.

Однако ни в 1902 г., ни в 1926 г. Браунер нигде не раскрывает нам логической цепи своих умозаключений, которые привели его к предсказанию неизвестной редкой земли. Но убежденность его в существовании тако-

вой была столь велика, что едва ли можно усомниться: мысль об «эканеодиме» не оставляла его в покое долгие десятилетия.

Как это могло быть в действительности? Мы и стараемся заняться исторической реконструкцией логической последовательности развития браунеровской идеи. То, что мы собираемся сделать, философы называют мысленным экспериментом.

Помимо того что он был одним из виртуозов в области химии редкоземельных элементов, Браунер считался еще и признанным авторитетом в деле определения и уточнения атомных весов.

Определял он и атомные веса неодима и самария, и слишком большая разница между ними не могла его не насторожить.

Вспомним теперь: работая в начале 80-х годов с дидимом, Браунер разделил его на «крайние» и «промежуточные» фракции. «Крайние», как это он выяснил позже, представляли собой чистые неодим и самарий. А «промежуточные»? Смеси неодима и самария в разных пропорциях или смеси этих элементов с неизвестным? Браунер скорее всего склонялся в пользу второй возможности.

И, сопоставив это обстоятельство с необычно большой разницей в атомных весах Nd и Sm, Браунер не мог не прийти к выводу о существовании пробела между этими элементами.

Но в столь пресные рассуждения все же подбросим зернышко перца: ведь Браунер предсказал химический элемент, которого нет в природных минералах. Этого, конечно, не знал и не мог знать Браунер, когда впервые предал гласности свою идею в 1902 г. Этого не знали (и никто об этом не догадывался) в 1926 г. Гаррис, Интема и Гопкинс, провозгласившие открытие иллиния.

Вот первый пример предсказания элемента, которого нет!

Неуловимый шестьдесят первый. Странная судьба бывает у иных идей. После своего доклада в Богемской академии Браунер вплоть до 1926 г. нигде и никогда не вспоминает о своем предсказании (если не считать таблицы, обнаруженной в его архиве). Даже более того, когда в мае 1908 г. он предлагает новый вариант размещения редкоземельных элементов в периодической системе (временно отказываясь от «интерпериодической» гипотезы!), прочерк между неодимом и самарием исчезает.

Но означает ли это, что вместе с тем исчезает и уверенность чешского химика в существовании «эканеодима»? Едва ли. Вот его слова, произнесенные на обсуждении нового предложения: «Весьма возможно, неодим окажется сложным. Этот скачок от Nd-144 до Sm-150 кажется мне подозрительно большим».

В 1914 г. строгие физические исследования, проведенные Мозли, доказывают, что порядковый номер неодима равен 60, а самария — 62. Следовательно, с этого момента искать и найти элемент № 61 становится для химиков делом чести.

Однако именно тут и оказывается уместным задать вопрос: а почему, собственно, этот элемент не был обнаружен ранее? Ведь все прочие редкоземельные элементы удалось извлечь из земных минералов. И вот еще любопытный факт: элементы первой половины семейства, т. е. цериевой группы, в природе распространены в большей степени, чем элементы иттриевой группы. Стало быть, апелляция к возможной «редкости» элемента № 61 не имеет должной силы?!

Пусть из-за каких-то неведомых еще закономерностей природы 61-й элемент есть редчайший из редких, и потому «острота зрения» химического анализа еще недостаточна для его обнаружения.

Пусть, далее, — опять же вследствие неких таинственных закономерностей — свойства элемента № 61 резко отличаются от свойств его собратьев, и в итоге



V	VI	VII	VIII
V	Cr	Mn	Fe Co Ni
Nb	Mo	43	Ru Rh Pd
Pr	Nd	61	
Ta	W	75	Os Jr Pt
Pa	U	93	

пытаться искать его следует вовсе не в редкоземельных минералах.

Вот, так сказать, две зацепки для «объяснения отсутствия».

Два немецких химика — Вильгельм Прандтль и его молодой ассистент Арнольд Гримм, пожалуй, одними из первых предприняли в 1924 г. тщательный поиск «эканеодима». С помощью рентгеноспектрального анализа (так хорошо зарекомендовавшего себя при открытии гафния) они изучили более 50 препаратов редкоземельных элементов. Спектральную картину

«неизвестного» можно было рассчитать по закону Мозли. Однако ни один из спектров изучаемых образцов не показывал ничего даже отдаленно близкого. Не было ни следа, ни намёка на элемент № 61. Свою неудачу исследователи облекли в довольно глубокомысленные рассуждения, и их мы считаем весьма полезным процитировать: «Причина того, что, несмотря на систематические поиски, не найдено следов № 61, достойна внимания и едва ли случайна. Можно заключить, что по своему химическому характеру элемент № 61 или не относится к металлам редких земель, или же вообще не существует».

Сказав «А», следовало произнести «Б». Прандтль и Гримм после своего «глубоко идущего» заключения отваживаются и на определенное обобщение. Вот на с. 90 фрагмент периодической системы в их изображении. В седьмой группе, кроме марганца, все элементы — неизвестные. И следует вывод: «...Возможно, что существующие пробелы 43, 61, 75, 93 периодичны, и может случиться, что они никогда не будут заполнены».

Боровская теория строения атомов похоронила гипотезу о невиданной химической самобытности элемента № 61; ничем сколь-либо заметным не мог он отличаться от своих редкоземельных собратьев.

Оставалась гипотеза исключительной редкости или же полного отсутствия. Ни опровергнуть, ни доказать ее было нельзя. Незамеченным осталось брошенное вскользь замечание химика Иды Ноддак-Такке о возможной радиоактивности «эканеодима».

Что бы там ни было, но он оставался неуловимым.

И тут грянул 1926 год.

Лицо первое: иллиний — II. Вот теперь и настала пора рассказать про иллиний подробнее, чем мы делали это несколькими страницами ранее.

Наконец-то Новый Свет мог праздновать открытие нового химического элемента. Все свершилось не сразу,



а подготавливалось исподволь и обстоятельно. Еще в 1919 г. «Бюро стандартов» США начало обширные исследования спектров редкоземельных элементов. Ему помогали химики Иллинойского университета (вот откуда произошло название «иллиний»). Был составлен большой атлас спектральных линий лантана и лантаноидов. Среди этих линий некоторые имели неясную природу, и возник соблазн приписать их неизвестному «эканеодиму».

Соблазн этот постепенно перерастал в уверенность. К оптическому спектральному анализу подключился



рентгеновский. Химик Интема путем продолжительной фракционированной перекристаллизации приготовил препараты, которые, по его мнению, наряду с Nd и Sm должны были содержать и элемент № 61. Гаррис и Гопкинс снимали и анализировали спектры.

Подобное содружество и привело к триумфу.

Впрочем, триумф здесь понятие относительное: новый элемент был обнаружен по его спектру. Но отнюдь не в материальном виде. Ни одного миллиграмма, скажем, L_2O_3 не удалось выделить Гаррису и его коллегам.

Символ Л двинулся и на страницы учебников, и в 61-ю клетку периодической системы (и фигурировал даже в некоторых изданиях середины 40-х годов).

В этом не было ничего зазорного, если бы открытие иллиния сумели повторить.

Но в том-то и дело, что никто не смог. Жесткой критике подверг выводы американцев Прандтль. Серьезные сомнения высказал патриарх химии редких земель Ауэр фон Вельсбах. И наконец, камня на камне не оставили от иллиния Ида Ноддак и ее супруг Вальтер.

Они-то потрудились особенно основательно, переработав десятки килограммов различных редкоземельных минералов. Получили чистые образцы неодима и самария. Тщательно изучили их рентгеноскопически. Они повторили все те операции, которые проводили Гаррис, Интема и Гопкинс. И все оказалось впустую. «Даже если бы элемент № 61 встречался в природе в 10 млн. раз реже, чем неодим и самарий, — заявили Ноддаки, — наши исследования позволили бы его открыть».

Однако же не позволили.

Лицо второе: флоренций — FI. Новенькие брошюры «Природы» с сообщением об иллинии еще не успели утратить запах типографской краски, как объявились претенденты на приоритет открытия 61-го элемента.

В самом начале 1927 г. двое итальянцев — Луиджи Ролла и Луиджи Фернандес, сотрудники Флорентийского университета, опубликовали статью «Иллиний или флоренций?». Как вы, должно быть, догадались, название «флоренций» предлагалось в противовес «иллинию» для «эканеодима».

Приоритетный спор в деле открытия нового элемента — ситуация не новая. Но в случае флоренция здесь было нечто от средней руки детектива. Сообщали Ролла и Фернандес странные вещи: дескать, еще в 1924 г. разными методами удалось им доказать существование

61-го элемента; дескать, далее, полученные результаты были изложены ими в двух пространных статьях. Но статьи эти не предназначались, однако, для печати: им была уготована более «интересная» судьба. Итальянские исследователи сдали эти статьи на хранение во всемирно известную римскую Академию дель Линчеи, так сказать, *plico suggelatto*, что по-русски означает «в запечатанном конверте». Какую цель преследовали флорентийцы? Зачем они хотели (до поры до времени) сохранить в тайне якобы сделанное «открытие»?

Это так и осталось непонятным. Но приоритетного спора не вспыхнуло, ибо на иллиний уже сыпались увесистые критические удары. А загадочность флоренция сослужила ему плохую службу в том смысле, что на его «открытие» просто не обратили внимания.

Итак, как грустно заметила Ида Ноддак, «мы стоим перед загадочным явлением: не хватает элемента среди трехвалентных редких земель, распространение которых в общем закономерно и электронное строение которых хорошо изучено».

Три версии и их относительная ценность. После того как отшумели грозы дискуссий вокруг иллиния, среди ученых воцарилось спокойствие. Но то было спокойствие растерянности, когда люди не выражают эмоций лишь потому, что не знают, как поступить дальше.

Пробел между неodiumом и самарием зиял как укор для химиков, а мифический символ иллиния — Il — был словно мираж, возникший в этой пустоте. Но сила привычки иногда, действительно, оказывается большой силой, и предложенное американскими «первооткрывателями» название не хотело так просто покидать страницы научной литературы. Для конца 20-х годов оно стало довольно обыденным.

Воспользуемся временно им и мы, чтобы не варьировать на все лады сочетание слов «элемент № 61». Итак, чем же объяснить удивительную неуловимость

иллиния? На сей счет существовали три более или менее приемлемые версии.

Одна — геохимическая — полагала: иллиний является настолько редким, что даже чувствительнейший метод рентгеноспектрального анализа бессилён, чтобы обнаружить его следы. Но как раз в 20-х годах последовали важные работы советских геохимиков Вернадского и Ферсмана, в результате чего выяснилось: редкие земли достаточно широко распространены на Земле, и эпитет «редкие» — это, скорее, анахронизм. Зачем же «разрешать» иллинию какую-то непонятную аномалию? Зачем приписывать ему то, что нельзя доказать?

Так что позволим себе перечеркнуть первую версию.

Согласно второй — химической, иллиний по своим свойствам является «белой вороной» в семействе редкоземельных элементов.

Эту версию мы с вами уже развенчали на с. 90.

И наконец, третья версия была особенно категорична. «Иллиния в природе нет», — гласила она. Разрабатывать ее — это уже не было, согласитесь, делом химиков.

Но что значит «нет в природе»? Никогда не было? Два вопроса подряд рождают третий: или все же существовал когда-то иллиний? Скажем, он являлся сильно радиоактивным элементом, имел небольшую продолжительность жизни и к нашему времени просто-напросто исчез, превратившись в соседние устойчивые элементы...

Иллиний — и радиоактивен? С конца прошлого столетия человеческая мысль связывала понятие «радиоактивность» лишь с самыми тяжелыми элементами периодической системы. Но ведь иллиний расположен хоть и не столь далеко от ее границы, однако все же где-то в «золотой середине». Правда, в 1906 г. весь мир облетела сенсационная новость: у калия и рубидия — гораздо более легких элементов — удалось обнаружить

очень слабое испускание электронов, что на современном языке называется β^- -активностью. Была она исчезающе слаба, и, хотя впоследствии стала доказанным фактом, в то время многие ученые подвергали ее серьезному сомнению. Считали ошибкой эксперимента.

Назовем тем не менее третью версию радиоактивной.

Самым удивительным оказалось то, что она-то в конечном счете оказалась истинной.

Несколько азбучных истин. По современным представлениям, изотопами называются разновидности атомов химического элемента, содержащие в своих ядрах одно и то же количество протонов и разные количества нейтронов. Например, природные изотопы кислорода ($Z=8$) содержат 8, 9 или 10 нейтронов и соответственно обозначаются как ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . Индекс слева вверху у символа — массовое число изотопа, равное сумме чисел протонов и нейтронов.

Явление изотопии сначала было обнаружено у радиоактивных элементов конца периодической системы (четкое понятие о нем сформулировал в декабре 1913 г. английский ученый Фредерик Содди), а затем и у прочих стабильных элементов. Здесь заслуга также принадлежала англичанам Джозефу Томсону и особенно его ученику Фреду Астону.

К концу 20-х годов изотопы были найдены у многих стабильных элементов, в том числе почти у всех редкоземельных.

В ядерной физике существует еще и понятие «изобары». Изобарными называются атомы различных элементов, содержащие разные числа протонов (Z) и нейтронов (N), но имеющие одинаковые массовые числа ($Z+N$). Например, изобарными являются ^{40}K (19 протонов, 21 нейтрон) и ^{40}Ar (18 протонов, 22 нейтрона).

Та научная дисциплина, которая классифицирует изотопы, носит довольно сухое название — изотопная статистика. В нем слышится что-то казенное, бухгал-

терское. Но именно изотопная статистика позволила предсказать справедливость радиоактивной версии.

Правило Маттауха. Мы применим здесь прием, который школьникам хорошо известен. Например, в учебнике геометрии сначала формулируется теорема, а потом следует ее доказательство. Так что начнем с формулировки.

Не может быть двух стабильных изобаров у элементов, заряды ядер которых различаются на единицу: один из них (изобаров) обязательно будет радиоактивен.

Несколькими строками выше мы говорили о двух изобарах — ^{40}K и ^{40}Ar . Так вот оказалось, что калий-40 радиоактивен; порядковые номера в этом случае, как видно, различаются на единицу.

Правило сформулировал в 1934 г. немецкий физик-теоретик Иозеф Маттаух. Для этого ему пришлось проанализировать и сопоставить массовые числа всех известных к тому времени изотопов. Но, справедливости ради, отметим: идея правила возникла еще в середине 20-х годов у советского химика Сергея Александровича Шукарева. Но тогда было известно слишком мало изотопов у стабильных элементов, чтобы выявить четкую закономерность.

Правило Маттауха — это только формулировка теоремы, оно давало качественную характеристику свойств изобаров, а строгое доказательство получило значительно позднее. Но в чем оно состоит, мы рассказывать не будем. Для этого нам пришлось бы забираться слишком глубоко в дебри теоретической ядерной физики.

Поэтому примите, пожалуйста, это правило на веру.

Как же с его помощью доказать, что третья версия была справедливой?

Выпишем величины массовых чисел природных изотопов неодима и самария.

Массовые числа изотопов неодима:

Массовые числа изотопов самария:

— — 144 — — 147 148 149 150

Массовые числа изотопов иллиния, если бы таковой существовал, должны были располагаться в интервале 142—150. Но именно все эти значения, если можно так выразиться, «запрещены», поскольку они уже реализованы у изотопов неодима и самария. Следовательно, иллиний стабильных изотопов иметь не может.

Так оно и оказалось в действительности — и в этом нашли в конце концов объяснение многолетние неудачи поисков 61-го элемента в природе.

Однако и Маттаух не мог ответить на вопрос: в какой, собственно, степени нестабильны изотопы иллиния? Ведь природные изотопы урана и тория тоже радиоактивны, но их продолжительность жизни весьма велика. Потому они и содержатся в земной коре в достаточно внушительных количествах.

Быть может, у иллиния отыщется ну хотя бы один более или менее долговечный изотоп? Такой, который еще не успел распасться за время существования нашей планеты.

Словом, правило Маттауха отрезвляюще подействовало на некоторые горячие головы, но оно отнюдь не сняло проблемы поисков иллиния в природе. Время от времени такие сообщения появлялись, но на них мало кто обращал внимание. Цена им была хорошо известна еще со времен дискуссий 20-х годов.

В том же, 1934 г. американский физик, будущий нобелевский лауреат, Уиллард Либби сделал весьма любопытное наблюдение: он как будто бы обнаружил слабую β^- -активность у левого соседа иллиния — неодима. Но коль скоро неодим испускал β^- -частицы, то, по железному правилу сдвига, он не мог превра-

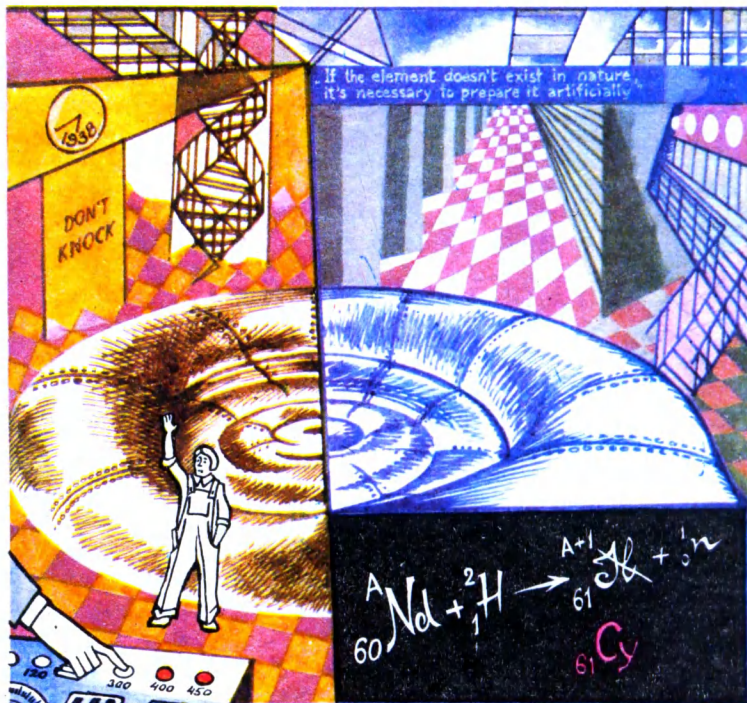
тяться во что-либо иное, чем в иллий. Подобно тому, как природный уран является источником вторичного радия, так и иллий оказался бы, как говорят радиохимики, дочерним продуктом распада неодима. Значит, нашелся еще аргумент в пользу продолжения поисков в земных минералах.

Забегая несколько вперед, скажем: элемент с номером 61 все же удалось отыскать в природе. Но это уже, как говорится, совсем другая история. Первоначальное же знакомство с ним состоялось совершенно иным способом.

Лицо третье: циклоний — Су. «Если элемент не существует, его надо приготовить искусственно» — этот лозунг, совершенно фантастический в 20-х годах, стал вполне реальным к концу 30-х.

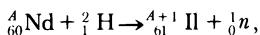
Ученые научились проводить искусственные ядерные реакции. В их распоряжении был целый набор частиц-снарядов: α -частицы, протоны, нейтроны, дейтроны (ядра тяжелого изотопа водорода — дейтерия). Чтобы заряженная частица могла проникнуть в ядро элемента-мишени, она должна обладать большой энергией. Для ускорения заряженных частиц ученые и инженеры сконструировали специальные ускорительные установки — циклотроны.

Первым искусственно полученным химическим элементом стал технеций, занимающий 43-ю клетку в таблице (кстати, подобно 61-му, он также не имеет стабильных изотопов, а их отсутствие было установлено с помощью правила Маттауха). Технеций появился на свет в 1937 г.; химики сумели выяснить его химическую природу (как аналога марганца), работая всего с одной десятимиллиардной грамма нового элемента. Проникновение физиков в мир искусственных элементов заставило химиков разрабатывать новые, изощренные методы работы с ничтожными концентрациями веществ.



В 1938 г. наступила, казалось, очередь элемента № 61. В июле два американских физика — М. Пул и Л. Квилл из университета Огайо — обстреливали мишень из неодайма потоком быстрых дейтронов.

Они брали природную смесь изотопов неодайма; если допустить, что ядерная реакция происходила с каким-то определенным изотопом, то записывалась она так:



т. е. получался изотоп иллиния и вылетал нейтрон.

Долгожданный иллиний синтезировали в столь ничтожных количествах, что измерить его характеристики было делом, находившимся на грани возможного. Тем не менее Пул и Квилл ухитрились сделать вывод, что ими получен J1 с массовым числом 144, β^- -активный, с периодом полураспада 12,5 часа. Как видите, первенец оказался короткоживущим.

Через два года упорные исследователи, призвав на помощь сотрудников Джорджа Курбатова и Генри Лау, повторили эксперименты, притом в гораздо большем масштабе. На сей раз речь шла о синтезе уже трех изотопов с массовыми числами 144, 147, 149.

Эти успехи внешне выглядели настолько осязаемыми и впечатляющими, что впору было предложить для элемента новое название. Как действительные авторы открытия, Пул и его коллеги так и сделали. Иллиний закончил свой «жизненный путь». Его место занял циклоний — чтобы подчеркнуть роль циклотрона в синтезе нового элемента.

Но недаром говорят, что все познается в сравнении.

Когда синтезировали технеций, определение его химической природы, характеристик его изотопов не вызвало сомнений, хотя прошло еще немало времени, пока ученые приготовили видимые количества его соединений.

В 1940 г. пришла очередь еще одного пробела в периодической системе: 85-ю клетку таблицы заполнил символ астата — At, самого тяжелого галогена. И хотя астат оказался одним из самых короткоживущих элементов (из всех, которые существуют в природе), кроме франция (№ 87), его синтез также не заставил ученых сомневаться.

К циклонию же не было такого доверия. Скептики считали, что мишени из неодима были нечисты: ведь даже в конце 30-х годов получение чистых редкоземельных элементов оставалось непростой задачей. А примеси могли повлиять на течение ядерной реакции,

вместо (или вместе с) изотопов циклония могли образовываться изотопы других лантаноидов. И это существенно усложняло ситуацию. Как когда-то ученым приходилось распутывать хитросплетения смесей редкоземельных элементов, так теперь представляла перед ними путаница искусственных изотопов. Ни о каком химическом выделении циклония не было и речи — еще один повод для обоснованного скепсиса.

Словом, синтез циклония нельзя было считать событием бесспорным. И до сих пор мы остаемся в неведении, действительно ли американским исследователям из Огайо удалось получить 61-й элемент. Будучи назван циклонием, он еще не сбросил маску окончательно...

Снова ядерная азбука. Когда в 1932 г. был открыт нейтрон — элементарная частица, не несущая заряда, оказавшаяся составной частью атомных ядер, ядерная физика начала свое стремительное развитие.

Для незаряженного нейтрона не составляло труда проникнуть в ядро атома любого элемента. Появился весьма перспективный путь искусственного синтеза новых изотопов и элементов.

Нейтронами стали облучать мишени из самых разнообразных элементов. Дошла очередь и до урана. Что происходит, когда ядро ^{238}U поглощает нейтрон? Образуется новый, не существующий в природе урановый изотоп с массовым числом 239. А он обладает способностью испускать β^- -частицы, что приводит к рождению изотопа первого трансуранового элемента с порядковым номером 93.

Так рассуждал великий итальянский физик Энрико Ферми, когда вместе с группой сотрудников подверг урановые мишени нейтронной бомбардировке. Так считали и многие другие ученые. В продуктах обстрела то и дело обнаруживали неизвестные изотопы, которые должны были быть, по их мнению, изотопами трансурановых элементов — № 93, 94, 95 и т. д.

На фоне этого упоения успехами одиноко прозвучал голос нашей старой знакомой Иды Ноддак. Она высказала прямо-таки крамольную (по тем временам) мысль: при столкновении с нейтроном ядро урана может раскалываться на два осколка, которые принадлежат элементам середины периодической системы.

Ее соотечественник Отто Ган не мог удержаться от улыбки, узнав об этой идее.

А далее? В любой книжке по ядерной физике, в любом учебнике вы прочтете, что Отто Ган заблуждался, а Ида Ноддак оказалась права. Тот же самый Ган со своим учеником Фрицем Штрассманом в декабре 1938 г. экспериментально доказал ее правоту.

Так было открыто явление деления ядер урана под действием нейтронов. Среди осколков деления присутствовали элементы, располагающиеся в середине периодической системы. В том числе и изотопы многих редкоземельных элементов.

А значит, в этой сложной смеси радиоактивных ядер должны были содержаться и изотопы иллиния — флоренция — циклония. Изотопы неуловимого 61-го.

Лицо четвертое и истинное: прометий — Pm. В 1942 г. в США начал осуществляться обширный цикл работ под кодовым названием «Манхеттенский проект». Конечной его целью было создание атомного оружия. Сотни физиков и химиков, теоретиков и экспериментаторов, инженеров и техников принимали участие в исследованиях. Важное место занимали вопросы физического и химического определения продуктов деления урана, среди них — редкоземельных элементов.

И снова мы наблюдаем определенное «смещение акцентов». На первый план снова выходят химические исследования. Химикам предстояло разработать новые, методы разделения изотопов лантаноидов.

Таким методом явилась ионообменная хроматография. Разделение достигалось с помощью специальных



высокополимерных соединений — ионообменных смол. Ионы различных редкоземельных элементов с разной прочностью связывались с молекулами смол.

В конце 1945 г. трое американских химиков — Джордж Маринский, Лео Гленденин и Чарльз Кориэлл провели чрезвычайно тщательное разделение смеси изотопов редкоземельных элементов — продуктов деления урана — на хроматографической колонке. Из этой смеси им удалось выделить следы 61-го элемента (в количестве пяти миллионных долей грамма: это в тысячу раз больше, чем располагали в своих работах пионеры

исследования технеция!). Ученые достоверно обнаружили два изотопа с массовыми числами 147 и 149, причем первый из них имел период полураспада более трех лет: по меркам радиохимии срок жизни весьма продолжительный!

В 1947 г. первооткрыватели предложили название «прометий» — в честь мифологического героя Прометей. «Это название не только символизирует драматический путь получения нового элемента в заметных количествах в результате овладения людьми энергией ядерного деления, но и предостерегает человечество о грозящей опасности наказания стервятником войны» — так несколько высокопарно писали ученые, обосновывая выбор имени для 61-го элемента.

Те, кто присутствовал 28 июля 1948 г. на заседании Американского химического общества, могли собственными глазами видеть соединения прометия — по три миллиграмма его хлорида и нитрата.

А спустя 20 лет удалось обнаружить ничтожные количества прометия в земных минералах, в урановой смоле. Природный прометий образуется благодаря естественному процессу самопроизвольного деления урана.

Так завершилась многолетняя эпопея поисков 61-го элемента. Рожденный сначала искусственно, он в конце концов был найден на Земле.

Наступила эпоха его изучения.

Прометий сегодня. Прежде чем поставить точку в «сказании о шестьдесят первом», взглянем внимательно в его современное лицо.

По своим химическим свойствам прометий ничем заметно не отличается от своих собратьев — лантановидов, в своих соединениях он также упорно трехвалентен.

Металлический прометий удалось приготовить в 1963 г. В этом «амплуа» он такой же «середняк», как и другие редкоземельные элементы.

Но зато в своих ядерных свойствах прометий обнаруживает интересные нюансы.

Его самый долгоживущий изотоп — β^- -активный ^{145}Pm имеет период полураспада, равный 18 годам.

Сначала теоретически предположили, что он может быть также α -активным, причем по α -активности его продолжительность жизни должна превосходить тысячу миллиардов лет. Потом экспериментаторам удалось подтвердить это предположение. И получается, таким образом, что ^{145}Pm является самым легким α -активным изотопом среди всех существующих.

А впрочем, вправе ли мы утверждать, что все загадки, в изобилии порождавшиеся проблемой 61-го элемента, разгаданы? Нет, так полагать нельзя. Пожалуй, удивительнейший из лантаноидов еще преподнесет исследователям немало сюрпризов. Из «запечатанного конверта» ученые извлекли еще далеко не все содержимое...

Наступит ли век редкоземельных элементов?

Если заглянуть в самый «корень вещей», то нетрудно прийти к довольно очевидному выводу, что вся современная цивилизация покоится, если можно так выразиться, на металлическом фундаменте. Металл — в широком понимании этого слова — покоряет космос и океанские глубины, строит дома и распахивает поля, перевозит грузы и людей на огромные расстояния. Бесчисленны его применения.

Всего на Земле встречается около 70 металлов, и четвертая часть этого количества выпадает на долю редкоземельных. Вдумайтесь только в этот факт: какое огромное потенциальное богатство!

Богатство, которое люди начали использовать лишь совсем недавно. После второй мировой войны на нашей

планете произошла неслыханная и невиданная по своим масштабам научно-техническая революция. Она властно потребовала новых материалов с новыми необычными свойствами; старые, давно известные вещества и материалы она заставила засверкать новыми гранями. Практически все элементы периодической системы Менделеева были призваны под знамена НТР. Вот тогда-то и заявили о себе редкие земли.

...Менее чем 100 лет тому назад проницательный австриец Ауэр фон Вельсбах удачно угадал первое практическое применение редких земель. Теперь свет ауэровских колпачков — это далекий отблеск их истории. От нехитрых кремней для зажигалок до конструкционных материалов сверхзвуковых самолетов и космических кораблей — такой путь проделали редкоземельные металлы.

Редкие земли в сталях и сплавах. Очень непросто сварить высококачественную сталь. Для этого нужен большой опыт металлурга. И не только опыт: требуется еще много знаний о свойствах и поведении металла.

На свойства сталей большое влияние оказывают примеси. Порой ничтожные добавки кислорода, серы, азота или фосфора способны резко ухудшить качество стали. Она становится ломкой и хрупкой, ее износостойчивость уменьшается, падает жаростойкость. Вот почему так важно в процессе выплавки стали освободиться от всех таких вредных примесей.

Как этого достигнуть? Введением специальных веществ — раскислителей, дегазаторов и десульфаторов. Они-то и удаляют ненужный «мусор» из стали.

Издавна в столь важной и почетной роли выступали химически активные металлы. Например, щелочные проявили себя как прекрасные десульфаторы. Но вот беда: температура кипения у них слишком низка. А это приводит к ненужным потерям больших количеств ценных металлов.

Тут-то и пришли на помощь редкоземельные элементы. У них оказалась особенность, для металлургов весьма ценная и важная. При своей немалой химической активности (в том числе и по отношению к кислороду, азоту и сере) они еще характеризуются и большими величинами температур кипения. А это означает, что, во-первых, лантан и лантаноиды могут с большим успехом играть роль «метлы», удаляющей «мусор» из сталей, а во-вторых, должны легко сплавляться со многими тугоплавкими металлами.

Трудно даже подсчитать, сколько самых разнообразных комбинаций сплавов могут дать редкоземельные металлы с другими металлами периодической системы! Какими удивительными и неожиданными свойствами могут обладать некоторые из таких сплавов!

Проблема редкоземельных сплавов пока еще, скорее, удел лабораторных исследований. Но кое-какие результаты уже шагнули в практику.

Например, сплав самария с кобальтом (SmCo_5) — это непревзойденный по своим качествам материал для постоянных магнитов. Диспрозий используется в специальных сплавах, обладающих магнитными свойствами только при очень низких температурах.

Однако в основном пока используются не индивидуальные редкоземельные металлы, а их смеси. Наиболее важная смесь — так называемый мишметалл, содержащий 60—65% церия. Часто применяют ферроцерий: сплав церия с железом.

Стоит ввести в сталь десятые доли процента мишметалла, как ее свойства резко улучшаются. Она очищается от серы и газов, приобретает повышенную текучесть, что облегчает обработку. Резко увеличивается вязкость стали, притом в широком диапазоне температур. Она становится более жаропрочной, и резко возрастает ее сопротивление коррозии.

Техника и дня не может прожить без химически стойких нержавеющей сталей. В их состав входит много

хрома и никеля. Хотя эти металлы и придают сталям множество ценнейших свойств, но они оказывают и отрицательное влияние. Хромоникелевые стали плохо прокатываются, а при их обработке теряется много металла. Всего лишь 0,03% мишметалла, введенного в такие стали, оказывает поистине волшебное действие. Резко увеличивается их пластичность, а это облегчает прокатку и обработку, потери металла сводятся к нулю.

Экономический эффект от внедрения лантаноидов в выплавку стали трудно переоценить. Недаром ученые считают вмешательство редкоземельных элементов самым выдающимся успехом в сталеварении за последние 50 лет.

Весьма ценными свойствами обладают многие сплавы лантаноидов с различными черными и цветными металлами.

Церий и железо образуют пиррофорные сплавы, мельчайшие частички таких сплавов самовоспламеняются на воздухе.

Для изготовления хирургических инструментов специального назначения используется сталь, содержащая 6% лантаноидов.

Сплав церия, железа и марганца отличается очень малым коэффициентом теплового расширения; его с успехом применяют в производстве ответственных деталей поршневых двигателей и двигателей внутреннего сгорания. Подобными свойствами обладают и алюминиево-цериевые сплавы. С ними уже давно знакомы самолетостроители. Не так давно американские ученые получили жаропрочный сплав алюминия с 11% мишметалла.

Очень ценным оказалось содружество редкоземельных металлов с магнием. Новая техника многим обязана легким и прочным (более прочным, чем многие стали) сплавам магния. К сожалению, они обладают невысокой жаростойкостью: уже при температуре чуть выше 100° в них обнаруживаются досадные дефекты. Этот недо-

статок в большой степени удалось устранить добавкой к магниевым сплавам легких редкоземельных металлов — лантана, церия, неодима и празеодима. Температурный потолок таких сплавов достигает 350°; одновременно резко возрастает устойчивость сплавов к коррозии.

Жаропрочные сплавы магния с лантаноидами применяются ныне для отливки деталей сверхзвуковых реактивных самолетов, управляемых снарядов и оболочек искусственных спутников Земли.

Без преувеличения можно сказать, что в металлургии лантаноиды произведут со временем подлинную революцию. Главная задача — научиться быстро и дешево получать большие количества чистых редкоземельных металлов.

Вспомните, что алюминий начал свою победную поступь, когда был найден экономичный метод его приготовления. Вероятно, сходная судьба ожидает и металлы удивительного семейства.

Редкие земли в стеклах. Очень редко геологи находят удивительный прозрачный минерал александрит. У него странная особенность: при дневном и вечернем освещении александрит имеет различную окраску. Оказывается, такое же любопытное качество можно придать самому обыкновенному стеклу, если в процессе варки добавить редкие земли. Совсем немного окислов неодима и празеодима.

Окрашивающее действие редкоземельных добавок на стекла использовали люди с давних пор. Еще до того, как Гадолин извлек из иттербита смесь иттриевых «земель». Стеклоделы случайно обнаружили, что при добавке некоторых минералов (содержащих, как выяснилось впоследствии, редкие земли) удастся получить разноцветные стекла.

Сейчас известно множество самых разнообразных рецептов и способов получать стекла всех цветов раду-

ги, причем без использования окислов лантана и лантаноидов. И в то же время современная роль редких земель в стекловарении важна и ответственна.

Большинство стекол, применяющихся в быту и промышленности, при всех своих многочисленных достоинствах имеет один существенный недостаток. Они со временем мутнеют, теряют прозрачность. Причина состоит в том, что стекла содержат железо, притом железо в двухвалентном состоянии. Оно-то и понижает светопропускание.

Но стоит железо перевести в трехвалентную форму, как прозрачность стекла возрастает раз в десять. Поэтому на стекольных заводах при варке стекла широко применяют окислители — обычно окислы мышьяка или сурьмы. Они «делают» железо трехвалентным.

Однако устранение одной неприятности вызывает появление другой: в стекломассе возникают пузырьки и рябь, которую стеклоделы метко называют «мошкой». Окисляя железо, окиси мышьяка и сурьмы восстанавливаются, выделяя лишний кислород. Отсюда пузырьки и «мошка». Более того, стекла, содержащие мышьяк, желтеют под действием солнечного света и мутнеют от рентгеновского излучения.

С подобными капризами стекол зачастую справиться нелегко.

Помог церий. Ничтожные добавки его двуокиси «разгоняют», словно ветер туман, дымку со стекол, придают им устойчивую прозрачность, не исчезающую даже при жестком и длительном облучении.

Для изготовления специальных стекол редкие земли очень полезны. Добавление лантана вкупе с бором позволяет получить стекло с очень высоким показателем преломления. Неодим в сочетании с ванадием применяют для изготовления оптических стекол для точных спектроскопических и астрономических приборов. Лантан и литий придают стеклам высокую электропро-

водность, а добавки серебра и церия резко повышают светочувствительность стекол.

Важнейшая операция в стекоделии — полировка стекла. Это долгая операция; полировку производят окислами различных металлов — железа, цинка, хрома, никеля. Теперь почти на каждом стекольном заводе используется полирит — твердый порошок, на 90—95% состоящий из редких земель. Он в два раза эффективнее всех прежних полирующих материалов.

Редкие земли помогают покорять атом. Представим себе, что человек понял бы принцип выделения внутриядерной энергии, скажем, лет 40 назад. Были бы люди того поколения свидетелями создания атомных электростанций и кораблей?

Разумеется, нет. Знать принцип — это еще далеко не все. Чтобы претворить теорию в действительность, осуществить управляемую ядерную реакцию, нужно очень и очень многое. И прежде всего материалы с особыми свойствами, без которых немыслима работа ядерных реакторов. Создание таких материалов потребовало от ученых громадного труда.

Образно говоря, от управляемой реакции, протекающей в реакторе, до ядерного взрыва один шаг. Как только количество свободных нейтронов превысит критическое значение, наступает мгновенное расщепление всего ядерного горючего.

Чтобы этого не произошло, реактору нужны специальные тормоза. Ими служат регулирующие стержни. Задача стержней — поглощать избыточные нейтроны. Любые ли вещества способны справиться с ней? Нет, далеко не всякие, а лишь только те, которые захватывают нейтроны с большой охотой. Например, великолепными поглотителями оказываются элементы бор и кадмий. Все другие элементы гораздо более равнодушны к нейтронам. Все, кроме редкоземельных. Три брата-близнеца из удивительного семейства, а именно

самарий, европий и гадолиний, отличаются поразительной способностью захватывать нейтроны. Поглощающая способность двух первых в 1,5—2 раза больше, чем у бора. Гадолиний же в 10 раз активнее своих собратьев.

Поэтому регулирующие стержни, содержащие редкоземельные металлы, служат весьма эффективными тормозами ядерной реакции в реакторе.

Лантаноиды нашли себе место также в огнеупорных и керамических материалах, применяемых в ядерных реакторах. Сотрудники ядерных лабораторий часто пользуются очками, которые содержат неодим, поглощающий нейтронное излучение.

Редкоземельные металлы оказались хорошими помощниками ученых в производстве ядерного горючего.

Известны такие ядерные реакторы, в процессе работы которых из урана образуется плутоний — также великолепное ядерное топливо. Химическое разделение урана и плутония непросто, потому что эти элементы имеют сходные свойства. Ученым приходится при разделении использовать различие в прочности высших окислов урана и плутония: у первого устойчиво шестивалентное состояние, у второго — четырехвалентное. Однако четырехвалентный плутоний похож на лантан. Поэтому если в раствор, содержащий соли U^{6+} и Pu^{4+} , добавить фторид лантана LaF_3 , то в выпадающем осадке вместе с лантаном оказывается почти весь плутоний; уран же остается в растворе. Этот цикл повторяют несколько раз и добиваются полного разделения элементов.

Наконец, учеными разработан процесс экстракции плутония из жидкого урана при помощи расплавленных лантана, церия и неодима. Грубо говоря, в редкоземельных металлах плутоний растворяется гораздо легче, чем уран.

Есть еще одна область мирного применения атомной энергии, где редкоземельным элементам принадлежит

Атомная батарейка на прометии



весьма почетное место. Это применение радиоактивных изотопов.

Успехи ядерной физики к настоящему времени позволили синтезировать около 150 радиоактивных изотопов лантаноидов. По крайней мере, около 20 из них уже нашли свое место в разных областях науки и техники. Лидерами здесь оказываются прометий-147 и тулий-170.

Первый служит источником излучения в атомных батарейках. Прометий-147 имеет много преимуществ по сравнению с другими радиоизотопами (и не только лан-





танойдов). У него сравнительно большой период полураспада (2,7 года) и мягкое (имеющее небольшую энергию) β^- -излучение. При работе с ним отпадает необходимость в сложных защитных приспособлениях.

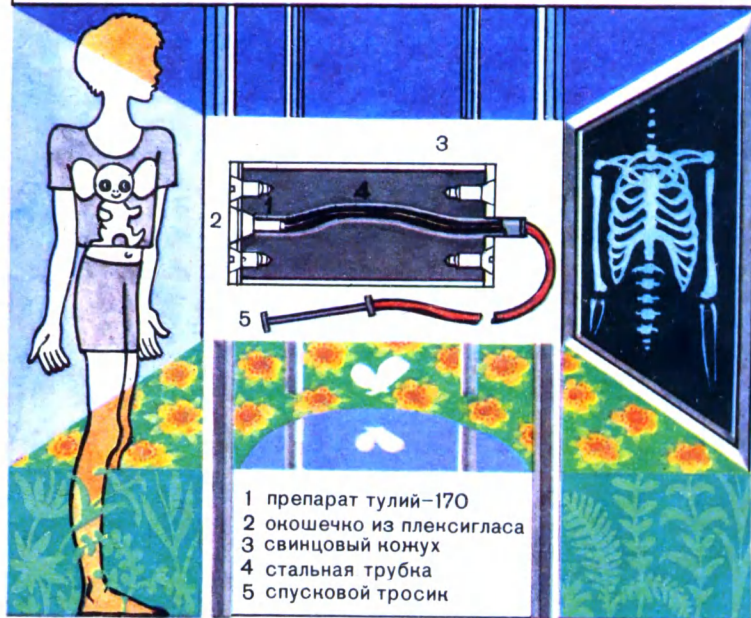
На с. 115 изображена атомная батарейка, работающая на прометии-147. Ее размеры миниатюрны — это диск величиной со шляпку обыкновенной кнопки и толщиной примерно 1 мм. Прост и принцип ее применения: энергия β^- -распада ^{147}Pm сначала превращается в световую энергию, которая с помощью кремниевых фотоэлементов преобразуется в электрическую. Активный слой батарейки (обозначен на рисунке цифрой 3) состоит из тонкоизмельченного фосфора и окиси прометия (в количестве 5 мг); β^- -частицы прометия вызывают свечение фосфора. Оно улавливается фотоэлементами (на рисунке — цифры 1, 2, 4, 5) и преобразуется в электрический ток. Батарейка может работать в очень широком диапазоне температур и способна производить энергию в течение 5 лет. Области применения прометиевой батарейки весьма разнообразны.

Тулий-170 становится конкурентом рентгеновских аппаратов. Его гамма-излучение позволяет просвечивать различные участки человеческого тела. Любой рентгеновский кабинет требует сложного оборудования, громоздких аппаратов, источника электроэнергии и специально обученного персонала. Обращение с тулиевой просвечивающей установкой несравненно проще. Она проста по устройству, портативна, компактна, не нуждается в электроэнергии и весит не более 20 кг. Для просвечивания в полевых условиях такая установка просто незаменима.

Излучение тулия-170 широко используется в гамма-дефектоскопии. С помощью этого метода удастся обнаруживать дефекты в различных металлических деталях.

Об очень интересном случае рассказывают археологи. Благодаря гамма-излучению тулия-170 на бронзовой

Портативный аппарат для дефектоскопии на изотопе тулия



прокладке древнейшего ассирийского шлема удалось обнаружить письма и символические знаки. Обычный рентгеновский аппарат здесь бы не помог, потому что шлем имел полусферическую форму.

Кроме тулия-170 в гамма-дефектоскопии применяются европий-155 и церий-144. В контроле за качеством различных изделий изотопы европия и церия не имеют себе равных.

Изотопы почти всех лантаноидов находят применение в качестве радиоактивных индикаторов в различных химических реакциях.

Вездесущие элементы. А ведь лантаноиды становятся вездесущими элементами. О главных направлениях их использования уже рассказано. Где же еще можно с ними встретиться?

Для этого вовсе не обязательно обращаться к новым и новейшим областям науки и техники. Достаточно взять те отрасли, которые существуют давным-давно.

Вот, например, химическая промышленность и проблема катализа. Ученые давно бьются над ее решением. Уже известны тысячи и десятки тысяч катализаторов для самых разнообразных процессов. В их списке почетное место занимают редкоземельные металлы и их соединения.

Особенно часто упоминаются соединения церия. Так, CeO_2 — прекрасный ускоритель реакции между окисью углерода и водородом, ведущей к получению ряда ценных продуктов. В присутствии ионов церия значительно быстрее происходит превращение анилина в хинон. Сульфат церия оказывается хорошим катализатором для окисления сернистого ангидрида в серный. Наконец, окисел церия используется в производстве уксусной кислоты. В качестве катализатора применяются также окиси и соли лантана и празеодима. Например, Pr_2O_3 способствует окислению аммиака при низких температурах. Манганат лантана применяется для окисления окиси углерода.

Большой спрос имеют соединения лантаноидов как промоторы — добавки к катализаторам. Так, если добавить 10% La_2O_3 к магниево-кремниевому катализатору ($\text{MgO} + \text{SiO}_2$), то выход углеводорода октана в ходе продуктов переработки нефти возрастает почти вдвое.

Но и в области катализа лантаноиды делают еще первые шаги.

Совсем другая сфера — электротехника и радиотехника. Элементы-близнецы и в ней пользуются вниманием. Фториды церия и лантана применяются в электродах дуговых ламп и прожекторов, в электронных

лампах. Лантаноиды — превосходные геттеры (поглотители остаточных газов). В радиоаппаратуре редкоземельные металлы входят в состав специальных радио-керамических материалов.

Мы взяли на выбор несколько участков человеческой деятельности. С таким же успехом можно было бы рассмотреть множество других областей: медицину и сельское хозяйство, пищевую промышленность и производство самосветящихся составов и т. д.

И везде мы увидели бы отчетливые следы редкоземельных элементов.

Будущее редких земель. В заголовке последней главы стоит, пожалуй, несколько риторический вопрос: наступит ли век редкоземельных элементов?

Так уж повелось, что XX столетие часто связывают с успехами какой-нибудь области человеческого знания или с широко используемыми материалами. Говорят, например, «век стали», «век электроники», «век алюминия», «век титана». И право же, каждое из этих словосочетаний имеет достаточно аргументов.

А как же наши редкоземельные элементы?

Скажем образно: их пора давно пришла, но век еще только-только наступает. Люди нарисовали уже довольно точную карту «редкоземельного континента», но еще не отразили на ней существенные детали и особенности рельефа.

Мы еще слишком мало знаем об индивидуальных свойствах отдельных редкоземельных металлов, о том, на что они способны. В познании этих важнейших тонкостей и заключается лейтмотив генерального исследования «редкоземельного континента».

Хотя редких земель и немало на Земле, они все же стоят пока еще очень дорого. Некоторые чистые лантаноиды в несколько раз дороже золота. Конечно, подобный фактор существенно тормозит их практическое применение. Значит, перед химиками встает проблема разработки новых, быстрых и эффективных способов

выделения и разделения редкоземельных элементов и методов приготовления их в металлическом состоянии.

**Вместо заключения:
есть ли «родственники»
у редкоземельных
элементов?**

Прежде всего давайте выясним: что мы понимаем под термином «родственники»? Для этого опять совершим путешествие по периодической системе элементов.

Если использовать язык электронных оболочек, то все известные нам химические элементы можно подразделить на четыре группы.

Во-первых, s -элементы, отвечающие значению орбитального квантового числа l , равному 0 (чтобы освежить в памяти это обстоятельство, прочитайте снова страницы 43—49 книги). К ним относятся водород, гелий, щелочные и щелочноземельные металлы.

Во-вторых, p -элементы ($l = 1$), входящие, как и s -элементы, в главные подгруппы групп периодической системы. Среди них встречаем металлы и неметаллы.

В-третьих, d -элементы ($l = 2$). Все они металлы и все входят в b -подгруппы системы элементов.

И наконец, четвертую группу составляют герои нашего повествования, f -элементы ($l = 3$), имеющие порядковые номера от 58 до 71.

Так вот, s -элементы имеют «родственников» во всех периодах таблицы Менделеева. Ими начинается каждый ее период. «Семья» p -элементов также имеет представителей во всех периодах, кроме первого. Что же касается d -элементов, то они встречаются только в больших периодах менделеевской системы, начиная с четвертого. Такое распределение «родственников», как мы уже рассказывали, составляет важнейший принцип структуры системы элементов.

«Семья» s -элементов, если можно так выразиться, очень дисциплинированная. Все ее члены обнаруживают много сходства в своем химическом поведении, если сравнивать s -элементы различных периодов. Резкое отличие проявляют только газообразные элементы первого периода — водород и гелий. Но они, помимо всего прочего, и самые первые элементы среди всех известных, а их атомы устроены проще всех других.

Изменения свойств p -элементов при переходе от одного периода к следующему выглядят гораздо более отчетливыми. На фоне периодической системы они отличаются наибольшим разнообразием своих особенностей. И это, как мы знаем, не случайность, а строгая закономерность, связанная со строением их атомов. И подобная же закономерность объясняет значительно большее подобие металлических d -элементов.

Итак, в периодической системе семь «семей» s -элементов, пять «семей» p -элементов и три «семьи» d -элементов. И только в шестом периоде появляется единственное в своем роде семейство химических «близнецов» — f -элементы. Но коль скоро принцип построения периодической системы элементов нам известен, то просто сделать вывод, что в следующем, седьмом периоде должно располагаться родственное семейство — $5f$ -элементы.

Это вовсе никакое не открытие Америки — это очевидно. И в таблице элементов, помещенной на третьей странице обложки, под рядом лантаноидов размещается аналогичный ряд $5f$ -элементов, или актиноидов. Он начинается с тория (порядковый номер 90) и заканчивается лоуренсием (порядковый номер 103). Актинидов, как и лантаноидов, четырнадцать.

Стало быть, ответ на поставленный в заголовке вопрос оказывается весьма простым: у $4f$ -элементов (шестой период) появляются «родственники» в лице $5f$ -элементов (седьмой период). Стоило ли, как говорится, огород городить! Но погодите, потому что...

...простота не всегда проста. Когда Нильс Бор строил теорию периодической системы, он не сомневался, что в согласии с законами строения атомов в седьмом периоде обязательно должно располагаться второе «редкоземельное семейство». Только не мог определенно сказать, какой химический элемент окажется его первым представителем.

«Да торий же!» — готов подсказать иной нетерпеливый читатель. Как $4f$ -элементы появляются после лантана, так и $5f$ -элементы должны объявить о себе после актиния — аналога лантана по периодической системе.

Во времена Бора периодическая система кончалась ураном. Слишком мало еще известных элементов было в седьмом периоде. Но, по логике нетерпеливого читателя, три из них — торий, протактиний и уран — должны были быть $5f$ -элементами. А следовательно:

торий должен был походить на церий; протактиний — на празеодим, уран — на неодим;

торий, протактиний и уран должны были обнаруживать большое сходство (иначе какое же это второе f -семейство: ведь оно тоже — семейство близнецов).

А как же дело обстояло в действительности? Торий кое в чем походил на церий, но протактиний и уран ничего общего не обнаруживали с празеодимом и неодимом. Химическое лицо этой «троицы» было таким, что химики единодушно относили 90-й, 91-й и 92-й элементы к d -элементам. К $6d$ -элементам. Физики же в то время не умели определять экспериментально электронные конфигурации атомов столь тяжелых элементов.

Поэтому-то Бор и заметил осторожно: если и существует другое «редкоземельное семейство», то оно должно начинаться где-то после урана. Но трансурановые элементы представляли в ту пору для ученых полнейшую загадку. Только на стыке 30-х и 40-х годов удалось синтезировать первые трансураны: нептуний ($Z=93$) и плутоний ($Z=94$). И выяснилось, что они

похожи на уран. Значит, ряд $5f$ -элементов должен начинаться действительно с урана, как и думал Бор? Но...

... второе «редкоземельное семейство» оказывается **своенравным**. Если все лантаноиды, как правило, трехвалентны, то для урана, нептуния и плутония эта валентность не характерна. Их легко перевести в шестивалентное состояние, что лантаноидам и «не снилось». Когда ученые приготовили следующие трансурановые элементы — амёриций ($Z = 95$) и кюрий ($Z = 96$), то казалось, что все встанет на свои места: для этих элементов трехвалентное состояние было довольно устойчивым. Тогда-то известный американский ученый Гленн Сиборг высказался, что второе f -семейство все же начинается с тория и ввел понятие «актиноиды». Своёобразие актиноидов по сравнению с лантаноидами Сиборг объяснил так: у легких актиноидов электронные подболочки $6d$ и $5f$ располагаются очень близко, и поэтому их атомы, в отличие от атомов лантаноидов, располагают бóльшим количеством электронов, способных принимать участие в химических связях. Отсюда вытекает четырехвалентность тория, пятивалентность протактиния, шестивалентность урана, нептуния и плутония. Поэтому-то актиноиды, если и считать их «родственниками» лантаноидов, — «родственники» весьма своенравные.

С легкой руки Сиборга актиноиды стали располагать внизу периодической системы под лантаноидами. Шли годы. Были синтезированы новые трансурановые элементы — кюрий и берклий, калифорний и эйнштейний, фермий и менделевий. Пришла очередь 102-го и 103-го элементов. Работая с ничтожными количествами новых трансуранов, проводя хитроумнейшие опыты, ученые доказывали, что во второй половине ряда актиноидов трехвалентность вступает наконец в свои права. Родственные узы двух f -семейств становились, казалось, достаточно надежными. Однако пришло время, когда...

...спокойствие опять нарушилось. И первыми его нарушили советские ученые — Николай Николаевич Крот и Анна Дмитриевна Гельман. В 1967 г. им удалось получить семивалентные нептуний и плутоний (а спустя семь лет — и америций). Не отставали и их американские коллеги. Они показали, что стабильность трехвалентного состояния у многих актиноидов в конце ряда — это не более, чем миф. Они установили удивительную прочность двухвалентных фермия, менделевия и 102-го элемента, получили четырехвалентный калифорний. Затем снова сказали свое слово наши соотечественники, приготовив соединения одновалентного менделевия.

И мы видим теперь, сколь богатую гамму валентностей обнаруживают актиноиды. Где уж там 4f-элементам с их однообразием трехвалентных состояний!

Если это так, то читатель-критик вправе спросить, какой же смысл заключается в выделении семейства актиноидов подобно семейству лантаноидов? Даже сам Сиборг заметил когда-то, что оба ряда не строго подобны, а существующее сходство, как мы видим, тает с годами.

Десятки лет бились ученые, чтобы найти удовлетворительный способ размещения редкоземельных элементов в периодической системе. С ними теперь более или менее ясно: хотя пятнадцати элементам тесновато в одной клетке лантана, но все же общепринятый вариант размещения 4f-элементов неплохо передает своеобразие их свойств — беспримерную химическую близость. Пятнадцать элементов в клетке актиния — это уже натяжка. Ведь почти каждый актиноид имеет свое оригинальное лицо, свою химию, которая то и дело обнаруживает новые удивительные особенности.

Правда, предлагались и другие варианты распределения 5f-элементов в менделеевской таблице, но они не выдерживали проверки временем, потому что были в достаточной степени искусственными.

А это позволяет сделать неожиданный вывод: задача размещения элементов второго «редкоземельного семейства» в таблице, такого размещения, которое не вызывало бы критики, — эта задача едва ли разрешима. Просто сложившаяся структура периодической системы оказывается слишком жесткой конструкцией, чтобы без ущерба для себя вместить актиноиды.

Что же, надо эту конструкцию перестраивать? Нет, для шести периодов она является весьма логичной и стройной. В действительности же явление периодичности изменения свойств химических элементов, подчеркнутое великим Менделеевым, оказывается гораздо более сложным и причудливым, чем это считалось несколько десятилетий назад.

И на этом фоне снова выявляется удивительное своеобразие редкоземельных элементов, действительно не имеющих себе подобных во всей периодической системе.

Все познается в сравнении — гласит древний афоризм. Сравнение лантаноидов с актиноидами заставило сверкнуть старинные редкие земли новыми гранями. Еще одна истина предстала перед учеными.

Почти двести лет насчитывает история химии редких земель. Но сколько еще нового предстоит узнать о них неутомимым и изобретательным исследователям. И если кто из читателей книги окажется среди них, право же, он об этом не пожалеет!





Цена истины

Рассказ о редкосе-
мельных элементах

Художники:

**Доброхотова-
Майкова Н.
Доброхотова-
Майкова Т.
Васин В.
Фото
Корзина Б.**

**Макет художника
Васина В.**

**Дмитрий Николаевич
Трифонов**

Редактор
О. Владимирская

Художественный
редактор
В. Храмов

Технические
редакторы
**О. Самойлова
и И. Пономаренко**

Корректор
И. В. Симаконя

ИБ № 115.

Содержание

**Маленькое
предисловие**

3

**Тернистый путь
открытий**

6

Рождение истины

33

**Элемент из
«запечатанного
конверта»**

81

**Наступит ли век
редкосемельных
элементов?**

107

**Вместо заключения:
есть ли
«родственники»
у редкосемельных
элементов?**

122



Издательство
«Педагогика»

A13009. Сдано в набор
12.08.76 г. Подписано в пе-
чать 11.03.77 г. Формат
70 × 100/32. Бумага офсет-
ная № 2. Печ л. 4,0. Усл.
печ. л. 5,16 Уч.-изд. л.
6,01. Тираж 200 000 экз.
(Т. п. 1977 г № 40)
Заказ 208; Цена 40 коп

Издательство «Педагоги-
ка» Академии педагоги-
ческих наук СССР и Го-
сударственного комитета
Совета Министров СССР
по делам издательств,
полиграфии и книжной
торговли.

Москва, 107066, Лефор-
товский пер., 8.

Ордена Трудового Крас-
ного Знамени Калинин-
ский полиграфический
комбинат Союзполиграф-
прома при Государствен-
ном комитете Совета Ми-
нистров СССР по делам
издательств, полиграфии
и книжной торговли.
г. Калинин, пр. Ленина, 5.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ
Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Вещество	I 6						VII 6						VIII 6					
1	H 1,0079 ВОДОРОД						Li 6,941 ЛИТИЙ						Na 22,9897 НАТРИЙ					
2	Be 9,0122 БЕРИЛЛИЙ						B 10,81 БОР						C 12,011 УГЛЕРОД					
3	Mg 24,305 МАГНИЙ						Al 26,98154 АЛЮМИНИЙ						Si 28,086 КРЕМНИЙ					
4	K 39,0983 КАЛИЙ						Ca 40,078 КАЛЬЦИЙ						Sc 44,9559 СКАНДИЙ					
5	Rb 85,4678 РУБИДИЙ						Sr 87,62 СТРОНЦИЙ						Y 88,9058 ИТРИЙ					
	Ag 107,8682 СЕРЕБРО						Cd 112,404 КАДМИЙ						In 114,818 ИНДИЙ					
6	Cs 132,90545 ЦЕЗИЙ						Ba 137,327 БАРИЙ						La 138,90547 ЛАНТАН					
	Au 196,96657 ЗОЛОТО						Hg 200,59 РУТУТЬ						Tl 204,38 ТАЛЛИЙ					
7	Fr [223] ФРАНЦИЙ						Ra 226,0254 РАДИЙ						Ac [227] АКТИНИЙ					

* ЛАНТАНОИДЫ

** АКТИНОИДЫ

58	Ce 140,12 ЦЕРИЙ	59	Pr 140,9077 ПРАЗЕДИЙ	60	Nd 144,24 НЕОДИМ	61	Pm [145] ПРОМЕТЕЙ	62	Sm 150,4 САМАРИЙ	63	Eu 151,964 ЕВРОПИЙ	64	Gd 157,25 ГАДОЛИНИЙ	65	Tb 158,92534 ТЕРБИЙ	66	Dy 162,50087 ДИСПРОЗИЙ	67	Ho 164,93032 ГОЛЬМИЙ	68	Er 167,259 ЭРБИЙ	69	Tm 168,93421 ТУЛЬМИЙ	70	Yb 173,05468 ИТТЕРБИЙ	71	Lu 174,967 ЛОРЕНЦИЙ
90	Th 232,03806 ТОРИЙ	91	Pa 231,03688 ПРОТАКТИНИЙ	92	U 238,02891 УРАН	93	Np 237,04817 НЕПТУНИЙ	94	Pu 244,06422 ПУТОНИЙ	95	Am [243] АМЕРИЦИЙ	96	Cm [247] КЮРИЙ	97	Bk [247] БЕРКЛИЙ	98	Cf [251] КАЛИФОРНИЙ	99	Es [252] ЭНСТЕДИНИЙ	100	Fm [257] ФЕРМИЙ	101	Md [258] МЕНДЕЛЕВИЙ	102	No [259] НОБЕЛИЙ	103	Lr [262] ЛОРЕНСИЙ

Атомный номер — 92 U
Атомная масса — 138,91
Расположение электронов по оболочкам — 2, 8, 18, 32, 50, 72, 98, 126, 154, 182, 210, 238, 266, 294, 322, 350, 378, 406, 434, 462, 490, 518, 546, 574, 602, 630, 658, 686, 714, 742, 770, 798, 826, 854, 882, 910, 938, 966, 994, 1022, 1050, 1078, 1106, 1134, 1162, 1190, 1218, 1246, 1274, 1302, 1330, 1358, 1386, 1414, 1442, 1470, 1498, 1526, 1554, 1582, 1610, 1638, 1666, 1694, 1722, 1750, 1778, 1806, 1834, 1862, 1890, 1918, 1946, 1974, 2002, 2030, 2058, 2086, 2114, 2142, 2170, 2198, 2226, 2254, 2282, 2310, 2338, 2366, 2394, 2422, 2450, 2478, 2506, 2534, 2562, 2590, 2618, 2646, 2674, 2702, 2730, 2758, 2786, 2814, 2842, 2870, 2898, 2926, 2954, 2982, 3010, 3038, 3066, 3094, 3122, 3150, 3178, 3206, 3234, 3262, 3290, 3318, 3346, 3374, 3402, 3430, 3458, 3486, 3514, 3542, 3570, 3598, 3626, 3654, 3682, 3710, 3738, 3766, 3794, 3822, 3850, 3878, 3906, 3934, 3962, 3990, 4018, 4046, 4074, 4102, 4130, 4158, 4186, 4214, 4242, 4270, 4298, 4326, 4354, 4382, 4410, 4438, 4466, 4494, 4522, 4550, 4578, 4606, 4634, 4662, 4690, 4718, 4746, 4774, 4802, 4830, 4858, 4886, 4914, 4942, 4970, 5000, 5028, 5056, 5084, 5112, 5140, 5168, 5196, 5224, 5252, 5280, 5308, 5336, 5364, 5392, 5420, 5448, 5476, 5504, 5532, 5560, 5588, 5616, 5644, 5672, 5700, 5728, 5756, 5784, 5812, 5840, 5868, 5896, 5924, 5952, 5980, 6008, 6036, 6064, 6092, 6120, 6148, 6176, 6204, 6232, 6260, 6288, 6316, 6344, 6372, 6400, 6428, 6456, 6484, 6512, 6540, 6568, 6596, 6624, 6652, 6680, 6708, 6736, 6764, 6792, 6820, 6848, 6876, 6904, 6932, 6960, 6988, 7016, 7044, 7072, 7100, 7128, 7156, 7184, 7212, 7240, 7268, 7296, 7324, 7352, 7380, 7408, 7436, 7464, 7492, 7520, 7548, 7576, 7604, 7632, 7660, 7688, 7716, 7744, 7772, 7800, 7828, 7856, 7884, 7912, 7940, 7968, 7996, 8024, 8052, 8080, 8108, 8136, 8164, 8192, 8220, 8248, 8276, 8304, 8332, 8360, 8388, 8416, 8444, 8472, 8500, 8528, 8556, 8584, 8612, 8640, 8668, 8696, 8724, 8752, 8780, 8808, 8836, 8864, 8892, 8920, 8948, 8976, 9004, 9032, 9060, 9088, 9116, 9144, 9172, 9200, 9228, 9256, 9284, 9312, 9340, 9368, 9396, 9424, 9452, 9480, 9508, 9536, 9564, 9592, 9620, 9648, 9676, 9704, 9732, 9760, 9788, 9816, 9844, 9872, 9900, 9928, 9956, 9984, 10012, 10040, 10068, 10096, 10124, 10152, 10180, 10208, 10236, 10264, 10292, 10320, 10348, 10376, 10404, 10432, 10460, 10488, 10516, 10544, 10572, 10600, 10628, 10656, 10684, 10712, 10740, 10768, 10796, 10824, 10852, 10880, 10908, 10936, 10964, 10992, 11020, 11048, 11076, 11104, 11132, 11160, 11188, 11216, 11244, 11272, 11300, 11328, 11356, 11384, 11412, 11440, 11468, 11496, 11524, 11552, 11580, 11608, 11636, 11664, 11692, 11720, 11748, 11776, 11804, 11832, 11860, 11888, 11916, 11944, 11972, 12000, 12028, 12056, 12084, 12112, 12140, 12168, 12196, 12224, 12252, 12280, 12308, 12336, 12364, 12392, 12420, 12448, 12476, 12504, 12532, 12560, 12588, 12616, 12644, 12672, 12700, 12728, 12756, 12784, 12812, 12840, 12868, 12896, 12924, 12952, 12980, 13008, 13036, 13064, 13092, 13120, 13148, 13176, 13204, 13232, 13260, 13288, 13316, 13344, 13372, 13400, 13428, 13456, 13484, 13512, 13540, 13568, 13596, 13624, 13652, 13680, 13708, 13736, 13764, 13792, 13820, 13848, 13876, 13904, 13932, 13960, 13988, 14016, 14044, 14072, 14100, 14128, 14156, 14184, 14212, 14240, 14268, 14296, 14324, 14352, 14380, 14408, 14436, 14464, 14492, 14520, 14548, 14576, 14604, 14632, 14660, 14688, 14716, 14744, 14772, 14800, 14828, 14856, 14884, 14912, 14940, 14968, 14996, 15024, 15052, 15080, 15108, 15136, 15164, 15192, 15220, 15248, 15276, 15304, 15332, 15360, 15388, 15416, 15444, 15472, 15500, 15528, 15556, 15584, 15612, 15640, 15668, 15696, 15724, 15752, 15780, 15808, 15836, 15864, 15892, 15920, 15948, 15976, 16004, 16032, 16060, 16088, 16116, 16144, 16172, 16200, 16228, 16256, 16284, 16312, 16340, 16368, 16396, 16424, 16452, 16480, 16508, 16536, 16564, 16592, 16620, 16648, 16676, 16704, 16732, 16760, 16788, 16816, 16844, 16872, 16900, 16928, 16956, 16984, 17012, 17040, 17068, 17096, 17124, 17152, 17180, 17208, 17236, 17264, 17292, 17320, 17348, 17376, 17404, 17432, 17460, 17488, 17516, 17544, 17572, 17600, 17628, 17656, 17684, 17712, 17740, 17768, 17796, 17824, 17852, 17880, 17908, 17936, 17964, 17992, 18020, 18048, 18076, 18104, 18132, 18160, 18188, 18216, 18244, 18272, 18300, 18328, 18356, 18384, 18412, 18440, 18468, 18496, 18524, 18552, 18580, 18608, 18636, 18664, 18692, 18720, 18748, 18776, 18804, 18832, 18860, 18888, 18916, 18944, 18972, 19000, 19028, 19056, 19084, 19112, 19140, 19168, 19196, 19224, 19252, 19280, 19308, 19336, 19364, 19392, 19420, 19448, 19476, 19504, 19532, 19560, 19588, 19616, 19644, 19672, 19700, 19728, 19756, 19784, 19812, 19840, 19868, 19896, 19924, 19952, 19980, 20008, 20036, 20064, 20092, 20120, 20148, 20176, 20204, 20232, 20260, 20288, 20316, 20344, 20372, 20400, 20428, 20456, 20484, 20512, 20540, 20568, 20596, 20624, 20652, 20680, 20708, 20736, 20764, 20792, 20820, 20848, 20876, 20904, 20932, 20960, 20988, 21016, 21044, 21072, 21100, 21128, 21156, 21184, 21212, 21240, 21268, 21296, 21324, 21352, 21380, 21408, 21436, 21464, 21492, 21520, 21548, 21576, 21604, 21632, 21660, 21688, 21716, 21744, 21772, 21800, 21828, 21856, 21884, 21912, 21940, 21968, 21996, 22024, 22052, 22080, 22108, 22136, 22164, 22192, 22220, 22248, 22276, 22304, 22332, 22360, 22388, 22416, 22444, 22472, 22500, 22528, 22556, 22584, 22612, 22640, 22668, 22696, 22724, 22752, 22780, 22808, 22836, 22864, 22892, 22920, 22948, 22976, 23004, 23032, 23060, 23088, 23116, 23144, 23172, 23200, 23228, 23256, 23284, 23312, 23340, 23368, 23396, 23424, 23452, 23480, 23508, 23536, 23564, 23592, 23620, 23648, 23676, 23704, 23732, 23760, 23788, 23816, 23844, 23872, 23900, 23928, 23956, 23984, 24012, 24040, 24068, 24096, 24124, 24152, 24180, 24208, 24236, 24264, 24292, 24320, 24348, 24376, 24404, 24432, 24460, 24488, 24516, 24544, 24572, 24600, 24628, 24656, 24684, 24712, 24740, 24768, 24796, 24824, 24852, 24880, 24908, 24936, 24964, 24992, 25020, 25048, 25076, 25104, 25132, 25160, 25188, 25216, 25244, 25272, 25300, 25328, 25356, 25384, 25412, 25440, 25468, 25496, 25524, 25552, 25580, 25608, 25636, 25664, 25692, 25720, 25748, 25776, 25804, 25832, 25860, 25888, 25916, 25944, 25972, 26000, 26028, 26056, 26084, 26112, 26140, 26168, 26196, 26224, 26252, 26280, 26308, 26336, 26364, 26392, 26420, 26448, 26476, 26504, 26532, 26560, 26588, 26616, 26644, 26672, 26700, 26728, 26756, 26784, 26812, 26840, 26868, 26896, 26924, 26952, 26980, 27008, 27036, 27064, 27092, 27120, 27148, 27176, 27204, 27232, 27260, 27288, 27316, 27344, 27372, 27400, 27428, 27456, 27484, 27512, 27540, 27568, 27596, 27624, 27652, 27680, 27708, 27736, 27764, 27792, 27820, 27848, 27876, 27904, 27932, 27960, 27988, 28016, 28044, 28072, 28100, 28128, 28156, 28184, 28212, 28240, 28268, 28296, 28324, 28352, 28380, 28408, 28436, 28464, 28492, 28520, 28548, 28576, 28604, 28632, 28660, 28688, 28716, 28744, 28772, 28800, 28828, 28856, 28884, 28912, 28940, 28968, 28996, 29024, 29052, 29080, 29108, 29136, 29164, 29192, 29220, 29248, 29276, 29304, 29332, 29360, 29388, 29416, 29444, 29472, 29500, 29528, 29556, 29584, 29612, 29640, 29668, 29696, 29724, 29752, 29780, 29808, 29836, 29864, 29892, 29920, 29948, 29976, 30004, 30032, 30060, 30088, 30116, 30144, 30172, 30200, 30228, 30256, 30284, 30312, 30340, 30368, 30396, 30424, 30452, 30480, 30508, 30536, 30564, 30592, 30620, 30648, 30676, 30704, 30732, 30760, 30788, 30816, 30844, 30872, 30900, 30928, 30956, 30984, 31012, 31040, 31068, 31096, 31124, 31152, 31180, 31208, 31236, 31264, 31292, 31320, 31348, 31376, 31404, 31432, 31460, 31488, 31516, 31544, 31572, 31600, 31628, 31656, 31684, 31712, 31740, 31768, 31796, 31824, 31852, 31880, 31908, 31936, 31964, 31992, 32020, 32048, 32076, 32104, 32132, 32160, 32188, 32216, 32244, 32272, 32300, 32328, 32356, 32384, 32412, 32440, 32468, 32496, 32524, 32552, 32580, 32608, 32636, 32664, 32692, 32720, 32748, 32776, 32804, 32832, 32860, 32888, 32916, 32944, 32972, 33000, 33028, 33056, 33084, 33112, 33140, 33168, 33196, 33224, 33252, 33280, 33308, 33336, 33364, 33392, 33420, 33448, 33476, 33504, 33532, 33560, 33588, 33616, 33644, 33672, 33700, 33728, 33756, 33784, 33812, 33840, 33868, 33896, 33924, 33952, 33980, 34008, 34036, 34064, 34092, 34120, 34148, 34176, 34204, 34232, 34260, 34288, 34316, 34344, 34372, 34400, 34428, 34456, 34484, 34512, 34540, 34568, 34596, 34624, 34652, 34680, 34708, 34736, 34764, 34792, 34820, 34848, 34876, 34904, 34932, 34960, 34988, 35016, 35044, 35072, 35100, 35128, 35156, 35184, 35212, 35240, 35268, 35296, 35324, 35352, 35380, 35408, 35436, 35464, 35492, 35520, 35548, 35576, 35604, 35632, 35660, 35688, 35716, 35744, 35772, 35800, 35828, 35856, 35884, 35912, 35940, 35968, 35996, 36024, 36052, 36080, 36108, 36136, 36164, 36192, 36220, 36248, 36276, 36304, 36332, 36360, 36388, 36416, 36444, 36472, 36500, 36528, 36556, 36584, 36612, 36640, 36668,



Читайте
следующую
книгу
библиотечки

«Ученые — школьнику»!

●
Что такое свет?

●
Откуда Земля получает энергию, поддерживающую жизнь на нашей планете?

●
Какие эксперименты легли в основу создания теорий относительности и квантовой механики?

●
Когда были изобретены телескоп и микроскоп — приборы, открывшие человеку мир космоса и микроорганизмов?

●
С помощью каких приборов измерены температуры звезд и Солнца, солнечные магнитные поля?

●
Как определить состав солнечного и звездного вещества?

●
Как устроен лазер?

●
Что такое голография?

●
Можно ли осуществить термоядерную реакцию с помощью лазерного луча?

●
Какое применение нашли лазеры в науке и технике?

●
На эти и другие вопросы вы найдете ответ в книге кандидата технических наук **В. И. Кузнецова**.
«Свет».



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ПЕДАГОГИКА»