

ОУ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

**НОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЕ
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Te	Pm	At	Fr		
Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf

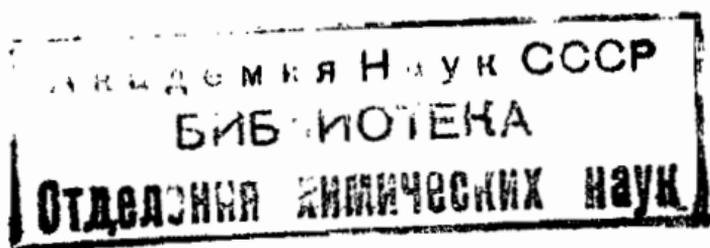
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

НОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЕ

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1953

Ответственный редактор
К. В. АСТАХОВ

ВВЕДЕНИЕ

Более 80 лет прошло со дня открытия гениальным русским ученым Д. И. Менделеевым одного из основных законов природы — периодического закона. Эти десятилетия ознаменовались крупнейшими открытиями в области химии и, особенно, физики, необычайно расширившими наши знания о строении вещества. Однако в свете этих открытий периодический закон Д. И. Менделеева не только не померк, но, напротив, приобрел важнейшее значение в исследованиях строения атомов, а позднее — и атомных ядер. Полностью оправдались пророческие слова Д. И. Менделеева о том, что будущее не грозит периодическому закону разрушением, а обещает только надстройку и развитие.

С законом Менделеева тесно связаны и работы по искусственному созданию новых элементов, о которых говорится в этой книге.

Напомним, что в момент открытия периодического закона химикам было известно о существовании всего 63 элементов, причем и среди этих элементов далеко не для всех были правильно установлены свойства, в том числе такое важнейшее свойство, как атомный вес. На основании периодического закона Д. И. Менделеев исправил атомные веса девяти элементов и предсказал существование двенадцати еще не открытых элементов, причем для трех элементов из числа этих двенадцати заранее точно описал физические и химические свойства. Предсказания Менделеева были полностью подтверждены опытом. Это был первый триумф периодического закона.

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

Однако и после открытия этих элементов в периодической системе Менделеева осталось четыре незаполненных места. Кроме того, оставалось неясным, заканчивается ли периодическая система ураном или могут существовать элементы более тяжелые, чем уран. Изучение строения и свойств атомных ядер привело к выводу, что элементы, не обнаруженные в природе, являются неустойчивыми, и поэтому их нельзя «открыть», а можно «синтезировать», получить из других элементов.

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

Чтобы понять, как решается проблема искусственного получения и выделения новых элементов, надо хотя бы в общих чертах ознакомиться с современными методами ядерной физики и радиохимии. Всем этим вопросам посвящены первые главы этой книги. В главе четвертой рассказывается о синтезе и свойствах четырех новых элементов — технеция, прометия, аstatина, франция, с получением которых заполнились «пустующие» места № 43, 61, 85 и 87 в периодической системе Д. И. Менделеева.

Наконец, в пятой главе рассмотрены зауранные элементы — от нептуния до калифорния, их физические и химические свойства, способы их выделения, место этих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

Искусственное получение новых элементов, равно как и все развитие науки о строении вещества, все больше и больше раскрывают величие периодического закона Д. И. Менделеева. Нет сомнения, что еще многие славные страницы науки будущего будут прочными нитями связаны с этим гениальным открытием нашего соотечественника.

Глава I

О СТРОЕНИИ АТОМОВ И АТОМНЫХ ЯДЕР

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

Закон Менделеева, доказавший периодическое изменение свойств элементов в зависимости от их атомного веса, явился, по меткому выражению академика Н. Д. Зелинского, «открытием взаимной связи всех атомов в мироздании». Он неизбежно должен был привести и привел к открытию строения атома, к подтверждению сложности атомов, казавшихся ранее простейшими из частиц, а в дальнейшем и к подтверждению сложности атомных ядер. Из периодического закона неизбежно следует, что атомы химических элементов состоят из более простых частиц и более того, что разные атомы построены из различных количеств одинаковых составных частей. Это отлично понимал сам Менделеев, который писал: «Легко предположить, но ныне пока нет еще возможно-

сти доказать, что атомы простых тел суть сложные существа, образованные сложением некоторых еще меньших частей, что называемое нами неделимым (атом) — неделимо только обычными химическими силами, как частицы (т. е. молекулы.— В. Г.) неделимы в обычных условиях физическими силами... Выставленная мною периодическая зависимость между свойствами и весом, повидимому, подтверждает такое предчувствие...»¹. Из каких же частиц построены атомы? Ответ на этот вопрос потребовал труда многих ученых в течение десятилетий.

§ 1. Электрон

Еще в самом начале XIX в. рядом ученых и в том числе известным русским физиком В. В. Петровым были проведены первые исследования прохождения электрического тока через растворы химических соединений — электролитов, сопровождающегося разложением (электролизом) этих соединений.

Количественные законы электролиза были открыты М. Фарадеем, который показал, что для электролитического выделения одного грамм-эквивалента любого элемента (равного атомному весу, деленному на валентность) нужно пропустить через раствор одинаковое количество электричества, а именно — 96 500 кулонов (т. е. $2,9 \cdot 10^{14}$ абсолютных электростатических единиц электричества — CGSE).

Открытое Фарадеем соответствие вполне определенного количества электричества одному грамм-эквиваленту любого элемента сегодня кажется нам однозначным доказательством существования «атомов электричества», связанных с атомами вещества и их составными частями. Такой вывод из работ Фарадея был сделан, однако, далеко не сразу; долгое время в науке продолжали господствовать представления об электрических жидкостях — отрицательной и положительной. Лишь в 1881 г. Г. Гельмгольц высказал идею об атомном строении электричества. Однако и после этого оставалось неизвестным, что именно представляют собой «атомы электричества»

¹ Д. И. Менделеев. Избр. соч., т. 2. Изд. АН СССР, 1934, стр. 111.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0					
1	1 H 1,0080								2 He 4,003					
2	3 Li 6,940	4 Be 9,02	5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,0000	9 F 19,000		10 Ne 20,183					
3	11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 30,98	16 S 32,06	17 Cl 35,457	18 Ar 39,944						
4	19 K 39,096	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,69				
	29 Cu 63,57	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,916	36 Kr 83,7						
5	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc (99)	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91	46 Pd 106,71				
	47 Ag 107,880	48 Cd 112,41	49 In 114,76	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 J 126,92	54 Xe 131,3						
	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57 La* 138,92	72 Hf 178,6	73 Ta 180,88	74 W 183,92	75 Re 186,31	76 Os 190,2	77 Ir 195,23					
6	79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po* 208	85 At* (211)	86 Rn 222						
7	87 Fr* 223	88 Ra* 226,05	89 Ac* 227,05	..										
* * * * *														
Ряд лантаноидов	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm (147)	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9	65 Tb 158,9	66 Dy 162,46	67 Ho 164,94	68 Er 167,2	69 Yb 169,4	70 Yt 173,04	71 Lu 174,99
Ряд актиноидов	90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 238,07	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251					

Рис. 1. Периодическая система Д. И. Менделеева в историческом плане

Подчеркнуты элементы, которые еще не были известны в момент открытия периодического закона, подчеркнуты символы элементов, для которых до Менделеева были неверно установлены атомные веса. Звездочками отмечены элементы, предсказанные Менделеевым, двумя звездочками — три элемента, для которых Менделеев подробно предсказал свойства

(т. е. определенные порции электрического заряда, носителями которых являются мельчайшие частицы вещества), каков знак и величина их заряда, какова масса носителей этого заряда.

Опытами по прохождению электрического тока через газы, выполненными в 80—90-х годах XIX в., был пролит новый свет на вопрос об «атомах электричества». В этих опытах использовались откачанные до сотысячных долей атмосферного давления стеклянные трубки, внутри которых были впаяны металлические электроды. На один из электродов — катод — подавался отрицательный потенциал, на другой — анод — положительный. При этом наблюдалось свечение стекла, расположенного против катода. Это свечение вызывалось потоком лучей, идущих от катода и названных поэтому катодными лучами.

Катодные лучи распространяются прямолинейно — перпендикулярно к катоду, независимо от положения анода и, попадая на стекло, вызывают яркое свечение — флуоресценцию.

В опытах Дж. Дж. Томсона и его сотрудников исследовалось поведение катодных лучей в электрическом и магнитном полях. Было обнаружено, что при пропускании катодных лучей между обкладками конденсатора поток лучей отклонялся по направлению от отрицательной обкладки к положительной (рис. 2). Из этого факта следовал вывод, что катодные лучи обладают отрицательным зарядом, поэтому они отталкиваются отрицательной обкладкой и притягиваются положительной. Отклонение катодных лучей от первоначального направления наблюдалось и при пропускании их между полюсами магнита, т. е. в магнитном поле.

Еще задолго до опытов Томсона было общеизвестно так называемое правило левой руки, согласно которому, если расставить большой, указательный и средний пальцы левой руки в трех перпендикулярных направлениях и направить указательный палец (по направлению силовых линий магнитного поля) от северного магнитного полюса к южному, а средний палец — по направлению тока, то большой палец покажет направление силы, действующей на проводник в магнитном поле. Правило левой руки было установлено до опытов, доказавших

отрицательность «атомов электричества», и за направление тока в этом правиле (как и вообще вплоть до наших дней в электротехнике) условно принято направление движения положительных зарядов.

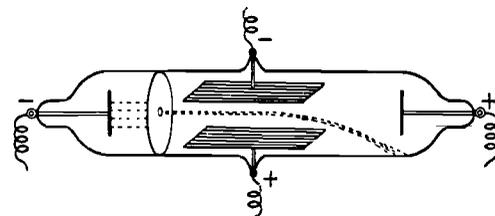


Рис. 2. Отклонение катодных лучей в электрическом поле

Обратимся теперь к рис. 3, представив себе, что катодная трубка помещена между северным и южным полюсами магнита. Магнитное поле на этом рисунке направлено от читателя. Если бы катодные лучи были положительными, т. е. ток был бы направлен слева направо,

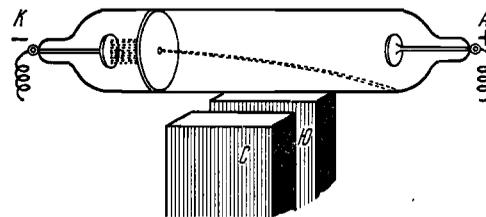


Рис. 3. Отклонение катодных лучей в магнитном поле

происходило бы отклонение лучей вверх. Опыт показал обратное и тем самым вновь подтвердил, что катодные лучи обладают отрицательным электрическим зарядом.

Из рис. 2 и 3 мы видим, что электрическое поле, в плоскости рисунка, и магнитное поле, перпендикулярное к плоскости рисунка, производят одинаковое действие, а именно — отклонение катодных лучей в плоскости рисунка. Наложив одновременно действие электрического и

магнитного поля так, чтобы одно из них отклоняло катодные лучи вверх, а другое вниз, можно взаимно скомпенсировать их действие и добиться того, чтобы катодные лучи двигались в таком же направлении, как и в отсутствие всякого поля.

Радиус кривизны траектории движения катодных лучей зависит от массы летящих частиц m , их заряда e и скорости v .

В электрическом поле с напряженностью E радиус кривизны определяется соотношением $r = \frac{mv^2}{eE}$.

В магнитном поле с напряженностью H радиус кривизны равняется $r = \frac{m \cdot v \cdot c}{eH}$ (c — скорость света). Если действия двух полей компенсируют друг друга, то, очевидно, $\frac{m \cdot v^2}{eE} = \frac{m \cdot v \cdot c}{eH}$ и, зная E и H , можно определить отношение заряда частиц, образующих катодные лучи, к их массе: $\frac{e}{m} = \frac{c^2 E}{r H^2}$.

Оказалось, что это отношение постоянно для всех катодных частиц, независимо от материала катода и вида газа, заполнявшего разрядную трубку, и равно

$$\frac{e}{m} = 5,3 \cdot 10^{17} \frac{\text{CGSE}}{\text{грамм}}.$$

Таким образом, было доказано, что «атомы электричества» несут отрицательный заряд и являются составной частью всех атомов. Эти отрицательные «атомы электричества» были названы электронами.

С открытием электронов стало ясно, что переносчики заряда при прохождении тока через растворы электролитов — положительные и отрицательные ионы — являются атомами или группами атомов с недостатком или с избытком электронов.

В начале XX в., на основании исследований броуновского движения, было определено число молекул в грамм-молекуле любого вещества — так называемое число Авогадро, равное $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$.

Зная это число, можно определить и величину заряда электрона. В самом деле, как показал Фарадей, одному

грамм-эквиваленту любого элемента отвечает количество электричества, равное 96500 кулонов, или $2,9 \cdot 10^{14}$ CGSE. Поскольку число атомов в грамм-атоме равняется $6,02 \cdot 10^{23}$, ясно, что величина элементарного заряда (электрона или одновалентного иона) есть

$$e = \frac{2,9 \cdot 10^{14}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE}.$$

В 1911 г. заряд электрона был определен прямым путем в результате весьма тонких опытов Милликена.

Мы уже говорили, что для электронов было установлено соотношение заряда и массы $\frac{e}{m}$. Очевидно, что теперь можно определить и массу электрона:

$$m = \frac{4,8 \cdot 10^{-10}}{5,3 \cdot 10^{-17}} = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ грамм}.$$

Эта масса примерно в 1840 раз меньше массы самого легкого атома — водорода.

§ 2. Радиоактивность

В 1895 г. немецкий физик В. Рентген обнаружил, что при попадании катодных частиц на различные материалы возникает новое излучение. В отличие от катодных лучей это излучение не отклоняется ни электрическим, ни магнитным полями и обладает большой проникающей способностью; оно проходит, почти не ослабляясь, сквозь экраны, полностью поглощающие катодные частицы. Это излучение представляет собой электромагнитные волны очень малой длины — в тысячи раз меньше длин волн видимого света. Среди прочих свойств новых лучей ученые заинтересовались их способностью засвечивать фотопластинки, обернутые в бумагу.

Французский физик А. Беккерель в 1896 г. начал выяснять, не обладает ли таким действием излучение фосфоресцирующих веществ, которые начинают сами светиться после освещения каким-либо источником. При этом Беккерель обнаружил, что соли урана испускают невидимые лучи, заставляющие почернеть закрытую фотографическую пластинку, даже и в тех случаях, когда

они не освещались предварительно солнечным светом. Это свойство урана было названо радиоактивностью. Над раскрытием загадки урана стали работать переехавшая во Францию из Польши молодая исследовательница Мария Склодовская-Кюри (1867—1934 гг.) и ее муж — французский физик Пьер Кюри (1859—1906 гг.).

В 1898 г. супругам Кюри удалось выделить из урановой руды два новых элемента — радий и полоний (названный так в честь Польши), а также обнаружить, что и торий, подобно урану, испускает невидимое излучение, обладает свойством радиоактивности. Радиоактивность радия оказалась в несколько миллионов раз сильнее радиоактивности равных весовых количеств урана, полоний же оказался еще почти в 3000 раз активнее радия.

Супруги Кюри испробовали десятки различных средств химического воздействия на радиоактивные вещества. Однако в каких бы соединениях ни присутствовали радиоактивные элементы, какими бы физическими и химическими свойствами ни обладали эти соединения, радиоактивные свойства оставались неизменными. Высокая температура или давление также не оказывали влияния на радиоактивные свойства. Стало очевидным, что явление радиоактивности связано с процессами, протекающими в глубинных «недрах» атомов, недоступных обычным средствам воздействия.

При исследовании радиоактивного излучения было обнаружено, что оно неоднородно по своему составу. В электрическом или магнитном поле это излучение (рис. 4) разделяется на три вида излучения, названных α - (альфа), β - (бета) и γ - (гамма)-излучениями. β -лучи оказались потоком отрицательно заряженных частиц — электронов, вполне подобных по своим свойствам катодным лучам и летящих со скоростями, вплоть до близких к скорости света. γ -лучи, не отклоняющиеся ни в электрическом, ни в магнитном поле, оказались схожими с рентгеновскими лучами, но обладали еще большей (в десятки и сотни раз) энергией и соответственно меньшей длиной волны.

Наконец, α -лучи оказались потоком ионов гелия с двойным положительным зарядом, летящих со скоростями, примерно в 20 раз меньшими, чем скорость света.

В 1900 г. английский ученый Э. Резерфорд, исследуя состав газа, появляющегося с течением времени над препаратом радия, показал, что этот газ есть смесь двух инертных газов — радона и гелия, причем количество радона, быстро возрастающее в течение первых нескольких дней, затем становится примерно постоянным; количество же гелия продолжает нарастать с постоянной скоростью. Гелий, накапливавшийся в сосуде над радием, возникал вследствие испускания препаратом α -частиц. Эти частицы — двукратно ионизированные атомы гелия, захватывая по два электрона, превращались в нейтральные атомы гелия. Причиной же появления радона одновременно с гелием являлось то, что атомы радия, испуская α -частицы, превращались в атомы другого элемента — радона. Таким образом, впервые было обнаружено в природе превращение элементов — элемент радий распадался на элементы гелий и радон.

После открытия превращения элементов стало понятным, почему никакие химические воздействия не влияли на радиоактивное излучение. Сущность радиоактивности состоит в самопроизвольных превращениях в глубинах атомов радиоактивных элементов, причем независимо от того, происходит ли при этом превращение элементов (как при испускании α - или β -частиц) или не происходит (как при испускании γ -лучей), радиоактивность связана с такими перестройками в атоме, для которых требуется

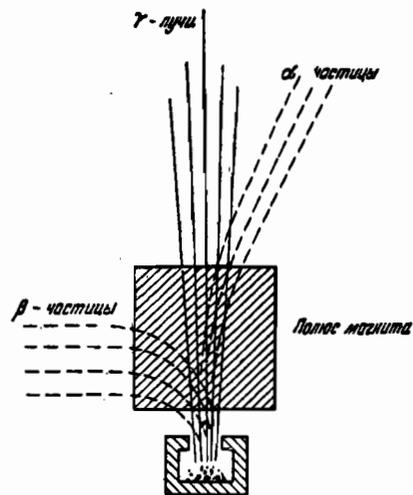


Рис. 4. Действие магнитного поля на разные виды радиоактивного излучения. Поле направлено перпендикулярно плоскости рисунка на читателя

энергия, не менее чем в сотни и тысячи, а иногда и сотни тысяч раз превосходящая энергию химических превращений. О величине энергии, связанной с радиоактивным распадом, можно судить хотя бы по тому, что испускаемые при этом α - и β -частицы имеют такие скорости, как если бы они ускорялись электрическим полем в несколько миллионов вольт.

Поскольку действие температуры, давления, химических реактивов не сказывается на радиоактивных свойствах элементов, скорость радиоактивного распада различных веществ, независимо от их состояния, может быть охарактеризована вполне определенным образом. Такой характеристикой является так называемый период полураспада радиоактивного элемента или средняя продолжительность его жизни. Периодом полураспада называется промежуток времени, в течение которого число радиоактивных атомов уменьшается вдвое. Средняя продолжительность жизни выводится из простого соотношения, что число актов радиоактивного распада в единицу времени всегда пропорционально числу еще не распавшихся атомов. В течение средней продолжительности жизни (которая в 1,44 раза больше периода полураспада) число данного вида радиоактивных атомов уменьшается в e раз (e — основание натуральных логарифмов, приблизительно равное 2,78).

Поскольку радиоактивный распад сопровождается превращением атомов, то в образце любого «материнского» радиоактивного вещества с течением времени появляются примеси продуктов его распада — так называемых «дочерних» веществ. Радий и полоний являются двумя представителями «дочерних» веществ распада урана. Поэтому их и удалось обнаружить при обработке урановой руды.

Если «дочерние» вещества тоже являются радиоактивными, то они будут, в свою очередь, испытывать радиоактивный распад и их концентрация в образце «материнского» вещества придет, в конце концов, к постоянному, уже не изменяющемуся значению. В образце радиоактивного вещества устанавливается равновесие, причем равновесные концентрации всех «дочерних» веществ пропорциональны их периодам полураспада.

Исходя из изложенного, становится понятным описанное выше различие в накоплении радона и гелия при распаде радия. Один из продуктов распада — радон — сам является радиоактивным, причем период его полураспада близок к 92 часам. Поэтому по истечении нескольких суток распад радона (скорость которого пропорциональна количеству радона) уже почти компенсирует его образование за счет распада радия, и количество радона более почти не увеличивается. Второй же продукт распада — гелий вполне устойчив, и его количество поэтому со временем непрерывно возрастает. Ясно далее, что количество радона приближается в описанных опытах к постоянству только благодаря контакту с «поставщиком» радона — радием. Если же отделить полученный радон от радия, то количество радона будет довольно быстро уменьшаться — через 92 часа останется лишь 50% от исходного количества, еще через 92 часа — 25% и т. д.

§ 3. Изотопы

В первые годы после обнаружения радиоактивных свойств урана, а затем и тория, вслед за открытием полония, радия и радона при исследовании свойств «дочерних» радиоактивных веществ были открыты новые элементы — актиний и протактиний, а также ряд других «элементов». Последние по своим химическим свойствам не отличались от названных выше семи элементов, но обладали существенно отличными основными характеристиками радиоактивного распада, а именно — периодами полураспада, видом и энергией испускаемых при распаде частиц. Полоний, радон, радий, актиний и протактиний легко разместились в периодической системе — существование этих элементов было предсказано еще самим Менделеевым. Но ряд других «элементов», открытых при изучении продуктов радиоактивного распада, оставался как бы без места в системе Менделеева. Это обстоятельство нашло свое отражение и в названиях, которые давались новым «элементам». Иногда их называли по основному элементу, из соединений которого они были получены. Так появились, например, названия UX_1 (уран-икс-один), UX_2 (уран-икс-два), UY (уран-игрек, открытый

в 1911 г. русским радиохимиком Г. Антоновым), UZ (уран-зет). Иногда же новые «элементы» получали особые названия, как, например, ионий или торон, химически неотличимые от тория и радона, но обладающие иными радиоактивными свойствами.

Разобраться в этих новых «элементах» помог периодический закон Менделеева, отводивший каждому элементу определенное место в периодической системе на основании совокупности его химических свойств. Поэтому химическая неразличимость отдельных «разновидностей» элементов, несмотря на различие радиоактивных свойств, заставляла поместить все такие «разновидности» в одну клетку системы Менделеева. В чем же причина различия физических, радиоактивных свойств химически идентичных «разновидностей» элементов? Эта причина может корениться в различном атомном весе.

В самом деле каждому элементу соответствует определенное место, занимаемое им в периодической системе. Но значит ли это, что все атомы данного элемента должны обладать одинаковым атомным весом, что именно атомный вес является главным свойством элементов. Нет, не значит. Это отличие понимал и сам Д. И. Менделеев, который в трех случаях поместил в системе более легкий элемент после более тяжелого (иод после теллура, никель после кобальта и, позднее, калий после аргона), показав этим, что периодический закон является более важным и общим, чем последовательность возрастания атомных весов.

Еще в 1881 г. А. М. Бутлеров предположил, что могут существовать разновидности атомов одного и того же элемента, обладающие одинаковыми химическими свойствами, но различные по массе. Это предположение оправдалось впервые именно на примере радиоактивных элементов, где существование «разновидностей» элементов с разными атомными весами можно было легко заметить благодаря различию радиоактивных свойств этих «разновидностей».

Такие «разновидности» элементов с разными атомными весами получили название изотопов (от греческого «изо» — одинаковый и «топос» — место), что означает: «занимающие одинаковое место».

Обнаружение изотопов со всей убедительностью показало, что основной характеристикой элементом является не атомный вес, а место, занимаемое элементом в периодической системе Менделеева, порядковый номер элемента. Среди элементов от таллия до урана было обнаружено более тридцати радиоактивных изотопов, испытывавших радиоактивный распад с испусканием α - или β -частиц и γ -лучей.

При размещении всех этих изотопов в периодической системе ученые исходили из установленного в 1913 г. К. Фаянсом и Ф. Содди закона сдвига при радиоактивном распаде, согласно которому при испускании α -частиц образуется элемент, отстоящий в периодической системе на две клетки влево от исходного, а при испускании β -частиц — элемент — на одну клетку вправо от исходного. При испускании только γ -лучей ядро атома переходит из возбужденного состояния в нормальное; при этом элемент не меняет своего места в периодической системе.

Атомные веса всех радиоактивных изотопов можно было определить, исходя из того, что при испускании α -частиц происходит уменьшение атомного веса на величину, равную атомному весу гелия, т. е. на 4 единицы, а при испускании β -частиц-электронов атомный вес практически не меняется.

Оказалось, что все радиоактивные изотопы образуют три ряда радиоактивного распада: первый начинается с урана — атомный вес 238, второй с тория — атомный вес 232 и третий с изотопа урана — атомный вес 235 (рис. 5).

Эти три ряда получили название рядов распада урана, тория и актиния — первые два по начальным членам ряда, а третий — по стоящему в ряду элементу актинию.

Каждый акт испускания α - или β -частицы (или, как иначе говорят, α - или β -распада) обязательно связан с превращением элементов. При этом испускание α - или β -частиц может сопровождаться испусканием γ -лучей или происходить без испускания γ -лучей.

Периоды полураспада членов всех трех рядов меняются в широчайших пределах — от миллиардов (уран) и десятков миллиардов лет (торий), до десятиллионных долей секунды (один из изотопов полония — ThC' — член ряда распада тория).

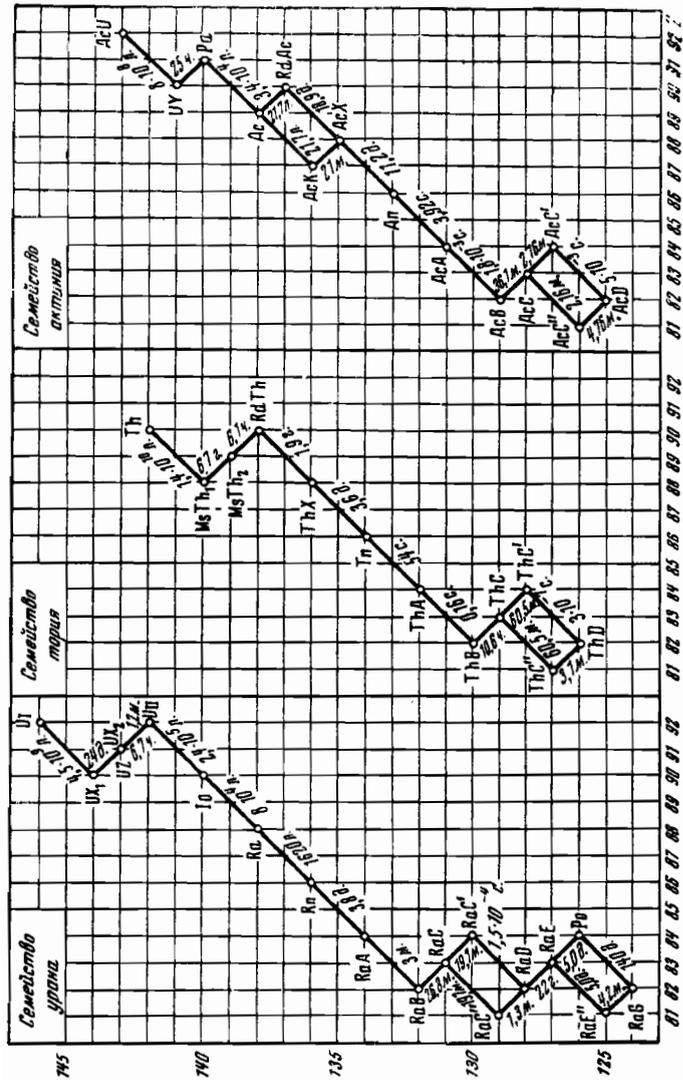


Рис. 5. Радиоактивные семейства (ряды распада) урана, тория и актиния

По горизонтальной оси — число протонов, по вертикальной оси — число нейтронов в ядрах разных изотопов, исходящих в эти три семейства

Ряды распада урана, актиния и тория заканчиваются образованием устойчивого элемента — свинца в виде трех изотопов (с атомными весами около 206, 207 и 208), которые на рис. 5 обозначены как RaG, ThD и AcD. Таким образом, было обнаружено, что изотопы имеются не только у радиоактивных, но и у устойчивых элементов.

В то время, как атомные веса ряда элементов, представляющих смесь нескольких изотопов, оказались заметно отличающимися от целых чисел (например, атомный вес хлора равен 35,457), атомные веса всех изотопов очень близки к целым числам. Такие целые числа, очень близкие к атомным весам изотопов, получили название массовых чисел изотопов и обозначаются в дальнейшем буквой A.

Легко понять, что поскольку в радиоактивных рядах распада урана, актиния и тория массовые числа у соседних членов ряда либо отличаются на 4 (при α -распаде), либо одинаковы (при β -распаде), то один и тот же изотоп не может быть членом сразу двух или более рядов распада. В ряду тория встречаются изотопы с массовыми числами, равными $A = 4n$: от $n = 52$ (свинец с $A = 208$) до $n = 58$ (торий с $A = 232$). В ряду урана изотопы имеют $A = 4n + 2$: от $n = 51$ (свинец с $A = 206$) до $n = 59$ (уран с $A = 238$), а в ряду актиния — $A = 4n + 3$: от $n = 51$ (свинец с $A = 207$) до $n = 58$ (уран с $A = 235$). Ряд распада с массовыми числами $A = 4n + 1$ в природе не был обнаружен.

Начиная с 1919 г. был осуществлен ряд способов исследования изотопов, позволивших выяснить, что большинство химических элементов является смесью устойчивых изотопов. Исследования изотопов основаны на упомянувшимся выше методе отклонения заряженных частиц в электрическом и магнитном полях, при помощи которого было определено соотношение заряда и массы $\frac{e}{m}$ для электрона.

Если ионизировать атомы какого-либо элемента и направить пучок ионов сквозь диафрагмирующие щели S_1 и S_2 в электрическое поле P_1P_2 (направленное в плоскости рис. 6), а затем в магнитное поле O (направленное перпендикулярно плоскости рисунка), то ионы, обладаю-

щие различными $\frac{e}{m}$, фокусируются в разных точках фото-
пластинки GF , оставляя на ней отпечаток.

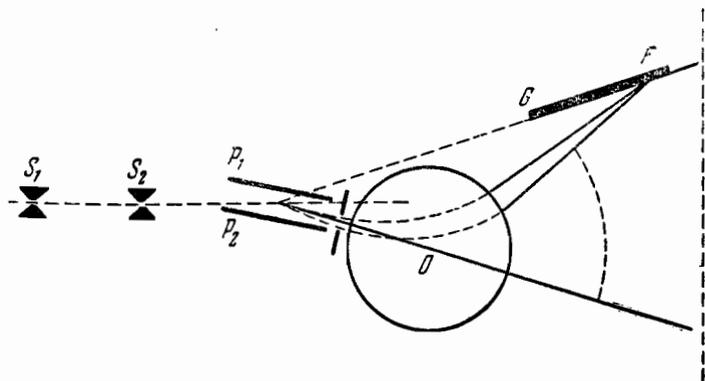


Рис. 6. Схема масс-спектрографа

Такое разделение ионов с разными $\frac{e}{m}$ происходит по той простой причине, что от величины $\frac{c}{m}$, как мы уже



Рис. 7. Массовый спектр изотопов олова, полученный при помощи масс-спектрографа

говорили при описании опытов с катодными лучами, зависит кривизна траектории частиц в электрическом и магнитном полях. Если заряд различных ионов e одинаков, а различаются только их массы, то каждому отпечатку на фотопластинке отвечают ионы с разными массами. Подобно тому, как при пропускании через призму света, испускаемого возбужденными атомами, можно наблюдать

характерный спектр, состоящий из отдельных очерченных линий на сплошном фоне, так и при пропускании пучка смеси различных ионов через электрическое и магнитное поля (играющие роль призмы) можно получить на фотопластинке линии, отвечающие различным массам ионов (рис. 7). Поэтому прибор, разделяющий таким образом ионы разной массы, получил название масс-спектрографа, а получаемые при помощи этого прибора фотографии — масс-спектров или спектров масс.

По интенсивности линий, соответствующих разным массам, можно определить не только число изотопов данного элемента, но и относительную распространенность различных изотопов.

В современных масс-спектрографах достигнута очень высокая разрешающая способность, позволяющая определять массы с точностью до четвертого-пятого знаков после запятой. На рис. 8 изображена фотография спектра масс смеси ионов тяжелого изотопа водорода-дейтерия — H^{2+} и молекулярных ионов водорода H^+ (расстояние между линиями увеличено по сравнению с оригинальным снимком в 5 раз). Атомный вес H^2 равен 2,01473, молекулярный вес H_2 равен 2,01626, т. е. больше только на 0,07% — однако линии, соответствующие столь близким массам, заметно отстоят одна от другой.

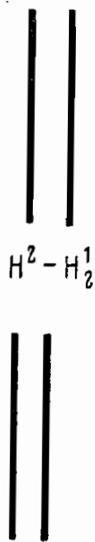


Рис. 8.

§ 4. Порядковый номер элементов в системе Д. И. Менделеева и строение атома

Вернемся теперь к периодической системе Д. И. Менделеева. Почему место, занимаемое различными элементами в системе, имеет решающее значение в определении самого понятия химического элемента?

С ответом на этот вопрос связаны все успехи в раскрытии строения атомов и атомных ядер.

Мы уже говорили выше, что в состав всех атомов входят отрицательно заряженные электроны — частицы, которые в 1840 раз легче самого легкого из атомов.

Но атомы в целом являются, как известно электро-нейтральными, и лишь при отрыве или присоединении к атомам электронов образуются положительные или отрицательные ионы. Стало быть, отрицательный заряд электронов должен компенсироваться равным по величине положительным зарядом каких-то других частиц, входящих в состав атомов.

В начале XX в. считалось, что как положительное, так и отрицательное электричество равномерно распределены по всему объему атомов. Носители отрицательного электричества — электроны — были уже тогда известны, о носителях же положительного электричества никаких определенных сведений не было.

Однако представления о равномерном распределении заряда и массы по объему атома были опровергнуты в 1911 г. опытами Э. Резерфорда, доказавшим существование атомного ядра. Резерфорд подвергал тонкие фольги из разных материалов бомбардировке α -частицами, испускаемыми радиоактивными препаратами. Если бы положительный заряд был равномерно распределен по всему объему атома, то все α -частицы, пролетая сквозь атомы, не испытывали бы заметных отклонений от первоначального направления. На самом же деле оказалось, что хотя многие α -частицы, проходя через тонкие фольги, почти не меняют направления движения, в отдельных случаях происходит очень сильное отклонение, вплоть до направления, обратного первоначальному (рис. 9).

Из этих опытов был возможен только один вывод: положительный заряд атома не распределен равномерно, но сконцентрирован в относительно малом объеме внутри атома.

Таким образом, было доказано существование атомного ядра, диаметр которого примерно в 100 тыс. раз меньше диаметра всего атома и в котором сосредоточен весь положительный заряд атома и практически вся его масса, ибо масса носителей отрицательного заряда — электронов — составляет несколько сотых долей процента от общей массы атома.

Поскольку диаметр ядра менее диаметра атома в 100 тыс. раз, то объем ядра меньше объема всего атома примерно в 10^{15} раз. Между тем, в этом ничтожном объеме содержится почти вся масса атома. Легко понять, сколь огромен «удельный вес» атомных ядер. Один кубический

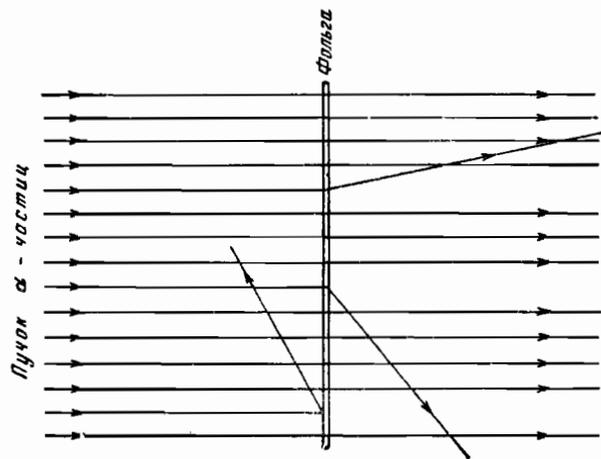


Рис. 9. Схема рассеяния α -частиц атомами. При прохождении вдали от ядра α -частицы не отклоняются. При прохождении вблизи ядра возможны отклонения на большие углы.

сантиметр, сплошь заполненный атомными ядрами, должен был бы весить около 170 млн. тонн.

Подробный расчет рассеяния α -частиц, основанный на формуле взаимодействия одноименных зарядов, позволил определить величину заряда атомных ядер тех материалов, на которых происходило рассеяние. Оказалось, что заряд ядер разных атомов, выраженный в единицах заряда электрона, равен номеру клетки, занимаемой элементом в периодической системе Менделеева.

Поскольку атом в целом является электронейтральным, то, очевидно, суммарный отрицательный заряд расположенных вне атомного ядра электронов должен компенсировать положительный заряд ядра.

Следовательно, число электронов в атоме должно равняться опять-таки порядковому номеру соответствующего элемента в периодической системе Менделеева. Отсюда вытекает фундаментально важное значение номера элемента в периодической системе (так называемого атомного или порядкового номера), обозначаемого в дальнейшем Z . Это есть положительный заряд ядра атома данного элемента и одновременно число электронов в атоме. С тем, чтобы подчеркнуть роль Д. И. Менделеева в развитии понятия порядкового номера, советские химики часто называют Z числом Менделеева.

Две величины — атомный номер Z и массовое число A — полностью характеризуют атом. Атомы с одинаковым Z , но разным A есть атомы изотопов данного элемента. Если массовые числа A двух атомов одинаковы, но атомные номера их Z различны, то такие атомы называются изобарами.

После опытов Резерфорда широкое распространение получила «планетарная» модель атома, согласно которой в центре атомов наподобие солнца в планетной системе расположено положительно заряженное атомное ядро, а вокруг ядра расположены на разных орбитах, как планеты вокруг солнца, отрицательные электроны, сумма зарядов которых равна заряду ядра.

Таким образом, планетарная модель атома приняла вполне конкретные очертания: стало ясно, что центром атома является ядро с зарядом $+Z$, а вокруг этого ядра расположено Z электронов с общим зарядом $-Z$. Н. Бор в 1913 г. произвел расчет этой модели.

Трудности, связанные с планетарной моделью атома, состояли в том, что, согласно утвердившимся в XIX в. представлениям, всякое заряженное тело, вращаясь по орбите, должно было бы непрерывно излучать электромагнитные волны, а это с необходимостью привело бы к остановке вращения и падению с орбиты на центральный заряд. В основу расчетов было положено поэтому предположение, что существуют определенные орбиты, при вращении электрона по которым излучения не происходит; излучение же имеет место лишь при переходе электрона с одной орбиты на другую. Эти «дозволенные» орбиты не могут иметь любые радиусы, они, как говорится в физике,

квантованы — их радиусы меняются не непрерывно, но определенными скачками. Так, если радиус ближайшей к ядру орбиты равен r , то возможны только орбиты с радиусами $4r$, $9r$, $16r$ и т. д., т. е. 2^2r , 3^2r , 4^2r и т. д.

В результате расчетов было найдено, какой энергией обладает электрон, находясь в разных атомах на первой, второй, третьей и более дальних орбитах. После определения этой энергии можно было рассчитать и разности энергий между орбитами, т. е. длину волны света, излучаемого при переходе электронов с одних орбит на другие. Эти длины волн оказались в прекрасном соответствии с линиями, наблюдавшимися при спектроскопическом исследовании.

Неприменимость привычных классических представлений к ряду явлений, связанных со строением атома, открытие взаимопревращения элементов и ряд других крупные открытия привели в начале XX в. к тому, что некоторые физики, не сумев понять значения этих новых фактов, не владея диалектическим материализмом, скатились в сторону идеализма. Путаные философские воззрения этих физиков, доходивших до утверждений об уничтожимости материи, о возможности существования движения без материи, о непознаваемости законов природы, были разоблачены В. И. Лениным в его гениальной книге «Материализм и эмпириокритицизм». В. И. Ленин указывал, что «сегодняшний «физический» идеализм... означает только то, что одна школа естествоиспытателей в одной отрасли естествознания скатилась к реакционной философии, не сумев прямо и сразу подняться от метафизического материализма к диалектическому материализму. Этот шаг делает и сделает современная физика, но она идет к единственно верному методу и единственно верной философии естествознания не прямо, а зигзагами, не сознательно, а стихийно, не видя ясно своей «конечной цели», а приближаясь к ней ощупью, шатаясь, иногда даже задом. Современная физика лежит в родах. Она рождает диалектический материализм»¹.

Эти слова и сегодня так же значимы, как в день их написания. Оправдались предсказания В. И. Ленина о том,

¹ В. И. Ленин. Соч., т. 14, стр. 299.

что все новые открытия найдут себе объяснение, и если для этого объяснения потребовалось ввести много новых представлений, потребовалось создать новые отрасли науки, вроде квантовой механики, то тем нагляднее торжество человеческого разума, все более глубоко познающего объективные законы природы. Все новые и новые подтверждения находят в новых открытиях (о части которых будет сказано ниже) ленинское положение, что «электрон так же неисчерпаем, как и атом...»¹. И с особой силой звучит предостережение В. И. Ленина о физиках-идеалистах, что «ни единому из этих профессоров, способных давать самые ценные работы в специальных областях... нельзя верить ни в едином слове, раз речь заходит о философии»².

Ярким тому примером является хотя бы Бор, который, будучи автором первой теории атома, основанной на квантовых представлениях, наряду с этим выступал с порочными идеалистическими взглядами, вплоть до идеи о неприменимости закона сохранения энергии к атомным процессам.

Из теории планетарной модели атома следовало, что длины волн (и тем самым частоты) разных спектральных линий атомных спектров должны определенным образом зависеть от зарядов атомных ядер. (Напомним, что заряд ядра атома определяет место элемента в периодической системе Менделеева).

Особенно просто можно было проследить эту зависимость для рентгеновских спектров, образующихся при бомбардировке электронами, ускоренными электрическим полем до десятков тысяч вольт, разных материалов, нанесенных на антикатод — пластинку, расположенную в разрядной трубке против катода.

Планетарная модель атома позволяет легко объяснить происхождение рентгеновских спектров. Поскольку электрон и ядро заряжены разноименно, между ними действуют электрические силы притяжения. Эти силы тем больше, чем ближе электрон к ядру. Поэтому прочнее всего связаны в атоме электроны наиболее близкой к ядру

первой орбиты, менее прочно — электроны второй, третьей орбит и т. д.

При бомбардировке антикатада электронами большой энергии из атомов элемента, нанесенного на антикатод, вырываются электроны даже с самых близких к ядру орбит. На освободившиеся при этом места переходят электроны с более удаленных орбит. Такие переходы сопровождаются излучением рентгеновских лучей, обладающих наибольшей частотой и наименьшей длиной волны среди атомных спектров. Рентгеновские спектры состоят из нескольких серий. Переход электронов на ближайшую к ядру орбиту сопровождается излучением так называемой *K*-серии, на вторую орбиту — излучением *L*-серии, на третью орбиту — *M*-серии и т. д. (рис. 10). Каждая серия состоит из многих линий. Так, в *K*-серии переход со второй орбиты на первую дает линию K_{α} с третьей на первую — K_{β} , с четвертой на первую — K_{γ} и т. д. Возбуждение *K*-, *L*- и *M*-серий рентгеновских спектров показано на рис. 10. В каждой серии есть граничная — максимальная — частота, отвечающая захвату свободного электрона соответствующей орбитой. Эти максимальные частоты особенно просто связаны с атомным номером элементов Z , например, максимальная частота в *K*-серии $\nu_{K \max} = R(Z-1)^2$, где R — постоянная величина, определенная задолго до появления планетарной модели атома и теоретически объясненная этой моделью.

Очевидно, что зависимость $\sqrt{\nu_{\max}}$ от Z (или $\sqrt{\frac{1}{\lambda_{\min}}}$ от Z , ибо максимальной частоте ν_{\max} отвечает минимальная длина волны $\lambda_{\min} = \frac{c}{\nu}$) изображается прямой линией, как это и показано для *K*-, *L*- и *M*-серий на рис. 11.

Зная граничную частоту в какой-либо из рентгеновских серий, можно определить атомный номер элемента. Для определения частоты рентгеновских лучей используют явление интерференционного отражения при прохождении этих лучей через кристаллы. Расчет частоты рентгеновских лучей из известных углов отражения и размеров кристаллической решетки выполняется при помощи формулы, независимо выведенной в 1912 г. рус-

¹ В. И. Ленин. Соч., т. 14, стр. 249.

² Там же, стр. 327—328.

ским ученым Ю. В. Вульфом и англичанином У. Бреггом.

В 1913—1914 гг. английский физик Г. Мозели принял широкие исследования рентгеновских спектров. Установив закон $\nu_{L, \max} = R(Z - 1)^2$ и определив частоты линий серии K для ряда элементов, Мозели определил

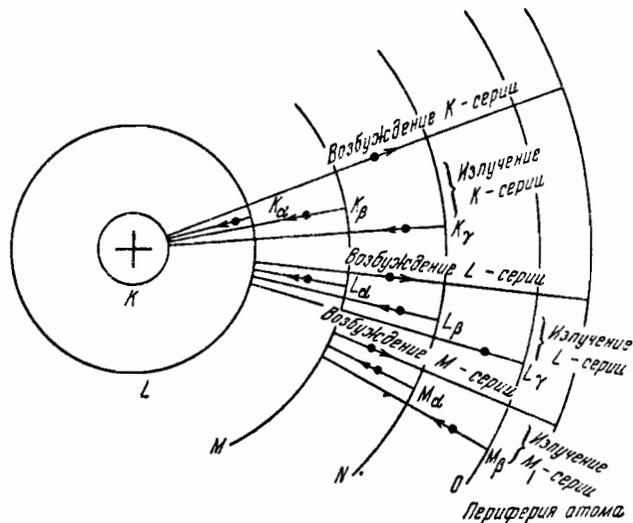


Рис. 10. Схема возникновения атомных спектров при переходах электронов, исходящая из планетарного строения атома

атомные номера этих элементов. В результате этих опытов окончательно подтвердились порядковые номера, занимаемые элементами в периодической системе элементов. Снова ученые убедились в гениальной прозорливости Д. И. Менделеева, правильно разместившего в периодической системе элементы даже в тех случаях, когда более легкий элемент приходилось ставить после более тяжелого. Особенно поучительным является пример с кобальтом и никелем. По своим химическим свойствам оба эти элемента очень близки, оба они вместе с железом входят в первую триаду восьмой группы периодической системы.

Атомный вес кобальта больше, чем у никеля. Однако Менделеев, руководствуясь тончайшими различиями в свойствах этих элементов, поместил в системе никель после кобальта. Спустя более сорока лет опыт показал, что действительно заряд ядра кобальта $-Z = 27$, а никеля $-Z = 28$.

Прямое определение порядковых номеров элементов пролило свет на строение шестого периода периодической системы. Оказалось, что в шестом периоде насчитывается не 18 элементов, как в четвертом и пятом, а 32 элемента. На основании данных для рентгеновских спектров можно было окончательно установить, какие имеются пропуски в периодической системе, какие элементы нужно еще искать.

Выше мы говорили, что к 1869 г. было известно всего 63 элемента. В 1875—1886 гг. были открыты 3 элемента — галлий, скандий и германий, свойства которых точно предсказал Д. И. Менделеев на основании периодического закона. В конце XIX в. были открыты пять инертных газов — гелий, неон, аргон, криптон, ксенон.

Супруги Кюри и их последователи открыли примерно в это же время пять радиоактивных элементов — радий, полоний, актиний, протактиний и радон (шестой инертный газ). Кроме того, после 1869 г. было открыто много новых редкоземельных элементов — лантанидов. В первых вариантах периодической системы Менделеева, кроме самого лантана, из числа этих элементов приводилось три — церий, дидим и эрбий.

Исследования редкоземельных элементов затруднялись чрезвычайной близостью их химических свойств, препятствовавшей успешному их разделению. Около сорока лет считалось, например, что существует элемент дидим, и лишь в 1885 г. было показано, что это есть на самом деле смесь двух элементов, названных празеодимом и неодимом. Точно так же оказалось, что вещество, принимавшееся за элемент эрбий, есть смесь двух элементов — за одним из них оставили название эрбий, второй назвали иттербием.

Таким образом, число известных редкоземельных элементов увеличилось на два. Кроме того, в 1879—1907 гг. было открыто еще 8 редкоземельных элементов, и общее их число (без лантана) возросло с трех до тринадцати.

Атомные номера этих элементов оказались равными 58, 59, 60 и 62—71.

До построения теории атомных спектров появились сообщения об открытии в спектрах туманностей солнечной короны и северного сияния якобы новых элементов — небуллия, корония и других. После изучения их спектров оказалось, что линии небуллия в действительности являются линиями железа, а линии корония — кислорода. Эти линии возникают при таких давлениях и температурах, которые не могли быть созданы при обычных спектроскопических опытах.

Итак, общее число известных к 1914 г. элементов — от водорода ($Z = 1$) до урана ($Z = 92$) — составляло 86. «Пропущенными» в системе оказались шесть элементов с атомными номерами $Z = 43, 61, 72, 75, 85, 87$. Однако, несмотря на эти пробелы, было уже ясно, что в первом периоде системы Менделеева должны находиться два элемента — водород и гелий, во втором и третьем — по восемь элементов, в четвертом и пятом — по восемнадцать, в шестом — тридцать два элемента.

Такое строение периодической системы Менделеева явилось ключом к разгадке строения электронных оболочек, окружающих атомное ядро.

§ 5. Строение электронных оболочек атомов и химические свойства элементов

Раздел, к которому мы сейчас переходим, является, пожалуй, наиболее трудным для простого и наглядного объяснения. Однако опустить этот раздел было бы нецелесообразно, ибо дальше мы будем подробно обсуждать место, занимаемое зауроновыми элементами в периодической системе Менделеева и, в связи с этим, строение наружных электронных оболочек атомов этих элементов. Поэтому мы должны хотя бы в общих чертах осветить строение электронных оболочек и показать его непосредственную связь с периодическим законом Менделеева.

Вопрос о расположении электронов вокруг атомного ядра в количественной, точной форме был впервые поставлен теорией Бора. В этой теории к атому были впервые применены квантовые представления, т. е. было пред-

ложено, что расстояние электронов от атомного ядра, а следовательно, и энергия связи электронов с атомным ядром, или, как говорят, энергетические уровни электронов в атоме могут изменяться не непрерывно, но скачками, порциями — квантами. Квантованность энергетических уровней атома объяснила и вид атомных спектров, которые являются не сплошными, а состоят из отдельных линий, образующих серии, отвечающие переходу с разных уровней на первый, второй, третий уровни и т. д.

В рамках теории Бора первому уровню, т. е. ближайшему к ядру электрону, наиболее прочно связанному электрическими силами с ядром, отвечает первая «дозволенная» орбита с радиусом r_0 , второму уровню — вторая «дозволенная» орбита с радиусом $2^2 r_0 = 4 r_0$, третьему уровню — третья «дозволенная» орбита с радиусом $3^2 r_0 = 9 r_0$ и т. д. Номер орбиты n , соответствующий данному электронному уровню и радиусу $n^2 r_0$, получил название первого (или главного) квантового числа. Число n может принимать значения 1, 2, 3., т. е. равняться любому целому числу.

Надо сразу сделать оговорку, что теория Бора, хорошо объяснившая спектральные линии простейшего, водородного атома, отвечающие переходу единственного электрона этого атома с первого уровня (на котором он находится в нормальном состоянии) на другие уровни, оказалась не в силах точно описать спектры более сложных атомов. Для объяснения суммы экспериментальных данных потребовался ряд усложнений теории Бора, которые лишили ее наглядности и сделали внутренне противоречивой. В конечном счете, атомная физика отказалась от теории Бора, ибо оказалось возможным дать иное, более строгое и точное описание строения атома, исходя из уравнений волновой механики. Оказалось, в частности, что представление об определенных орбитах вращения электрона вокруг ядра является слишком упрощенным и правильнее говорить о нескольких оболочках, в которых располагаются окружающие ядро электроны. Первое (главное) квантовое число, означавшее в рамках старой теории номер орбиты, сохранило и в новой теории смысл номера электронной оболочки (расстояния от оболочки до атомного ядра).

Итак, электроны, окружающие ядро, расположены в нескольких электронных оболочках, причем, чем больше номер такой оболочки, чем больше главное квантовое число n , тем дальше находится оболочка от ядра, тем слабее связаны с ядром входящие в состав оболочки электроны.

В образовании химической связи между атомами принимают участие наиболее слабо связанные с ядром электроны, расположенные в наружной (или ближайшей к наружной) электронной оболочке. Поэтому валентность атомов, их способность к химическому взаимодействию определяется в основном строением наружной электронной оболочки. О чем же говорит в таком случае открытая Менделеевым периодичность химических свойств элементов? О том, что по мере увеличения порядкового номера элемента в периодической системе, по мере возрастания числа электронов, окружающих ядро, наступает момент, когда заканчивается заполнение данной электронной оболочки и начинается заполнение следующей оболочки.

При этом элементы с одним, двумя, тремя и т. д. электронами в новой оболочке воспроизводят химические свойства элементов, имевших тоже один, два, три и т. д. электрона в наружной оболочке, но число электронных оболочек которых было на единицу меньше.

Таким образом, номер наружной электронной оболочки или число всех электронных оболочек, окружающих атомное ядро данного элемента, равняется номеру периода, в котором располагается этот элемент в периодической системе Менделеева.

В этой связи между главным квантовым числом n , характеризующим номер наружной электронной оболочки, и номером периода системы Менделеева кроется ответ и на другой вопрос — сколько электронов может «поместиться» в различных оболочках?

Как могут характеризоваться состояния окружающих атомное ядро электронов? Первой их характеристикой является номер занимаемой электроном оболочки — главное квантовое число n .

Второй такой характеристикой является форма электронной оболочки. В рамках старой теории Бора эта вто-

рая характеристика может быть объяснена более наглядно. В самом деле, форма орбит обращения электронов вокруг ядра может быть не только круговой, но и эллиптической. Если для круговой орбиты достаточно задать лишь одну величину — радиус, чтобы точно ее определить, то для эллиптической орбиты надо уже задать две величины — например большую и малую полуоси эллипса. Распространение квантовых представлений на эллиптические орбиты приводит к необходимости предположения, что, подобно тому, как радиус круговой орбиты может принимать не любые, но лишь определенные квантовые значения ($r = n^2 r_0$, где $n = 1, 2, 3$ и т. д.), так и соотношение малой и большой полуосей эллиптических орбит может быть не любым, но тоже квантовано.

Так, если главное квантовое число равняется n , то определяющее форму эллиптической орбиты второе (азимутальное) квантовое число l может принимать только целочисленные значения от $n-1$ до 0 ($l = n-1, n-2, \dots, 1, 0$).

При этом соотношение

$$\frac{\text{длина большой полуоси эллиптической орбиты}}{\text{длина малой полуоси эллиптической орбиты}} = \frac{n}{l+1}.$$

Очевидно, что чем меньше азимутальное квантовое число l , тем больше эллиптическая орбита вытянута в длину. При максимальном «дозволенном» значении $l = n-1$ имеем $\frac{n}{l+1} = 1$, т. е. обе полуоси эллипса одинаковы и эллипс преобразуется в круг. Разные возможные формы эллиптических орбит при $n=4$ и $l=3, 2, 1, 0$ изображены на рис. 11.

В атомной физике принято обозначать главное квантовое число n цифрами ($n = 1, 2, 3$ и т. д.) или большими латинскими буквами (K — оболочка с $n = 1$, L — оболочка с $n = 2$ и т. д.), а азимутальное квантовое число l — малыми латинскими буквами и вместо $l = 0, 1, 2, 3$ и т. д. пишут s, p, d, f и т. д.

Очевидно, что в первой оболочке, ближайшей к ядру, для которой $n = 1$, азимутальное квантовое число может принимать лишь одно значение: $l = 0$ (s).

Поэтому электроны, находящиеся в этой оболочке, обозначаются как $1s$ -электроны. Во второй оболочке ($n=2$) возможны значения $l=0,1$ (s, p). Электроны этой оболочки разделяются соответственно на $2s$ - и $2p$ -электроны. В третьей от ядра электронной оболочке ($n=3, l=s, p, d$) могут находиться $3s$ -, $3p$ -, $3d$ -электроны, в четвертой оболочке ($n=4, l=s, p, d, f$) — $4s$ -, $4p$ -, $4d$ -, $4f$ -электроны, и т. д.

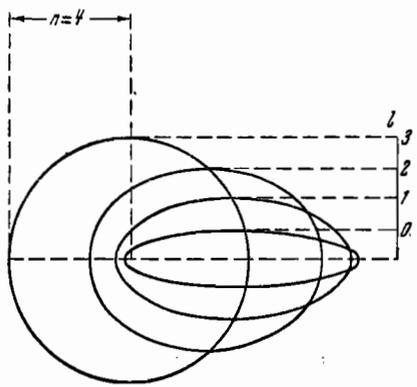


Рис. 11. Различные формы эллиптических орбит при главном квантовом числе $n=4$

Если бы атом и электрон не обладали магнитными свойствами, то два квантовых числа исчерпывали бы возможные состояния окружающих ядро электронов. Но всякое движение в пространстве электрического заряда связано с возникновением электромагнитного поля. Поэтому движение электронов вокруг ядра обуславливает наличие магнитного момента у атома, а вращение электронов вокруг собственной оси — наличие собственного магнитного момента у электрона.

Благодаря наличию у атома магнитной оси возможны различные состояния у электронов даже при равенстве главного и азимутального квантового числа за счет различной ориентации электронных оболочек (различного

наклона плоскости электронных орбит) относительно магнитной оси. Эти ориентации тоже квантованы.

Если азимутальное квантовое число равно l , то проекция электронной орбиты на магнитную ось атома или орбитальный магнитный момент m может принимать лишь целочисленные — положительные или отрицательные значения

$$+l, +(l-1) \dots \\ \dots 0 \dots -(l-1), -l.$$

Из рис. 12, на котором приведен пример $l=2$, видно, что всего от $+l$ до $-l$, включая 0, возможно $2l+1$ целочисленных значений m . Величина m , определяющая орбитальный магнитный момент, носит название магнитного (третьего) квантового числа.

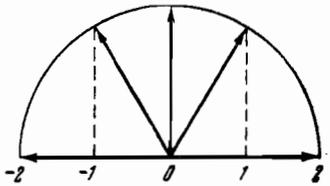


Рис. 12. Различные значения орбитального магнитного момента при азимутальном квантовом числе $l=2$

Наконец, четвертое (спиновое) квантовое число характеризует магнитные свойства электрона и может принимать всего два значения ($+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$), в зависимости от того, совпадают ли направления вращения электрона вокруг его собственной оси с ориентацией магнитного момента, или вращение направлено в противоположную сторону.

На основании периодического закона Менделеева швейцарский физик В. Паули выдвинул принцип, согласно которому в атоме не может быть двух (и более) электронов, у которых были бы одинаковыми все четыре квантовых числа. Рассмотрим, принимая во внимание принцип Паули, сколько может быть электронов в разных электронных оболочках.

Если азимутальное квантовое число равняется l , то за счет различия магнитного квантового числа возможно $2l+1$ разных электронных состояний, причем каждое состояние может еще удвоиться из-за различия спинов. Всего, таким образом, при каждом главном квантовом числе n может быть по $2(2l+1)$ электронов с разными

азимутальными квантовыми числами l . При $l=0$ (s -электроны), очевидно, $2(2l+1)=2$; при $l=1$ (p -электроны), $2(2l+1)=6$; при $l=2$ (d -электроны), $2(2l+1)=10$; при $l=3$ (f -электроны), $2(2l+1)=14$ и т. д.

Следовательно, в первой оболочке, где могут быть только s -электроны, число электронов ограничено двумя; во второй оболочке (s - и p -электроны) может быть $2+6=8$ электронов; в третьей оболочке (s -, p - и d -электроны) может быть $2+6+10=18$ электронов; в четвертой оболочке (s -, p -, d - и f -электроны) может быть $2+6+10+14=32$ электрона. Получающиеся числа — 2, 8, 18 и 32 в точности соответствуют длине различных периодов менделеевской системы элементов (первый период — 2, второй и третий — по 8; четвертый и пятый — по 18, шестой и, видимо, седьмой — по 32).

Таким образом, закон Менделеева явился основой для изучения строения электронных оболочек атомов. Планетарная модель атома и особенно дальнейшее развитие представлений о строении атома на основе квантовой механики раскрыли глубокий физический смысл периодического закона.

Рассмотрим теперь последовательность заполнения электронных оболочек по мере перехода от легких элементов к тяжелым. При этом надо учесть лишь главное и азимутальное квантовые числа. Магнитное и спиновое квантовые числа практически не сказываются на энергии электронов в обычных условиях и проявляются в основном в эффектах расщепления спектральных линий в электрическом и магнитном полях.

Наиболее просто можно усвоить последовательность заполнения электронных оболочек, исходя из эмпирического правила, согласно которому заполнение происходит в порядке возрастания суммы главного и азимутального квантовых чисел $n+l$ ¹.

При этом данному значению суммы $n+l$ соответствует заполнение сначала оболочек с меньшими n и большими l , а затем — с большими n и меньшими l . Пользуясь этой закономерностью, надо иметь, конечно, в

виду, что l может меняться в пределах от 0 до $n-1$, т. е. не может быть равным или большим, чем n .

Итак, минимальное значение $n+l=1$. При этом возможно только $n=1$ и $l=0$, т. е. $1s$ -электрон. Первый атом периодической системы — атом водорода — содержит один $1s$ -электрон, второй атом — атом гелия — два $1s$ -электрона, что обозначается формулой электронного строения $1s^2$. В первой электронной оболочке мест больше нет, гелием заканчивается первый период системы Менделеева.

При $n+l=2$ возможно только $n=2$ и $l=0$.

Соответственно этому второй период системы Менделеева ($n=2$) начинается с лития и бериллия, во второй оболочке которых имеется соответственно один и два $2s$ -электрона. Электронные структуры этих атомов записываются $1s^22s$ и $1s^22s^2$. При $n+l=3$ возможны варианты $n=2, l=1$ и $n=3, l=0$. Шесть электронов с $n=2, l=1$, т. е. шесть $2p$ -электронов появляются в атомах следующих за бериллием шести элементов второго периода — от бора до неона (бор — $1s^22s^2p$, неон — $1s^22s^2p^6$). Неоном заканчивается второй период системы Менделеева.

У натрия, стоящего в периодической системе элементов вслед за неоном и начинающего третий период, появляется один $3s$ -электрон, а у магния — два таких электрона. Обычно в обозначении электронных структур атома опускают обозначения целиком заполненных внутренних оболочек и записывают лишь формулу наружной оболочки. В такой записи структура атома натрия выразится как $3s$, атома магния — как $3s^2$.

При $n+l=4$ возможны, очевидно, в порядке последовательности заполнения варианты $n=3, l=1$ и $n=4, l=0$. Соответственно, в третьем периоде системы Менделеева за магнием следуют шесть элементов от алюминия до аргона (от $3s^2p$ до $3s^2p^6$), а затем начинается четвертый период системы с калия ($4s$) и кальция ($4s^2$).

При $n+l=5$, заполняются уровни $n=3, l=2$ ($3d$), $n=4, l=1$ ($4p$) и, наконец, $n=5, l=0$ ($5s$). Если до кальция заполнение электронных уровней шло в порядке возрастания номеров электронных оболочек ($1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s$), то после заполнения s -мест четвертой элек-

¹ В. М. Клечковский. ДАН СССР, т. 80, 1951.

тронной оболочки вместо продолжения заполнения этой оболочки p -электронами начинается заполнение предыдущей, третьей, оболочки d -электронами. Всего в каждой оболочке может быть, как ясно из сказанного выше, 10 d -электронов. Соответственно этому, за кальцием в периодической системе следуют 10 элементов от скандия ($3d4s^2$) до цинка ($3d^{10}4s^2$), в атомах которых заполняется d -слой третьей оболочки, и лишь затем заполняется p -слой четвертой оболочки — от галлия ($3d^{10}4s^2p$) до криптона ($3d^{10}4s^2p^6$). В рубидии и стронции, начинающихся пятый период, появляются $5s$ - и $5s^2$ -электроны.

Заполнение уровней $n + l = 6$ идет в порядке — $4d$ ($n = 4, l = 2$), $5p$ ($n = 5, l = 1$) и, наконец, $6s$ ($n = 6, l = 0$). Пятый период системы Менделеева воспроизводит четвертый. От иттрия ($4d5s^2$) до кадмия ($4d^{10}5s^2$) идет наслоение в четвертой оболочке d -электронов, затем следуют элементы от индия ($4d^{10}5s^2p$) до инертного газа — ксенона ($4d^{10}5s^2p^6$) и начинается шестой период системы — цезий ($6s$) и барий ($6s^2$).

В шестом периоде системы содержится уже не 18, а 32 элемента.

При $n + l = 7$ первым заполняется уровень, соответствующий $n = 4, l = 3$ ($4f$) и лишь затем следуют $5d$ -, $6p$ -уровни и начинающий седьмой период $7s$ -уровень. Поэтому, хотя в атомах следующего за барием элемента — лантана и появляется $5d$ -электрон ($5d6s^2$), в атомах четырнадцати элементов — от церия до лютеция, расположенных за лантаном, идет заполнение третьей снаружи электронной оболочки f -электронами (церий — $4f5d6s^2$, лютеций — $4f^{14}5d6s^2$). И лишь начиная с гафния, продолжается достраивание пятой оболочки d -электронами, которое заканчивается в атомах ртути ($4f^{14}5d^{10}6s^2$). Шестой период системы Менделеева заканчивается радоном ($4f^{14}5d^{10}6s^2p^6$), а в седьмом периоде до открытия заурановых элементов было известно всего шесть элементов. Если электронные структуры первых трех элементов седьмого периода не вызывали споров (например, для актиния — $6d7s^2$), то для тория и более тяжелых элементов электронные структуры стали ясны лишь после исследования заурановых элементов. В свое время мы рассмотрим этот вопрос подробнее, а пока остановимся,

хотя бы коротко, на теснейшей связи, существующей между строением электронных оболочек и химическими свойствами элементов. Эта связь сразу наполняет живым содержанием те формулы электронных структур, которыми пестрели предыдущие страницы и которые могли, на первый взгляд, показаться сугубо умозрительными.

Мы уже говорили, что валентность, т. е. способность атомов к соединению друг с другом, определяется строением наружных электронных оболочек. Обратимся прежде всего к инертным газам, атомы которых практически не способны к химическому взаимодействию и валентность которых поэтому равна 0. Инертные газы расположены в конце периодов системы Менделеева, и структура их наружных электронных оболочек, содержащих два электрона в первом периоде (гелий $1s^2$) и по восемь электронов во всех остальных периодах (от неона — $2s^2p^6$ до радона — $6s^2p^6$), является наиболее устойчивой. Наиболее характерными валентностями всех других атомов являются валентности в таких соединениях, в которых структура наружной электронной оболочки атома приобретает вид структуры наружных оболочек атомов инертных газов. Так, например, в наружную оболочку атома серы $3s^2p^4$ для образования структуры типа аргона должно прибавиться два p -электрона, а для образования структуры типа неона надо оторвать шесть электронов из этой оболочки. В соответствии с этим максимальная валентность серы по кислороду, в соединениях с которым сера выступает как донор — датчик электронов — равна шести (SO_3). В соединениях же с водородом, в которых сера выступает как акцептор — захватчик электронов — ее максимальная валентность равна двум (H_2S). По мере перехода в рамках первых периодов системы Менделеева слева направо возрастает число электронов в наружных оболочках атомов. Если у щелочных металлов в наружной оболочке содержится по одному электрону (s), то у галогенов имеется по семь электронов в наружной оболочке (два s - и пять p -электронов).

Перестраивание электронной оболочки до наиболее устойчивой структуры поэтому легче осуществляется отнятием электрона в случае щелочных металлов или присоединением электронов в случае галогенов. Легкость от-

дачи электронов — электронодонорные качества элементов — определяют совокупность химических свойств, которые принято называть металлическими. Напротив, легкость присоединения электронов — электроноакцепторные качества элементов — определяют совокупность свойств неметаллов, характерными представителями которых являются галогены.

С изложенной точки зрения становится понятным периодическое изменение свойств от характерных металлических к характерным неметаллическим по мере перехода в системе Менделеева от начала к концу каждого периода. Еще Д. И. Менделеев отметил, что и в пределах каждой группы при переходе от менее тяжелых элементов к более тяжелым неметаллические свойства ослабевают, а металлические усиливаются. Чтобы убедиться в этом, достаточно сопоставить самый легкий и самый тяжелый элементы пятой группы системы Менделеева — азот и висмут. И эта закономерность легко объяснима, если учесть, что, чем больше число электронных оболочек, тем слабее связь электронов наружной оболочки с ядром, тем ярче должны проявиться электронодонорные — металлические свойства.

В «длинных» периодах системы Менделеева, образующих так называемые вставные декады, содержится по десять элементов, у которых число электронов в наружной оболочке равно двум (два s -электрона) и которые различаются лишь числом d -электронов во второй снаружи оболочке. Такими элементами являются, например, элементы от скандия до цинка или от иттрия до кадмия. Вторая снаружи оболочка играет меньшую роль в проявлении химических свойств, чем наружная оболочка, ибо связь электронов наружной оболочки с ядром слабее, чем во второй снаружи. Поэтому элементы, в атомах которых наружные оболочки построены одинаково и различны лишь вторые снаружи оболочки, гораздо меньше различаются друг от друга по химическим свойствам, чем элементы с различным строением наружных оболочек. Так, все элементы «вставных декад», образующие в совокупности так называемые побочные подгруппы основных восьми групп менделеевской системы, являются металлами; все они характеризуются переменной ва-

лентностью. В шестом периоде системы Менделеева, кроме «вставной декады», имеется еще 14 следующих за лантаном элементов, у которых различие в строении электронных оболочек проявляется лишь в третьей снаружи электронной оболочке (идет заполнение f -мест в четвертой оболочке при наличии заполненных мест $5s^2p^66s^2$). Эти элементы, называемые редкоземельными или по их сходству с лантаном — лантанидами, настолько схожи друг с другом по химическим свойствам, что, например, как мы уже говорили, прошло 44 года между открытием «элемента», названного дидимом, и доказательством того факта, что этот «элемент» есть на самом деле смесь двух элементов — неодима и празеодима.

На основании разгадки строения электронных оболочек были открыты еще два элемента — оба из числа предсказанных Менделеевым, а именно № 72 и 75.

До выяснения строения шестого периода системы Менделеева элемент № 72 искали среди редкоземельных элементов, и даже отдельные ученые объявляли уже об открытии этого элемента. Когда выяснилось, что в шестом периоде системы Менделеева содержатся 32 элемента, из них 14 редкоземельных, стало очевидным, что элемент № 72 стоит уже за редкоземельными, в четвертой группе, и является, как ожидал Менделеев, аналогом циркония. Точно так же стало очевидным, что элемент № 75 стоит в седьмой группе и является предсказанным Менделеевым аналогом марганца.

Действительно, в 1923 г. в цирконовых рудах был открыт элемент № 72, названный гафнием, причем оказалось, что все, называвшееся до того цирконием, было на самом деле смесью циркония и гафния.

В том же 1923 г. были предприняты поиски элемента № 75 в разных минералах, где, исходя из родства с марганцем, ожидалось наличие этого элемента. Химические операции для выделения этого элемента также основывались на предполагаемой близости его по свойствам к марганцу. Поиски увенчались в 1925 г. открытием нового элемента, названного рением.

Таким образом, заряд атомного ядра и место, занимаемое элементом в периодической системе, однозначно определяют строение электронных оболочек его атомов и

характеризуют всю совокупность химических свойств этого элемента. Можно с полным основанием сказать, что периодическая система Менделеева есть предельно краткая и четкая физико-химическая энциклопедия.

§ 6. Строение атомных ядер

Выше мы говорили, что определяющее элемент значение Z есть заряд атомного ядра и в то же время число электронов в электронных оболочках. Казалось бы, стоит изменить число электронов в оболочках, чтобы получить из одного элемента другой. На самом деле это не так. При отрыве или присоединении к нейтральному атому электронов получаются положительные и отрицательные ионы того же элемента. Природа элемента связана с зарядом атомного ядра. Стоит изменить этот заряд, как получается новый элемент, электронные оболочки атомов которого немедленно перестраиваются так, как это следует для получившегося элемента.

После раскрытия строения атомов главной задачей стало изучение строения атомных ядер.

Первое время после открытия существования атомного ядра ученые считали, что ядро состоит из положительно заряженных ионов водорода — протонов и электронов. Число протонов в ядре полагалось равным массовому числу атома, а число электронов — массовому числу минус атомный номер.

Например, в ядре атома висмута, массовое число которого $A = 209$, а атомный номер $Z = 83$, содержится, согласно этой точке зрения, 209 протонов и $209 - 83 = 126$ электронов. Добавочные 83 электрона находятся в электронных оболочках, поэтому в сумме числа протонов и электронов одинаковы, и атом электронейтрален. Другой пример — в дейтероне (ядре тяжелого изотопа водорода — дейтерия), для которого $A = 2$, а $Z = 1$ должно было бы содержаться 2 протона и 1 электрон.

Представления о том, что ядра составлены из протонов и электронов, противоречили очень многим экспериментальным данным.

Первое такое противоречие заключалось в том, что для радиуса R ядра с массовым числом A было уста-

новлено из ряда разнообразных опытов значение $R \cong 1,5 \cdot 10^{-13} A^{1/2}$ см, тогда как при наличии в ядрах свободных электронов размеры ядер должны были быть в десятки раз большими.

Второе противоречие было связано с определением ядерных спинов.

Мы уже говорили, что каждый электрон в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами, одним из которых является спиновое квантовое число, принимающее значение $+1/2$ или $-1/2$. Ядра также обладают определенными значениями спина, характеризующими их собственный момент количества движения. Значения ядерного спина получаются в результате суммирования спинов составляющих ядро частиц, причем эти значения оказалось возможным определить на опыте, на основании данных о так называемой сверхтонкой структуре спектральных линий.

Как было сказано выше, планетарная модель атома объяснила общий вид спектра водородного атома. Учет трех квантовых чисел n , l и m позволил объяснить и эффекты расщепления спектральных линий в электрическом и магнитном полях. Однако этих квантовых чисел оказалось недостаточно для объяснения тонкой структуры спектральных линий, т. е. того факта, что спектральные линии состоят из отдельных, близко расположенных компонент. Например, известная желтая D -линия в спектре натрия является дублетной и состоит из двух компонент D_1 и D_2 с длинами волн 5889, 953 Å (Å — ангстрем — единица длины, равная 10^{-8} см) и 5895, 930 Å, т. е. различающимися на 6 Å. При помощи квантовой механики был достигнут дальнейший прогресс в объяснении атомных спектров. В частности, дублетное строение спектральных линий было объяснено на основании представлений о двух значениях спина электрона, т. е. о четвертом квантовом числе. Однако в 1928 г. советские физики А. Н. Теренин и Л. Н. Добрецов, используя высокочувствительную спектральную методику, показали наличие в спектральных линиях сверхтонкой структуры. Так, например, оказалось, что обе компоненты желтой линии натрия D_1 и D_2 состоят, в свою очередь, из двух компонент, разделенных по длинам волн всего на 0,023 Å и

0,021 А, т. е. в 300 раз слабее, чем компоненты тонкой структуры.

Наличие сверхтонкой структуры объясняется существованием ядерного спина, а интенсивность отдельных компонент сверхтонкой структуры определяется соотношением, в которое входят сумма и разность электронного и ядерного спинов.

Исследования сверхтонкой структуры и некоторых других свойств спектров D_2 привело, например, к выводу, что спин дейтерона равен 1. Между тем спин протона, определенный из спектральных данных для H_2 , равен $1/2$, как и спин электрона. Ясно поэтому, что дейтерон не может состоять из двух протонов и электрона, ибо в этом случае спин его равнялся бы не 1, а $3/2$ или $1/2$.

Однако до 1932 г. не было выхода из противоречий, возникавших при сопоставлении опытов с протонно-электронной моделью ядра.

В феврале 1932 г. появилась краткая заметка Д. Чадвика об открытии им новой ядерной частицы — нейтрона, с массой, почти равной массе протона, но электрически нейтральной. В апреле 1932 г. советский физик Д. Д. Иваненко впервые высказал гипотезу — ныне общепринятую, — что атомные ядра состоят из протонов и нейтронов. Согласно этой модели, в ядре атома с массовым числом A и атомным номером Z содержится Z протонов и $A - Z$ нейтронов. Например, в ядре атома висмута содержится 83 протона и 126 нейтронов. Положительный заряд протонов компенсируется отрицательным зарядом 83 электронов, находящихся в оболочках. Ядра разных изотопов одного и того же элемента содержат, очевидно, равное количество протонов, но различное число нейтронов. Например, ядро водорода — это один протон, в ядре тяжелого изотопа водорода — дейтерия, кроме протона, имеется один нейтрон.

Нейтронно-протонная модель ядра объяснила данные о размерах и спинах ядер — для этого достаточно было принять, что размеры нейтрона, как и размеры протона, порядка 10^{-13} см, а спин нейтрона, подобно спину протона, равен $1/2$. Очевидно, что спин дейтерона, состоящего из протона и нейтрона, может тогда равняться 0 или 1 (последнее имеет место в действительности). Определе-

ние на опыте спинов большого числа атомных ядер оказалось в полном соответствии с протонно-нейтронной моделью. Сведения о значениях спинов различных ядер дадут еще, видимо, немало указаний для исследования детального строения ядер. Подробное рассмотрение этого вопроса, однако, выходит за рамки нашей книги.

Для обозначения ядер разных элементов и изотопов принят способ написания, включающий обе главные характеристики — атомные номера и массовые числа. Около химического символа элемента вверху справа пишется индекс, обозначающий массовое число, а внизу слева — индекс, обозначающий атомный номер.

Например, ядро висмута с массовым числом 209 и атомным номером 83 обозначается как ${}_{83}\text{Bi}^{209}$. В дальнейшем мы будем пользоваться этим способом обозначений.

Первыми наблюдавшимися примерами превращения элементов были α - и β -распады в радиоактивных рядах урана, тория и актиния. Поскольку речь идет о превращении элементов, ясно, что при этом распаде изменяется не только строение электронных оболочек, но и (в первую очередь) строение атомных ядер.

α -частица — это ядро гелия ${}^4_2\text{He}$, состоящее из двух протонов и двух нейтронов. При испускании α -частицы ядро теряет два протона, и поэтому образуется элемент на две клетки влево от исходного в периодической системе.

Превращение радия в радон в результате α -распада может быть записано в виде ${}_{88}\text{Ra}^{226} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}_{86}\text{Rn}^{222}$ или ${}_{88}\text{Ra}^{226} \xrightarrow{\alpha} {}_{86}\text{Rn}^{222}$.

Испускание ядром β -частиц было в свое время одним из доводов в пользу наличия в ядре электронов. Но с современной точки зрения электрон образуется в ядре лишь в момент испускания, причем один нейтрон превращается в протон и атомный номер возрастает на единицу — образуется элемент, который помещается в периодической системе на одну клетку вправо от исходного.

Превращение изотопа тория UX_1 в изотоп протактиния UX_2 в результате β -распада может быть записано в виде:



Вместо ${}_{90}\text{U}\text{X}_1^{234}$ и ${}_{91}\text{U}\text{X}_2^{234}$ мы могли бы записать непосредственно символы элементов тория и протактиния Th^{234} и Pa^{234} и тогда левых индексов можно было бы и не писать, ибо химический символ элемента задает уже и его атомный номер. Но исторические названия отдельных членов трех естественных рядов радиоактивного распада сохранились до наших дней.

Итак, ядра всех атомов состоят из нейтронов и протонов. Эти частицы удерживаются в ядре так называемыми ядерными силами. Природа этих сил еще недостаточно выяснена, но они, во всяком случае, очень велики — в сотни тысяч и миллионы раз превосходят силы, действующие между атомами в химических соединениях и в тысячи и десятки тысяч раз превосходят силы, действующие между атомными ядрами и электронами, расположенными на ближайших к ядру оболочках. Представление о величине этих сил можно составить, если рассмотреть подробнее вопрос о массах атомных ядер.

Если принять массу атома кислорода (для изотопа O^{16}) равной точно 16,0000, то масса протона оказывается равной 1,00757, а масса нейтрона — 1,00893 (массовые числа протона и нейтрона равны единице).

Массы сложных ядер тоже близки к целым числам — массовым числам этих ядер, но точные значения масс не равны сумме масс протонов и нейтронов, из которых составлены ядра. Например, масса ядра гелия, состоящего из двух нейтронов и двух протонов, равна не $2 \cdot 1,00757 + 2 \cdot 1,00893 = 4,03300$, а только 4,00280.

Уменьшение массы в результате образования ядра из протонов и нейтронов объясняется тем, что при такого рода соединении частиц выделяется определенное количество энергии. Не следует, однако, считать, что при этом имеет место превращение массы в энергию. Фактически между массой и энергией существует неразрывная связь, количественно выражаемая соотношением Эйнштейна $E = mc^2$ (m — масса в граммах, c — скорость света, E — энергия в эргах). Поэтому при всяких превращениях сохраняются как полная масса, так и полная энергия системы. Может лишь измениться вид массы или вид энергии. В упомянутом примере часть массы превра-

щается из механической массы «покоя» в массу, связанную с энергией, уносимой из ядра фотонами.

Но, как прекрасно сказал В. И. Ленин, «как ни диковинно с точки зрения «здорового смысла» превращение невесомого эфира в весомую материю и обратно... как ни необычно ограничение механических законов движения одной только областью явлений природы и подчинение их более глубоким законам электромагнитных явлений и т. д., — все это только лишнее *подтверждение* диалектического материализма»¹. «Ум человеческий открыл много диковинного в природе и откроет еще больше, увеличивая тем свою власть над ней, но это не значит, чтобы природа была созданием нашего ума или абстрактного ума...»².

Неисчерпаемые возможности познания человеческим умом законов природы блестяще иллюстрируются гениальным предвидением ряда открытий атомной физики Д. И. Менделеевым, который, в частности, задолго до соответствующих опытов признавал возможность изменения веса при взаимопревращении элементов. Он писал: «Мне кажется, что объяснение возможно только в смысле динамического представления, могущего и должствующего прежде всего разъяснить самое понятие о весе»³. «Закон сохранения веса можно рассматривать как частный случай закона сохранения силы или движения. Естественно, что все вызывается особым видом движения материи и нет оснований отрицать возможность при образовании атомов элементов перехода этого движения в химическую энергию или иную форму движения... если бы известный нам элемент разложился или образовался новый, то это явление сопровождалось бы потерей или приращением веса»⁴.

Сейчас мы видим, сколь замечательно точными оказались все эти предвидения Д. И. Менделеева.

Вернемся теперь к разбираемому примеру ядра гелия.

Уменьшение массы покоя при образовании одного

¹ В. И. Ленин. Соч., т. 14, стр. 248.

² Там же, стр. 268.

³ Д. И. Менделеев. Избр. соч., т. 2, стр. 203.

⁴ Там же.

грамм-атома гелия составляет $4,03300 - 4,00280 = 0,03020$. Согласно формуле $E = mc^2$, это соответствует выделению энергии $2,72 \cdot 10^{19}$ эрг или 750000 киловатт-часов или 650 млн. килокалорий, что равно энергии, получаемой при полном сгорании 80 т высокосортного каменного угля.

Отсюда видно, как прочно связаны в ядре гелия (и в других ядрах) составляющие ядро «кирпичи» — нейтроны и протоны.

В атомной и ядерной физике энергию часто выражают в единицах, называемых электрон-вольтами. Один электрон-вольт равен той энергии, которую приобретает электрон, двигаясь под действием ускоряющего напряжения в один вольт. Энергия связи электрона с протоном в атоме водорода, находящемся в нормальном состоянии, равна 13,6 электрон-вольта. Энергия связи с ядром электрона, находящегося в атоме урана в ближайшей к ядру оболочке, примерно в $(92)^2$ раза больше и близка к 115 тыс. электрон-вольт или 115 килоэлектрон-вольт (кэв). Энергия связи нейтронов и протонов в ядрах еще в десятки и сотни раз выше и обычно близка к 8—10 млн. электрон-вольт или 8—10 мегаэлектрон-вольт (мэв). Если выразить массу в единицах атомного веса, а энергию — в мегаэлектрон-вольтах, то численно взаимосвязь между массой и энергией будет заключаться в соответствии между одной массовой единицей и энергией, равной 931 мэв.

Тепловой эффект образования ядра гелия из двух протонов и двух нейтронов, соответствующий разности масс 0,03020, равняется, очевидно, 28,1 мэв. Эта величина характеризует собой прочность ядра гелия и равна той энергии, которую нужно затратить, чтобы разбить это ядро на составные части.

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

Глава II

ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ И ИСКУССТВЕННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Естественная радиоактивность изотопов, стоящих в рядах распада урана, тория и актиния, не только явилась первым примером превращения элементов, но и дала в руки исследователей «атомную артиллерию» — средство для бомбардировки атомных ядер, для осуществления искусственных ядерных реакций.

Впервые в роли такой «артиллерии» выступали α -частицы, испускаемые радиоактивными веществами.

Выше мы говорили, что опыты по рассеянию α -частиц позволили установить существование атомных ядер. Рассеяние α -частиц, их отклонение от своего пути происходит по той причине, что α -частицы, как и ядра, заряжены положительно и поэтому они, приближаясь к ядру, начинают испытывать действие электрических сил отталкивания. Ядра как бы окружены потенциальным барьером, препятствующим столкновению положительных частиц с ядрами. Однако, чем выше энергия бомбардирующих положительных частиц, тем более вероятно, что они пройдут сквозь барьер и ударят в ядро, вызвав при этом изменение состава ядра — ядерную реакцию.

Высота электрического потенциального барьера тем выше, чем больше заряд бомбардирующей частицы и бомбардируемого ядра. Высота барьера разных ядер относительно протонов, например, равна 2,5 мэв для углерода, 6,4 мэв для меди и 12,4 мэв для свинца. Высота

барьеров этих ядер относительно α -частиц вдвое больше и близка соответственно к 5, 13 и 25 мэв.

Энергия α -частиц, испускаемых разными членами рядов радиоактивного распада довольно велика и лежит в пределах от 4 мэв (для тория) до 8,8 мэв (для изотопа полония ThC'). Эта энергия уже достаточна, чтобы успешно бомбардировать при помощи α -частиц легкие ядра.

§ 1. Методы наблюдения ядерных частиц и ядерных реакций

Прежде чем говорить о тех результатах, которые принесли опыты с бомбардировкой разных ядер α -частицами, остановимся коротко на способах наблюдения отдельных частиц и ядерных превращений, без которых было бы невозможно сделать большинство выводов, составляющих ныне основу ядерной физики.

Явление радиоактивности было обнаружено благодаря тому, что соли урана испускали излучение, под действием которого засвечивалась завернутая в черную бумагу фотопластинка. Но заметить таким способом действие отдельных частиц не представлялось возможным.

Под действием радиоактивного излучения сильно ионизируются и становятся проводниками электричества воздух и другие газы. Это свойство излучения было использовано для измерения его интенсивности по разрядке заряженного электроскопа

под действием излучения. Но и этот способ не дает возможности заметить действие отдельных частиц.

Впервые наблюдение отдельных частиц стало возможным с появлением спинтарископа — очень простого прибора, показанного на рис. 13. В основе действия спинтарископа лежит свойство разных веществ флюоресцировать — светиться — под действием радиоактивного излучения. Если, например, покрыть поверхность *A* сернистым

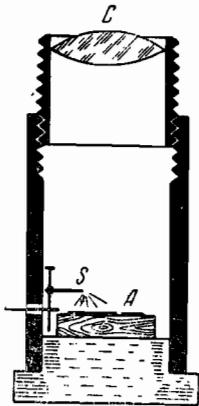


Рис. 13. Схема спинтарископа

цинком, то под действием отдельных α -частиц, испускаемых источником *S*, наблюдаются отдельные световые вспышки, которые можно легко видеть через увеличительное стекло *C*. Каждая вспышка соответствует действию одной частицы и поэтому при достаточном напыле можно сосчитать число частиц, испускаемых источником, если, конечно, это число не настолько велико, чтобы отдельные вспышки слились в общее свечение.

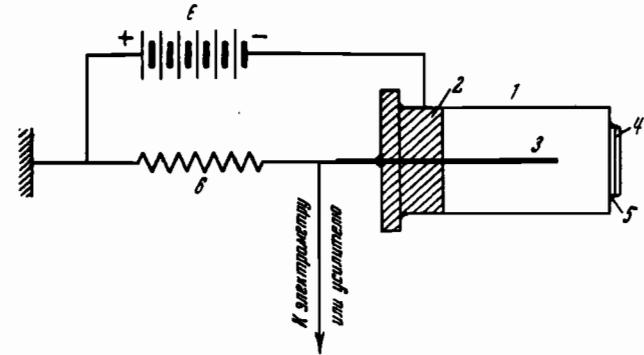


Рис. 14. Схема счетчика Гейгера

1 — корпус счетчика, 2 — изолятор, 3 — металлическое острие, 4 — слюдяное окошко, б — вакуумное уплотнение, б — сопротивление между острием и землей, E — батарея высокого напряжения

Интересно отметить, что в последние годы идея, лежащая в основе использования спинтарископа, нашла себе применение в чрезвычайно усовершенствованной форме в работе так называемых счетчиков сцинтилляций. В качестве материалов, сцинтиллирующих под действием заряженных радиоактивных частиц, наряду с сернистым цинком используются теперь и многие органические кристаллы (антрацен, нафталин и др.), а вспышки регистрируются уже не простым глазом, а фотоэлектронными умножителями, соединенными со специальными усилительными радиотехническими схемами.

Еще более распространенным способом наблюдения отдельных частиц является использование счетчиков Гейгера. Такие счетчики обычно изготавливаются в виде ме-

таллической цилиндрической трубки, по оси которой натягивается тонкая металлическая нить. Концы нити выводятся из трубки через изолятор, так что между нитью и корпусом счетчика нет контакта. Трубки откачиваются и заполняются обычно смесью аргона с кислородом до давления около 0,1 атм. На корпус трубки подается отрицательное напряжение около 1000 вольт, нить заземляется через большое сопротивление. Когда сквозь счетчик проходит частица, ионизирующая газ, происходит разряд между нитью и корпусом, в цепи батарея — корпус — нить — земля проходит импульс тока, регистрируемый (при помощи специальной усилительной схемы и механического счетчика) вследствие сильного падения напряжения на сопротивлении между нитью и землей в момент прохождения тока.

Счетчики Гейгера разных типов применяются для счета α - и β -частиц и γ -лучей. α -счетчики изготавливаются с очень тонкими (порядка нескольких микронов) окошками, ибо α -частицы полностью задерживаются уже сравнительно тонкими экранами. Счетчик такого типа изображен на рис. 14. В этом счетчике (так называемом торцевом) металлическая нить заменена острием. Излучение проходит в счетчик с торца, через тонкое слюдяное окошко. β -счетчики делают с окошками толщиной до 100—200 μ .

В γ -счетчиках (обычно не торцевых, а с нитью) стенки делают совсем толстые — до 1 мм. При этом уже не только α -, но и β -частицы не могут попасть внутрь трубки, а γ -лучи, наоборот, регистрируются более эффективно, потому что чем толще стенка счетчика, тем больше электронов выбивается из стенки γ -лучами и попадает внутрь счетчика.

При всех своих преимуществах, однако, ни счетчики, ни, тем более, сплнтарископ не позволяют сделать заключения о пути частиц и о характере взаимодействия частиц с ядрами. Такая возможность появилась лишь благодаря применению камеры Вильсона и толстых светочувствительных слоев.

Давно было известно, что если создать в каком-то объеме пересыщенный пар, например, быстрым понижением температуры, то конденсация пара в туман, т. е. образование мелких капелек жидкости, происходит не

сразу во всем объеме, а лишь на центрах конденсации. Такими центрами могут служить, например, мельчайшие пылинки. Оказалось, что носители электрического заряда — ионы — тоже могут явиться центрами конденсации. На этом явлении и основано устройство камеры Вильсона, схема которой изображена на рис. 15.

Боковыми стенками камеры служит цилиндр *K*, верхней крышкой — стеклянный диск *A*, дном —двигающийся поршень *B*. Камера наполняется воздухом или другим газом, насыщенным паром воды или смесью паров

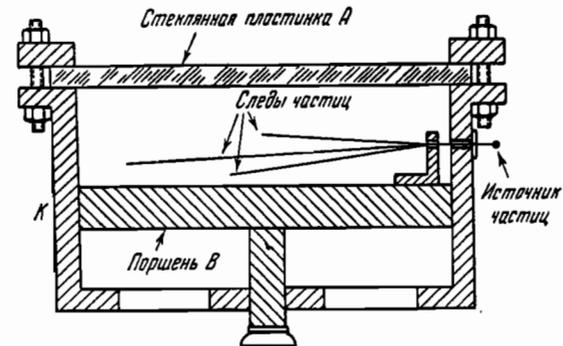


Рис. 15. Схема камеры Вильсона

воды и спирта. Наблюдаемые частицы попадают в камеру через специальное окошко или выпускаются источником, помещаемым внутри камеры. Перед наблюдением давление газа под поршнем повышается и поршень поднимается в верхнее положение. Затем давление газа под поршнем резко уменьшают, вследствие чего поршень быстро опускается, происходит расширение газа в объеме камеры, а связанное с этим охлаждение вызывает образование пересыщенного пара. Пролетая в объеме камеры, заряженные ядерные частицы образуют на всем своем пути ионы заполняющего камеру газа. Эти ионы служат центрами конденсации, и весь след летящей частицы виден простым глазом через верхнюю крышку *A*, как полоска тумана. Следы частиц можно не только рассматривать, но и фотографировать.

В камере Вильсона можно не только видеть следы отдельных частиц, но и определить, какой именно частице принадлежит данный след. Особенно богатую возможность для исследования ядерных частиц дал впервые примененный академиком Д. В. Скобельцыным метод помещения камеры Вильсона в магнитном поле. Этот метод позволяет точно определить знак заряда и энергию частиц по величине искривления следов, наблюдаемых в камере, под действием магнитного поля.

Благодаря применению метода Скобельцына в 1932 г. в составе космического излучения были открыты новые частицы, механическая масса которых в точности равна массе электрона, но обладающих в отличие от электрона положительным зарядом. Такие частицы были названы позитронами.

Второй способ наблюдения следов отдельных частиц основан на применении фотопластинок с толстыми светочувствительными слоями.

Как известно, светочувствительным слоем фотопластинок служит тонкая желатиновая пленка, в которую введены эмульсионные зерна — микрокристаллы бромистого серебра AgBr . Под действием света эмульсионные зерна бромистого серебра приобретают способность к быстрому восстановлению в металлическое серебро и образуют скрытое изображение. Для того, чтобы превратить скрытое изображение в видимое, т. е. провести восстановление AgBr до Ag , используются так называемые проявители. В результате проявления получается негативное изображение, на котором места, подвергшиеся наиболее сильному действию света, оказываются наиболее темными, ибо на этих местах наибольшее число зерен AgBr восстанавливается до металлического серебра. В обычной фотографии поэтому после удаления с негатива при помощи, например, гипосульфита натрия остатков бромистого серебра (фиксирования негатива) производят получение с негатива на фотобумаге вторичных — позитивных изображений.

Процесс возникновения скрытого изображения обусловлен взаимодействием света с кристаллами AgBr , при котором происходит ионизация этих кристаллов. Такая ионизация может быть вызвана не только действием све-

та, но и действием заряженных ядерных частиц, например протонов, дейтронов, α -частиц, электронов. Поэтому зерна AgBr вдоль траектории заряженных частиц в фотоэмульсии приобретают, как и при освещении, способность к быстрому восстановлению. В результате при проявлении фотопластины путь заряженной частицы становится видимым — наблюдается черный трек (след) частицы в фотоэмульсии на светлом фоне. При этом негативное изображение является наиболее наглядным и нет надобности получать вторичное изображение.

Чем больше ионизирующее действие заряженных частиц, тем интенсивнее идет процесс получения скрытого изображения. Поэтому сильно ионизирующие частицы оставляют в фотоэмульсиях после их проявления более жирные и более темные следы с большой плотностью восстанавливаемых при проявлении зерен. Частицы же, производящие слабую ионизацию, оставляют менее плотные и более светлые следы в фотоэмульсиях. Поскольку удельная ионизация (т. е. число пар отрицательных и положительных ионов, создаваемых частицей на единицу длины пути) возрастает пропорционально квадрату заряда и убывает пропорционально квадрату скорости частицы, то по виду следа в фотоэмульсии можно судить о характере или энергии прошедших через эмульсию частиц. Зная род частиц, можно определить их энергию, а зная энергию частиц, определить их род. Если же, кроме удельной ионизации, известен и пробег частицы в эмульсии, т. е. полная длина следа, можно определить и вид и энергию исследуемых частиц.

Однако для получения столь подробных сведений об исследуемых частицах нужно, чтобы следы частиц укладывались в фотоэмульсии или целиком (что дает пробег) или хотя бы в значительной части (что дает удельную ионизацию). Между тем, в обычных фотопластинках толщина светочувствительного слоя составляет всего около 10—20 μ , что слишком мало для исследования следов заряженных частиц. Поэтому метод фоторегистрации заряженных частиц стал широко применяться в ядерной физике лишь после того, как Л. В. Мысовским были предложены и разработаны способы получения фотоэмульсий, толщиной свыше 100 μ и методы работы

с ними. Метод Мысовского, позднее усовершенствованный А. П. Ждановым в СССР и С. Поуэллом в Англии, получил широчайшее распространение. В настоящее время имеются пластинки с толщиной эмульсий свыше 600 μ , обладающие, к тому же, высокой светочувствительностью и способные поэтому к регистрации даже частиц с минимальной удельной ионизацией, скорость которых приближается к скорости света.

Метод толстослойных фотоэмульсий позволяет регистрировать не только отдельные частицы, но и ядерные превращения. При помощи этого метода в составе космического излучения были открыты новые элементарные частицы, названные мезонами, и исследованы превращение одного вида мезонов в другой.

А. П. Жданов наблюдал такие случаи воздействия космического излучения высокой энергии на ядра серебра, при которых эти ядра полностью разваливались на протоны и нейтроны, причем нейтроны, не обладающие электрическим зарядом, пластинками не регистрировались, протоны же оставляли следы, образующие «звезду» с центром в точке, где находилось «взорвавшееся» ядро серебра, и с числом лучей более сорока — по числу протонов в ядре серебра.

На рис. 16 приведена одна из фотографий «звезд» — расщепление ядра азота, поглотившего быстрый дейтрон, на четыре α -частицы (уравнение этой реакции: ${}^7\text{N}^{14} + {}^2\text{H}^2 \rightarrow {}^8\text{O}^{16} \rightarrow 4{}^2\text{He}^4$). Исследование таких фотографий производится при помощи микроскопа (приводимый снимок является сильно увеличенным).

Масштаб длины следов различных частиц показан на рисунке справа. След первичного дейтрона направлен сверху вниз. Этот след не сплошной и менее жирный, чем четыре следа α -частиц, ибо удельная ионизация для быстрого дейтрона гораздо меньше, чем для α -частиц, у которых больше заряд и меньше энергия. Получающиеся при расщеплении ядра ${}^8\text{O}^{16}$ четыре α -частицы обладают различными энергиями, что видно из различной длины и плотности их следов. Поскольку для каждой из α -частиц, равно как для первичного дейтрона, могут быть определены значения энергии, приведенная фотография позволяет проверить, исходя из требований сохранения

энергии и импульса, нет ли, кроме заряженных, еще и нейтральных продуктов реакции, например, нейтронов, не оставляющих следов в эмульсии. Такая проверка окончательно подтверждает справедливость записанного выше уравнения реакции, запечатленной в фотоэмульсии. Точ-

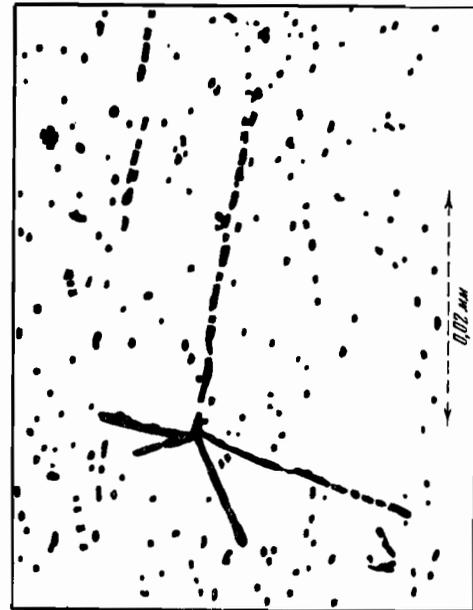


Рис. 16. Фотография распада на четыре α -частицы ядра азота, поглотившего быстрый дейтрон (толстый светочувствительный слой)

ки и полосы, заметные на рис. 16 обусловлены действием фона отдельных частиц. Наличие фона вносит подчас сильные трудности в обработку результатов опытов с толстыми светочувствительными слоями. Тем не менее, несмотря на различные трудности обработки опытных данных, метод толстых светочувствительных слоев является в настоящее время, пожалуй, лучшим способом

наблюдения ядерных частиц и различных видов ядерных превращений.

Таким образом, открытие и исследование радиоактивности дало физикам средство воздействия на ядра, а описанные выше различные методы — средства изучения такого воздействия.

§ 2. Ядерные реакции и искусственная радиоактивность

В 1919 г. Э. Резерфордом была впервые осуществлена ядерная реакция под действием α -частиц, испускаемых изотопом полония RaC' (энергия 7,7 мэв).

Схема этого опыта изображена на рис. 17. Из источника D вылетают α -частицы, попадающие на экран C , покрытый сернистым цинком. Возникающие на экране световые вспышки наблюдаются через увеличитель M . Если поместить между источником и экраном тонкую слюдяную или металлическую преграду, непроницаемую

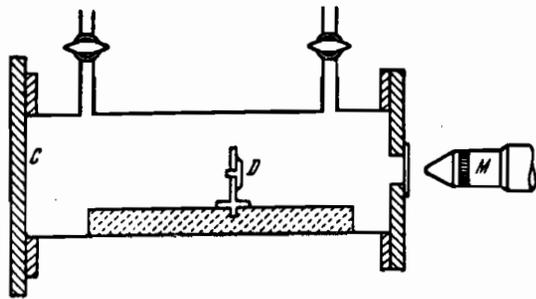


Рис. 17. Схема прибора для исследования ядерных реакций

для α -частиц, появление вспышек прекращается. Но вспышки вновь возникают, если заполнить пространство между источником и экраном водородом. Происходит это по той причине, что α -частицы, сталкиваясь с ядрами водорода — протонами — передают им свою энергию, а протоны, имея вдвое меньший заряд и вчетверо меньшую массу, чем α -частицы, легко проходят через непроницаемую для α -частиц преграду, попадают на экран с ZnS и вызывают вспышки. Оказалось, однако, что

вспышки появляются и в том случае, если вместо водорода пространство между источником и экраном заполнить тщательно высушенным азотом, не содержащим примесей водорода ни в чистом виде, ни в виде водяного пара. Изучение этого явления показало, что вспышки снова вызываются протонами, выбиваемыми на этот раз из ядер азота.

Что же происходит при этом с ядрами азота? Ограничивается ли дело выбиванием протонов или ядро азота разлетается на несколько «осколков»? Ответ на эти вопросы дало исследование реакции α -частиц с ядрами азота в камере Вильсона. Наблюдаемый в камере след α -частиц расщепляется, давая вилку. Один из лучей вилки — длинный и относительно тонкий — соответствует протону. Второй — короткий и жирный — ядру, образуемому при вылете протона.

Других следов обнаружено не было и стало ясно, что нескольких осколков не образуется. Можно было уже не только говорить о ядерной реакции α -частиц с ядрами азота, но и записать уравнение этой реакции.

В самом деле, заряд α -частицы — ядра гелия — $Z = 2$, заряд ядра азота — $Z = 7$, сумма их зарядов равна 9. Вылетевший протон уносит заряд $Z = 1$. Стало быть, остается ядро с зарядом $Z = 8$ — ядро кислорода. Массовое число α -частицы $A = 4$, массовое число ядра азота $A = 14$, сумма массовых чисел равна 18. Протон уносит массу $A = 1$. Очевидно, что массовое число остаточного ядра кислорода $A = 17$.

Действительно, существует устойчивый изотоп кислорода с массовым числом 17. Схематически происшедшая ядерная реакция изображена на рис. 18. Не следует, конечно, считать, что эта схема дает истинное расположение протонов и нейтронов в ядрах. Уравнение реакции записывается в виде ${}_2\text{N}^{14} + {}_2\text{He}^4 \rightarrow {}_1\text{H}^1 + {}_8\text{O}^{17}$ или сокращенно $\text{N}^{14}(\alpha, p)\text{O}^{17}$. В сокращенной записи индексы внизу, означающие атомные номера, не пишутся, ибо атомные номера заданы химическими символами. В скобках пишутся: до запятой — бомбардирующая частица (в данном случае α -частица), а после запятой — образующаяся легкая частица (или частицы) — в данном случае, протон (p).

Реакция α -частиц с азотом была первым примером искусственного превращения элементов. Благодаря применению радиоактивных источников α -частиц для бомбардировки различных веществ было сделано еще два важнейших открытия, первое из которых в значительной степени, а второе полностью принадлежат знаменитым французским физикам супругам Фредерику и Ирэн Жолио-Кюри. Первым из этих открытий было открытие нейтрона, вторым — открытие искусственной радиоактивности.

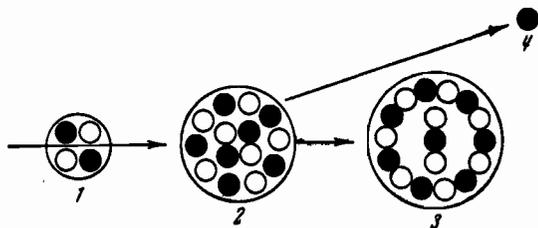


Рис. 18. Схема ядерной реакции
 ${}_7\text{N}^{14} + {}_2\text{He}^4 \rightarrow {}_8\text{O}^{17} + {}_0\text{N}^1$

1 — ядро гелия, 2 — ядро азота, 3 — новое ядро кислорода
 (черные кружки — протоны, светлые кружки — нейтроны)

Открытие нейтрона произошло в результате ряда опытов, в которых ядра легких элементов — лития, бериллия, бора — бомбардировались α -частицами. Было обнаружено, что при такой бомбардировке (особенно заметно в случае бериллия) образуется какое-то излучение, проходящее через большие толщины свинца, почти не ослабляясь. Так, слой свинца толщиной 2 см, в несколько тысяч раз превышающий толщину, достаточную для полного торможения α -частиц, ослаблял это «бериллиевое излучение» всего на 13%. Счетчики Гейгера и ионизационные камеры, измерявшие ионизацию газов под действием нового излучения, оказались мало эффективными для его регистрации. Заметить это излучение в камере Вильсона тоже не удавалось. Отсюда следовал вывод, что новое излучение является электронейтральным и поэтому не обладающим ионизирующим действием.

Как показали наблюдения супругов Жолио-Кюри, эффективность регистрации нового излучения резко возрастала при помещении на его пути веществ, содержащих водород. Это возрастание эффективности связано с тем, что при взаимодействии с протонами новое излучение передавало им часть своей энергии, а быстрые протоны уже производили обычное ионизирующее действие. Вначале было высказано предположение, что «бериллиевое излучение» — это γ -лучи большой энергии. Но подсчеты показали, что γ -лучи могли бы дать такую картину взаимодействия с протонами, только обладая энергией от 60 до 150 мэв, в десятки раз превышающей энергию исходных α -частиц.

Да и поглощение в свинце для γ -лучей хотя и слабее, чем для заряженных частиц, но все же заметно сильнее, чем было найдено для нового излучения.

Объяснение наблюдаемым фактам удалось дать только на основании предположения, что «бериллиевое излучение» представляет собой нейтральные частицы с массой, близкой к массе протона. Такие частицы были открыты английским физиком Д. Чадвиком в 1932 г. и названы нейтронами.

В течение нескольких лет, последовавших за открытием нейтронов, их свойства были очень подробно изучены и таким образом, предположение о природе «бериллиевое излучения» получило вполне убедительные подтверждения. Уравнения ядерных реакций, при которых образуются нейтроны, могут быть записаны следующим образом: ${}_4\text{Be}^9 + {}_2\text{He}^4 \rightarrow {}_6\text{C}^{12} + {}_0\text{n}^1$ и ${}_3\text{Li}^7 + {}_2\text{He}^4 \rightarrow {}_4\text{Be}^9 + {}_0\text{n}^1$ или, сокращенно: $\text{Be}^9(\alpha, n)\text{C}^{12}$ и $\text{Li}^7(\alpha, n)\text{Be}^9$, причем буквой n обозначается нейтрон, а индексы 1 вверху справа и 0 внизу слева означают, что его массовое число $A = 1$, а заряд $Z = 0$.

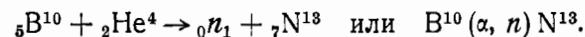
Открытие искусственной радиоактивности явилось результатом опытов по облучению α -частицами ядер алюминия, магния, бора. При исследовании результатов такого облучения при помощи камеры Вильсона супруги Жолио-Кюри установили, что, например, при бомбардировке α -частицами алюминия образуются протоны, согласно реакции ${}_{13}\text{Al}^{27} + {}_2\text{He}^4 \rightarrow {}_1\text{H}^1 + {}_{14}\text{Si}^{30}$ (или $\text{Al}^{27}(\alpha, p)\text{Si}^{30}$). Но кроме следов протонов, в камере Виль-

сона можно было заметить еще тонкие извилистые следы электронов. При помещении камеры в магнитном поле эти следы отклонялись в сторону, соответствующую положительному заряду. Таким образом, было установлено, что эти следы вызываются положительными электронами — позитронами. До опытов Жолио-Кюри позитроны наблюдались лишь в космическом излучении, и эти опыты впервые показали возникновение позитронов «на Земле». Но еще более интересным оказалось другое. В то время, как образование следов протонов наблюдалось только во время облучения α -частицами, когда следы α -частиц заканчивались «вилками» из двух следов — протона и тяжелого ядра — продукта реакции, следы позитронов появлялись и после удаления источника α -частиц.

Таким образом, стало ясно, что позитроны испускают не в момент столкновения α -частицы с ядром алюминия, а после такого столкновения. Стало быть, при реакции α -частицы с ядром алюминия могут искусственно создаваться радиоактивные изотопы. Можно было даже установить, что время жизни таких искусственно радиоактивных изотопов невелико. Если в первые секунды после окончания облучения образец облученного алюминия испускал довольно большое количество позитронов, то уже через 10—15 мин. испускание позитронов становилось почти незаметным. Оставалось определить, какие именно ядра, присутствующие в облученном образце алюминия, испускают позитроны. Исходное ядро Al^{27} и ядро Si^{30} , образующееся в записанной выше реакции, являются стабильными. Кроме следов протонов и позитронов, никаких других следов в камере Вильсона не наблюдалось. Частицей, не оставляющей следа в камере, мог быть только нейтрон. Поэтому супруги Жолио-Кюри сделали вывод, что кроме реакции $Al^{27}(\alpha, p)Si^{30}$ при облучении алюминия α -частицами имеет место еще реакция ${}_{13}Al^{27} + {}_2He^4 \rightarrow {}_0n^1 + {}_{15}P^{30}$ или $Al^{27}(\alpha, n)P^{30}$, причем образующийся изотоп фосфора с массовым числом 30 является радиоактивным. При испускании позитрона ядром один протон превращается в нейтрон и образуется ядро, отстоящее на одну клетку периодической системы влево.

Так, ядро P^{30} , испуская позитроны, превращается в ядро Si^{30} по реакции ${}_{15}P^{30} \rightarrow {}_1e^0 + {}_{14}Si^{30}$. Испускание позитронов, в отличие от обычного β -распада, называют β^+ (бэта плюс) распадом и сокращенно обозначают в виде $P^{30} \xrightarrow{\beta^+} Si^{30}$.

Аналогичные явления наблюдались в опытах Жолио-Кюри при облучении α -частицами магния и бора. Здесь получались радиоактивные изотопы кремния и азота по реакциям:



Эти изотопы распадались затем с испусканием позитронов:



причем образовывались стабильные ядра алюминия и углерода.

Все первоначально открытые искусственные радиоактивные изотопы оказались довольно короткоживущими — периоды их полураспада исчислялись минутами. Тем не менее, воспользовавшись радиохимическими методами, о которых будет сказано дальше, супруги Жолио-Кюри химически выделили радиоактивные изотопы фосфора и азота и таким образом окончательно доказали правильность предложенных ими уравнений ядерных реакций, записанных выше.

Открытие искусственной радиоактивности имело первостепенную важность для ядерной физики и в частности для искусственного получения новых элементов и систематики атомных ядер. Достаточно сказать, что из общего числа около семисот радиоактивных изотопов, известных в настоящее время, лишь около сорока встречаются в природе, остальные получены искусственно.

Для широкого исследования ядерных реакций, однако, мало было одних радиоактивных α -источников. Во-первых, эти источники давали возможность исследовать только реакции, протекающие под действием α -частиц.

Во-вторых, количества α -частиц, испускаемых такими источниками, было недостаточно для исследования многих маловероятных ядерных реакций. В-третьих, энергии α -частиц, испускаемых этими источниками, не превышали 8,8 мэв, а этих энергий недостаточно для преодоления электрического потенциального барьера не только самых тяжелых ядер, но уже и таких относительно легких ядер, как олово, медь, железо.

Для дальнейшего развития экспериментальной ядерной физики потребовалось создание специальных ускорительных установок, позволяющих получить мощные потоки различных заряженных частиц — протонов, дейтронов, α -частиц с энергиями до нескольких мэв и даже нескольких десятков мэв. Тридцатые годы XX в. ознаменовались мощным развитием ускорительной техники, обеспечившей новые успехи в деле изучения ядерных реакций.

§ 3. Ускорители — источники быстрых ядерных частиц

Первые установки, созданные для ускорения заряженных ядерных частиц, были основаны на ускорении в постоянном электрическом поле. В таких установках энергия однозарядных частиц после ускорения равнялась разности потенциалов между электродами. Главная трудность при создании ускорения постоянным полем состояла в том, чтобы обеспечить очень высокую разность потенциалов — до нескольких миллионов вольт — между двумя электродами. Известно, что если создать большую разность потенциалов между двумя проводниками, то при сближении таких проводников рано или поздно между ними проскакивает искра. Появление такой искры означает, что произошел пробой изолятора (например, воздушного пространства), разделяющего проводники. Такие искры, возникающие при электрическом пробое воздуха, все читатели много раз видели, наблюдая молнию во время грозы. В момент пробоя между проводниками протекает большой мгновенный ток, и разность потенциалов между ними резко уменьшается. Но еще до пробоя созданию большой разности потенциалов между проводниками начинает препятствовать явление утечки заряда в воз-

дух. Это явление может быть видимо простым глазом в виде коронирующего свечения вблизи сильно заряженного проводника. Утечка заряда — коронирование — особенно сильна, если проводник — носитель заряда — сделан в виде острия. Слабее всего утечка заряда происходит с шаровидного проводника.

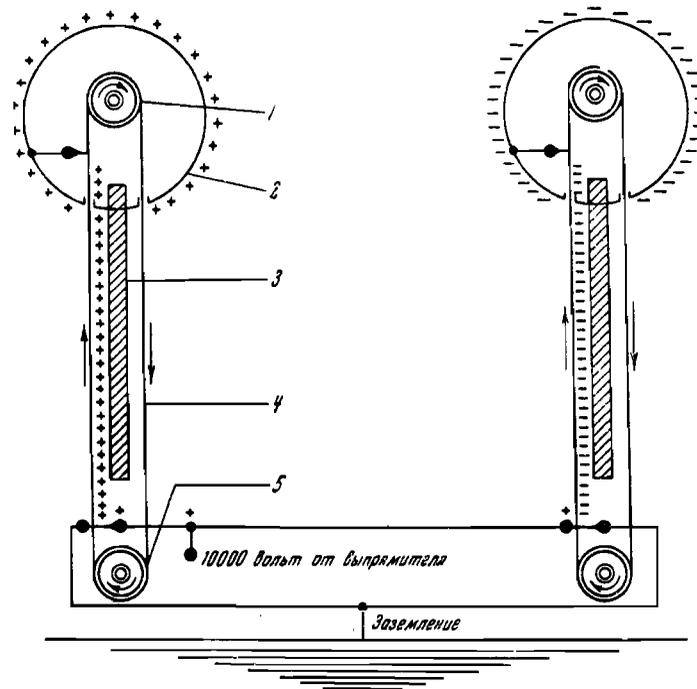


Рис. 19. Схема электростатического генератора

1 — шкив, 2 — полая металлическая сфера, 3 — стеклянная колонна, поддерживающая шар, 4 — ремень из изоляционного материала, 5 — мотор, вращающий шкив (заземленный)

Сказанного достаточно, чтобы понять, что задача создания постоянных электрических полей с разностью потенциалов до сотен тысяч и миллионов вольт была отнюдь не из легких. Эта задача была решена многими способами, из которых наибольшее распространение получил

электростатический генератор Ван-де-Граафа. Схема одного из таких генераторов приведена на рис. 19. На двух стеклянных колоннах расположены два полых металлических шара диаметром 5 м. Вдоль каждой колонны непрерывно движутся ремни из шелка или бумажной ткани, переносящие заряд на поверхность шара. В нижней части установки с ремнями соприкасаются гребенки с металлическими остриями. Эти гребенки соединены проводниками с выпрямителем и трансформатором, дающим напряжение около 20 000 вольт. Таким образом, на одной из гребенок имеется высокий положительный потенциал, на другой — высокий отрицательный потенциал. При вращении ремня заряд стекает с остроконечных гребенок на ремни, передается вверх и там снимается с ремней снова металлическими гребенками, соединенными с поверхностью шаров. Таким образом, на одном шаре собирается положительный заряд, на другом — отрицательный, причем зарядка шаров происходит до тех пор, пока потери на утечку заряда не сравниваются с величиной заряда, переносимого ремнем. При помощи такого метода можно зарядить один из шаров до +2,5 млн. вольт, другой до -2,5 млн. вольт, т. е. создать между шарами разность потенциалов в 5 млн. вольт.

Между двумя шарами помещается откачанная трубка, в которую через маленькое отверстие вводятся положительно заряженные ионы из специального ионного источника. Попадая в трубку генератора, ионы испытывают отталкивание со стороны положительного и притяжение со стороны отрицательного полюса и в результате этого ускоряющего действия электрического поля, пройдя всю трубку, приобретают энергию, равную произведению величины заряда на разность потенциалов. Так, при разности потенциалов в 5 млн. вольт протоны ($Z = 1$) приобретают энергию 5 мэв, а α -частицы ($Z = 2$) энергию 10 мэв.

Электростатический генератор представлял значительный шаг вперед по сравнению с использованием радиоактивных α -источников, но его использование было все же связано с рядом больших трудностей и неудобств. Уже для получения разности потенциалов 5 мэв приходилось сооружать колоссальные установки, удаленные для уменьшения утечки заряда от окружающих предметов, с гладко

отполированными огромными шарами и сложной системой передачи заряда.

Между тем, для решения ряда физических задач требовалось ускорение ядерных частиц до еще больших энергий. Эта задача была выполнена уже на основании многократного ускорения частиц переменным электрическим полем.

Из установок, созданных для ускорения ядерных частиц переменным электрическим полем, самое широкое распространение получил циклотрон, на принципе устройства которого мы сейчас и остановимся.

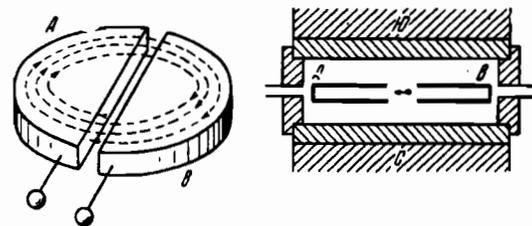


Рис. 20. Вид дуантов циклотрона и их расположение между полюсами магнита

Схема камеры циклотрона изображена на рис. 20 и 21. Камера представляет собой откачанный до высокого вакуума цилиндр, помещенный между полюсами большого электромагнита.

Внутри камеры расположены два электрода А и В, сделанные в виде полых полуцилиндров, разделенных между собой зазором по диаметру камеры. Эти электроды называются дуантами, и на них подается переменное электрическое поле. Половину времени каждый дуант заряжен положительно, половину времени — отрицательно, причем если у одного дуанта в данный момент времени потенциал положительный, то у второго дуанта потенциал отрицательный.

В центре камеры располагается ионный источник. Выйдя из источника, ионы устремляются к дуанту, заряженному в данный момент отрицательно. Попав внутрь отрицательного дуанта, ионы уже не испытывают действия электрического поля, которое, как известно, отсутст-

вует внутри полых проводников. Но под действием магнитного поля ионы закручиваются и вновь попадают в зазор между дуантами. Частота изменения электрического поля циклотрона подбирается так, чтобы время полуоборота иона (т. е. время между двумя пребываниями иона в зазоре) соответствовало половине периода переменного поля. Тогда к моменту выхода иона в зазор отрицательным уже является другой дуант, и ион вторично

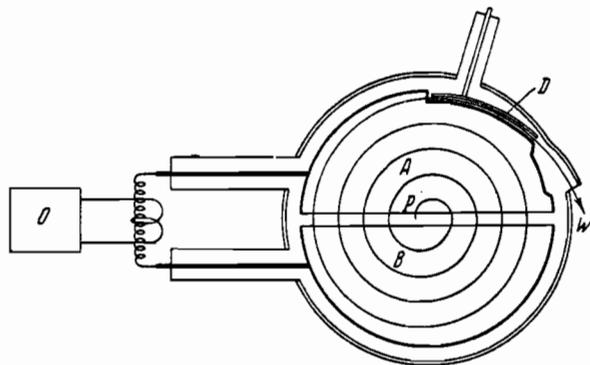


Рис. 21. Схема ускорения ионов в циклотроне

P — источник ионов, *A, B* — дуанты, *D* — отклоняющая пластина, *W* — окошко для вывода ионов, *O* — генератор

ускоряется за счет разности потенциалов между дуантами, попадает внутрь другого дуанта, вновь закручивается магнитным полем и снова выходит в зазор между дуантами.

Таким образом, хотя разность потенциалов между дуантами относительно не очень велика — порядка десятков или сотен тысяч вольт, ион ускоряется этой разностью потенциалов много раз и в результате набирает большую энергию. На циклотронах удалось получить протоны с энергией до 9 мэв, дейтроны с энергией до 18 мэв и α -частицы с энергией до 35 мэв. При этом токи частиц такой энергии достигают единиц и десятков микроампер, т. е. около 10^{13} — 10^{14} частиц в секунду. Чтобы получить такое количество α -частиц, надо было бы иметь источники в сотни граммов и килограммы радия.

На рис. 22 изображен общий вид большого циклотрона, ускоряющего частицы до перечисленных выше энергий. Диаметр наконечников полюсов магнита этого циклотрона равен 150 см. Хотя установка и производит весьма внушительное впечатление, но она значительно меньше электростатического генератора; дает же циклотрон частицы гораздо большей энергии.

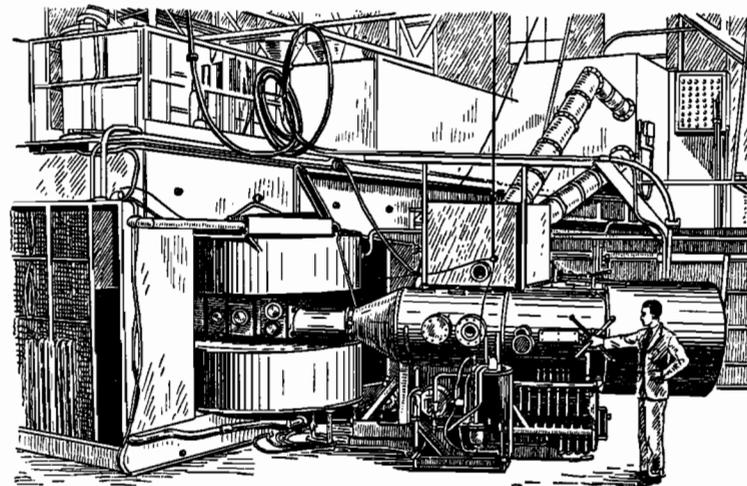


Рис. 22. Общий вид циклотрона с диаметром полюсных наконечников магнита 1,5 м

Говоря выше о принципе устройства циклотрона, мы подчеркнули, что частота переменного электрического поля на дуантах должна соответствовать периоду обращения ионов в магнитном поле. Однако ионы не всегда проходят между двумя пребываниями в зазоре одинаковые пути. Вначале они раскручиваются по окружности с малыми радиусами, а затем, по мере накопления энергии, эти радиусы все увеличиваются, так что полный путь ионов — от места входа в камеру до окошка, через которое они выводятся наружу, — представляет как бы раскручивающуюся спираль. Тем не менее, время оборота иона не зависит от радиуса окружности, по которой он двигает-

ся, ибо линейная скорость движения иона возрастает пропорционально радиусу.

Постоянство времени обращения ионов в дуантах лежало в основе устройства циклотрона. Однако это постоянство сохраняется лишь при таких энергиях ионов, для которых соответствующая прибавка массы ничтожно мала по сравнению с массой «покоя» ионов.

При больших энергиях, кроме массы покоя, нужно рассматривать электромагнитную массу движения, возрастающую по мере раскручивания ионов. В таких условиях время обращения ионов начинает возрастать с возрастанием радиуса, и ускорение при помощи циклотрона оказывается невозможным.

Казалось, что это явление кладет предел возможности усильной техники. Однако в 1944 г. советский физик В. И. Векслер предложил новый принцип «автофазировки» ускоряемых частиц, который дает возможность, меняя частоту ускоряющего электрического поля или величину магнитного поля во время ускорения частицы, повысить предел ускорения заряженных частиц до сотен и тысяч мэв.

С тех пор в литературе уже появилось много сообщений о ядерных реакциях, возникающих под действием ядерных частиц высоких энергий — до 300—400 мэв.

Благодаря ускорителям за последние 15—20 лет были изучены тысячи различных ядерных реакций и искусственно приготовлены сотни радиоактивных изотопов.

Были открыты и новые виды радиоактивности. Среди изотопов, входящих в состав естественных рядов радиоактивного распада, как мы уже знаем, были обнаружены только три вида радиоактивности:

1. Испускание α -частиц (α -распад).
2. Испускание β -частиц (β -распад).
3. Испускание γ -лучей.

Уже на примере первых искусственных радиоактивных изотопов супруги Жолио-Кюри обнаружили новый вид радиоактивности — испускание позитронов (β^+ -распад).

Вскоре после этого было открыто явление так называемого электронного захвата. Это явление состоит в том, что электрон, находящийся на одной из ближайших к ядру оболочек, захватывается ядром, причем один протон ядра превращается в нейтрон. Очевидно, что при элек-

тронном захвате, как и при β^+ -распаде, образуется элемент, отстоящий в периодической системе на одну клетку влево от исходного. Чаще всего захватывается ядром электрон. Если захват ядром электрона происходит из ближайшей к ядру первой или K -оболочки, то такой электронный захват называется K -захватом. Реже встречается L -захват из второй от ядра (L) оболочки.

Советскими физиками И. В. Курчатовым, Б. В. Курчатовым, Л. Мысовским и Л. Русиновым была открыта изомерия искусственных радиоактивных изотопов.

Явление изомерии связано с возможностью пребывания ядер в возбужденных состояниях. Существуют два вида распада изомеров. В одном случае оба изомера, распадаясь одинаковым способом (напр., β^- или β^+ -распад, K -захват), дают ядра соседнего элемента, однако энергия испускаемых частиц и период полураспада для двух изомеров различна. Другой — более распространенный — вид изомерии состоит в том, что один из изомеров, испускаемая γ -лучи, превращается в другой, распадающийся уже по другому механизму (β^-, β^+, K). Например, при облучении нейтронами ядер ${}_{35}\text{Br}^{79}$ образуются в результате захвата нейтронов — два вида ядер ${}_{35}\text{Br}^{80}$. Часть этих ядер испытывает β -распад с периодом полураспада 18 мин., образуя изотоп ${}_{36}\text{Kr}^{80}$, другая часть — изомерные ядра — испускает γ -лучи с периодом полураспада 4,4 часа. При этом, в результате испускания γ -лучей ядра изомера (обозначаемого индексом «м», т. е. метастабильный, неустойчивый) или \odot напр. ${}_{35}\text{Br}^{80\text{м}}$ или $\odot_{35}\text{Br}^{80}$ превращаются в ядра основного изотопа ${}_{35}\text{Br}^{80}$.

§ 4. Ядерные реакции, вызываемые нейтронами

Наряду с ядерными реакциями, происходящими под действием заряженных частиц, очень подробно исследовались реакции под действием нейтронов. В качестве нейтронных источников до появления ускорителей чаще всего использовались запаянные ампулы со смесью радия или других α -радиоактивных изотопов с бериллием. В таких источниках нейтроны получаются в результате уже рассмотренной выше реакции $\text{Be}^9(\alpha, n)\text{C}^{12}$, причем энергия нейтронов, возникающих в этой реакции, достигает 10—

11 мэв. С появлением ускорителей увеличились и возможности получения нейтронов. Широкое использование получили, например, реакции взаимодействия дейтронов с ядрами изотопа водорода — дейтерия, лития, бериллия. Так, при реакции дейтронов с ядрами лития ${}_3\text{Li}^7 + {}_1\text{H}^2 \rightarrow {}_0n^1 + {}_4\text{Be}^8$ на циклотронах были получены мощные потоки нейтронов с энергией до 30 мэв. Ядерные реакции под действием нейтронов обычно более вероятны по той причине, что нейтрон не обладает электрическим зарядом и потому не испытывает отталкивающего действия со стороны положительного заряженного ядра. Благодаря этому с ядрами могут взаимодействовать не только нейтроны больших энергий, но и самые медленные нейтроны. При этом вероятность ядерных реакций, вызванных медленными нейтронами, как показал итальянский физик Э. Ферми, достигает особенно больших значений, в десятки и сотни раз превышающих вероятности ядерных реакций другого типа.

В результате захвата медленных нейтронов чаще всего испускаются γ -лучи и образуются изотопы тех же элементов, но с большими на единицу массовыми числами. Примером такого превращения является захват нейтрона протоном с образованием ядра дейтерия: ${}_1\text{H}^1 + {}_0n^1 \rightarrow \gamma + {}_1\text{H}^2$. В ряде случаев после захвата медленных нейтронов происходит испускание протона (например, ${}_7\text{N}^{14} + {}_0n^1 \rightarrow {}_1\text{H}^1 + {}_6\text{C}^{14}$) или α -частицы (например, ${}_5\text{B}^{10} + {}_0n^1 \rightarrow {}_2\text{He}^4 + {}_3\text{Li}^7$).

Благодаря тому, что медленные нейтроны оказались весьма мощным средством для получения искусственных радиоактивных изотопов, их взаимодействие с разными ядрами подверглось особенно подробному изучению.

Нейтроны, получаемые при помощи радиоактивных источников или ускорителей, обладают, как указывалось выше, довольно большой энергией, исчисляющейся мегаэлектрон-вольтами.

Вероятность захвата нейтронов ядрами становится велика при гораздо меньших энергиях — от сотых долей до нескольких единиц или десятков электрон-вольт.

Таким образом, необходимо предварительно замедлить быстрые нейтроны, уменьшить их энергию в миллионы и десятки миллионов раз.

Замедление нейтронов, двигающихся в веществе, происходит в результате столкновений их с разными ядрами — при каждом таком столкновении часть энергии ней-

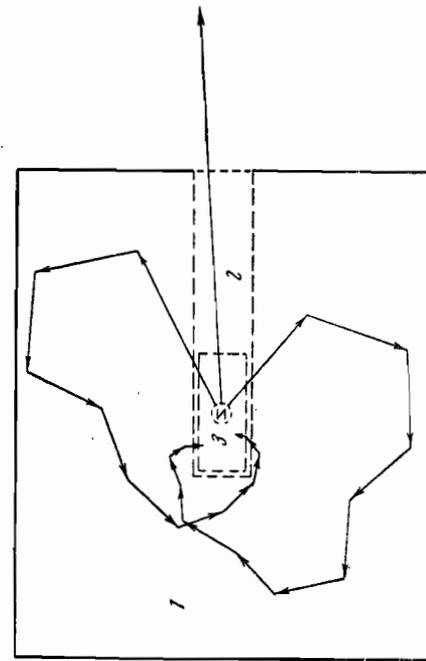


Рис. 23. Схема замедления нейтронов
1 — замедлитель, 2 — воздух, И — нейтронный источник, помещенный в сосуде с облучаемым веществом; 3 — стрелками показаны пути нейтронов в замедляющей среде. После замедления нейтроны эффективно поглощаются облучаемым веществом

тронов передается ядрам. Чем легче ядро, с которым сталкивается нейтрон, тем больше энергии может отдать нейтрон при таком столкновении.

Быстрее всего нейтрон теряет энергию при столкновениях с протонами. Поэтому в качестве замедлителей нейтронов используют вещества с высоким содержанием водорода, например воду или парафин. Нейтронный источник вместе с облучаемым веществом заключают в парафиновый блок или помещают в баке с водой (рис. 23).

Испускаемые источником нейтроны, испытав множество столкновений с протонами, замедляются до относительно малой скорости, соответствующей тепловому движению (при комнатной температуре эта скорость около 2200 м/сек., что отвечает энергии около 1/40 эв). Такие замедленные нейтроны называются тепловыми. Они движутся во всех направлениях, пронизывают облучаемое вещество и с большой вероятностью вызывают там ядерные реакции.

Таким способом изучались превращения ядер десятков элементов под действием медленных нейтронов. Во всех случаях эти превращения сводились к образованию более тяжелых стабильных или радиоактивных изотопов тех же элементов или к образованию соседних по периодической системе ядер.

В 1935 г. Э. Ферми начал исследования действия медленных нейтронов на ядра урана. Очень скоро были обнаружены ранее неизвестные изотопы каких-то элементов, распадавшиеся с испусканием β -частиц. Было высказано предположение, что эти изотопы являются новыми элементами периодической системы с атомными номерами от 93 до 97, т. е. стоящими после урана. Считалось, что, захватив нейтрон, изотоп урана становится β -радиоактивным, а после испускания этим изотопом β -частицы образуется ядро элемента № 93. Это ядро превращается в результате β -распада в ядро элемента № 94 и так далее до № 97.

Вскоре, однако, Ирэн Жолио-Кюри, исследуя продукты облучения урана медленными нейтронами, показала, что среди этих продуктов имеются ядра элементов № 57 - лантана.

Можно было думать, что при химической обработке продуктов ядерной реакции легко принять за лантан близкий ему по химическим свойствам элемент № 89 — актиний, но Ирэн Жолио-Кюри со всей определенностью обнаружила не актиний, а именно лантан. Эти опыты показали, что при действии медленных нейтронов на уран наблюдается какая-то ядерная реакция нового, ранее неизвестного типа.

Природа этой реакции окончательно была раскрыта в 1939 г. работой немецких радиохимиков О. Гана и

Ф. Штрассмана. Эти авторы показали, что неизвестные изотопы, принимавшиеся за элементы, стоящие в периодической системе вблизи урана или после урана, являются на самом деле изотопами элементов, расположенных в середине периодической системы, — бария, рутения, родия и других.

Таким образом, было открыто явление деления ядер урана на два тяжелых «осколка» под действием медленных нейтронов. Изотопы лантана, бария и других элементов середины периодической системы и были осколками такого деления.

В начале того же 1939 г. советский физик Я. И. Френкель дал первую теорию деления атомных ядер, основанную на разработанных им представлениях о сходстве свойств ядра со свойствами жидкой капли.

Такая аналогия не покажется удивительной, если учесть, что объемы ядер пропорциональны числу содержащихся в ядрах протонов и нейтронов и что энергия связи, приходящаяся на одну частицу в разных ядрах, довольно близка.

Таким образом, становится возможным говорить о своеобразном ядерном веществе, обладающем определенной плотностью. Как из молекул жидкости можно построить капли разной величины, так и из ядерного вещества могут быть построены различные ядра.

Известно, что вследствие наличия поверхностного натяжения жидкая капля всегда стремится принять форму с наименьшей (при данном объеме) поверхностью — сферической. Такое же «поверхностное натяжение» должно, по мнению Я. И. Френкеля, проявляться и для атомных ядер. Однако в ядрах есть добавочное явление, отсут-

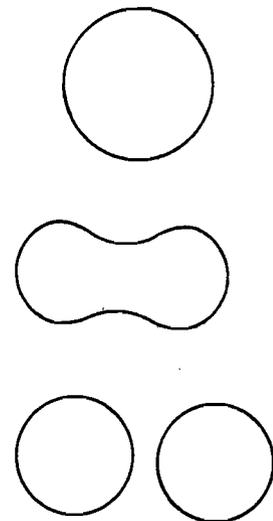


Рис. 24. Деление ядерной «капли»

ствующее в капле обычной жидкости, а именно — электрическое взаимоотталкивание протонов. Представим себе теперь, что после захвата нейтрона в результате внутриядерных колебаний произойдет деформация ядра, изображенная на рис. 24. В ядерной «капле» при такой деформации может образоваться перетяжка, и дальнейшая судьба ядра — разделится оно или восстановит первоначальную форму — зависит от того, будет ли преобладать действие электрического отталкивания или поверхностного натяжения.

Для простоты примем, что перетяжка разделила ядро на две одинаковые половины. Тогда, если заряд исходного ядра равнялся Z , то заряд каждой половины будет $\frac{Z}{2}$.

Обозначим расстояние между центрами двух половин ядерной капли через r . Тогда силы электрического отталкивания между двумя половинами ядерной капли будут равны $\left(\frac{Ze}{2}\right)^2 \cdot \frac{1}{r^2}$ (e — заряд одного протона, равный $4,8 \cdot 10^{-10}$ CGSE).

Сила поверхностного натяжения, стремящаяся восстановить сферическую форму ядерной капли, равна $2\pi r\sigma$, где σ — поверхностное натяжение. Условие, соответствующее делению ядра, когда силы электрического отталкивания становятся равными силам поверхностного натяжения, есть, очевидно $\frac{Z^2}{r^2} = \frac{8\pi\sigma}{e^2}$.

Поскольку расстояние между центрами двух половинок r пропорционально радиусу исходного ядра R , то очевидно, что r^2 пропорционально R^2 , т. е. объему исходного ядра.

Между тем объем исходного ядра определяется числом заключенных в нем протонов и нейтронов, т. е. массовым числом A . Следовательно, способность ядра к делению должна определяться отношением квадрата заряда ядра к его массовому числу. Это соотношение $\frac{Z^2}{A}$ иногда называют параметром деления. Чем больше параметр деления, тем более способно данное ядро к делению. Действительно, делятся ядра самых тяжелых элементов системы Менделеева. Деформация ядерной

капли может произойти не только в результате захвата нейтронов, но и вследствие наличия внутренних колебаний. Поэтому из теории Френкеля следовала возможность самопроизвольного (спонтанного) деления неустойчивых тяжелых ядер.

В 1939 г. советские физики Г. Н. Флеров и К. А. Петряк начали исследование способности урана к самопроизвольному (спонтанному) делению и вскоре обнаружили этот эффект. В 1940 г. появилась их статья, посвященная открытию явления спонтанного деления урана, причем период полураспада урана по механизму такого деления оказался равным около 10^{15} — 10^{16} лет (т. е. в миллионы раз больше периода полураспада, связанного с испусканием α -частиц).

§ 5. Использование ядерных реакторов для получения радиоактивных изотопов

Исследование деления урана положило начало работам, связанным с атомной энергией. Выше мы говорили, что при ядерных реакциях — например при образовании ядра гелия из протонов и нейтронов — может высвободиться огромная энергия. Однако все идущие с выделением энергии реакции, изученные до деления урана, не могли быть использованы в качестве источников энергии. Для протекания этих реакций нужно было непрерывно «поставлять» бомбардирующие частицы, а вероятность превращений была столь мала, что не могла идти ни в какое сравнение с затратами энергии, необходимыми для ускорения исходных частиц.

Принципиальное различие деления урана (при котором тоже высвобождается большая энергия) от всех этих реакций состоит в том, что при таком делении наряду с осколками, испускаются два или три нейтрона, т. е. вновь появляются те самые частицы, которые вызвали первый акт превращения, да еще к тому же в большем количестве (рис. 25).

Продолжая аналогию между каплей жидкости и ядром, образование вторичных нейтронов при делении можно уподобить возникновению мелких брызг «ядерной жидкости» при раздвоении капли в результате сильного

механического воздействия. Благодаря появлению вторичных нейтронов может возникнуть цепная, самоподдерживающаяся реакция, которая будет все больше

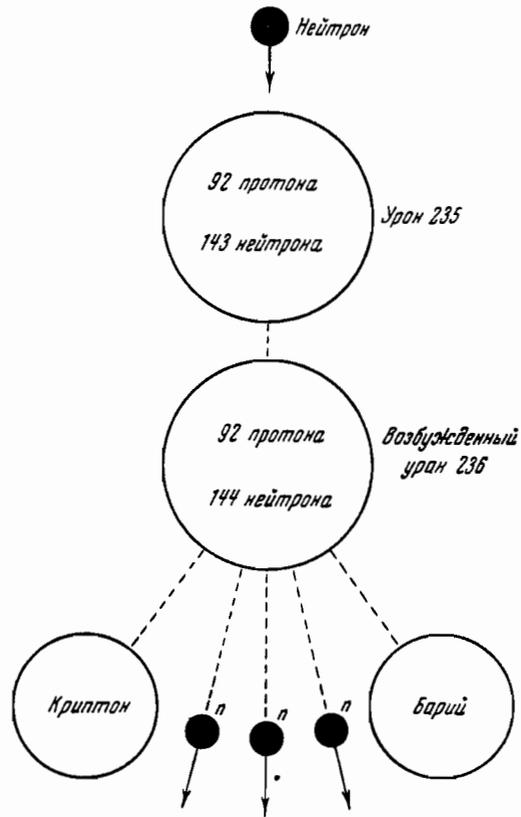


Рис. 25. Схема деления ядра U^{235} . При делении образуются два осколка (в данном примере — ядра криптона и бария) и испускаются три нейтрона

пространенный изотоп U^{238} содержится в количестве 99,28%, а изотоп U^{235} в количестве 0,71%. Под действием медленных нейтронов делится именно последний изотоп. Что же касается главного изотопа U^{238} , то он не толь-

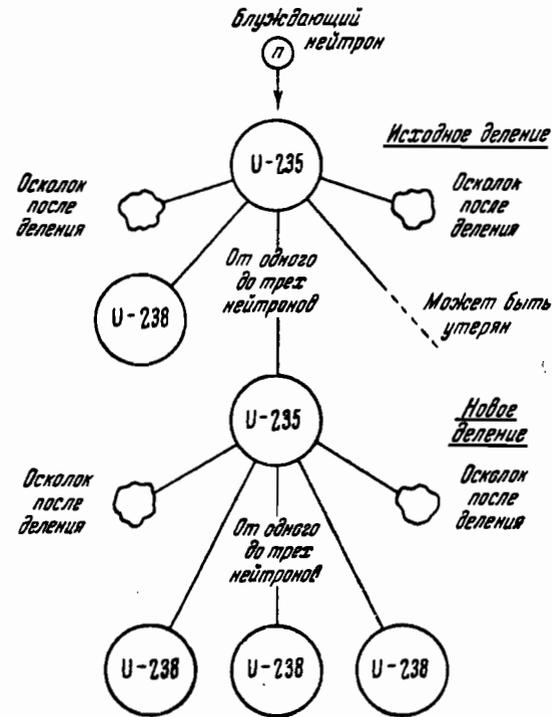


Рис. 26. Схема цепной реакции деления U^{235} . Часть вторичных нейтронов захватывается ядрами U^{238}

ко не делится медленными нейтронами, но и препятствует делению U^{235} , потому что сильно поглощает медленные нейтроны по реакции $U^{238}(n, \gamma)U^{239}$. Это поглощение имеет весьма своеобразный характер: лучше всего поглощаются ядрами U^{238} нейтроны с энергией в несколько электрон-вольт, а при больших или меньших энергиях поглощение практически отсутствует.

ускоряться. Провести эту реакцию на практике оказалось, однако, не так уж просто.

Дело в том, что обычный, природный уран представляет собой смесь разных изотопов, причем наиболее рас-

Наиболее эффективная для деления U^{235} область энергий лежит ниже энергии, соответствующей максимальному поглощению нейтронов в U^{238} .

Представим себе теперь большое количество природного урана. Попав в этот уран, медленный нейтрон может вызвать деление U^{235} . Испускаемые при таком делении нейтроны являются довольно быстрыми — с энергией несколько мэв. Эти нейтроны либо выходят за пределы урана, не вызвав новых делений, и таким образом теряются для цепной реакции, либо замедляются в результате столкновений с ядрами урана.

Это замедление происходит очень малыми порциями, потому что ядра урана гораздо тяжелее нейтронов, и при каждом столкновении нейтроны теряют очень малую величину энергии. Вследствие этого, огромное большинство нейтронов попадает, по мере замедления, в область энергий, соответствующую поглощению ядрами U^{238} , и поглощается. На этом реакция и заканчивается (рис. 26).

Чтобы осуществить незатухающую цепную реакцию деления урана, можно идти двумя путями.

Первый путь состоит в разделении изотопов урана. Если выделить в чистом виде U^{235} , то в куске этого изотопа нейтроны, замедляясь, рано или поздно обязательно вызовут новое деление, новое умножение числа нейтронов. Убыль нейтронов происходит только за счет их вылета за пределы урана. При достаточно больших массах урана, превышающих так называемую критическую массу, эта убыль становится несущественной и происходят быстрое размножение числа нейтронов и взрыв. На этом принципе построена атомная бомба.

Второй путь состоит в том, чтобы замедлять нейтроны, испускаемые при делении, не в самом природном уране, а в более легком веществе. Тогда потеря энергии нейтронов при столкновениях с ядрами происходит большими порциями, и существует значительная вероятность, что нейтрон «проскочит опасную область», где он может поглотиться ядрами U^{238} , и достигнет малых «тепловых» энергий, после чего произойдет эффективный захват тепловых нейтронов ядрами U^{235} , деление этих ядер и испускание новых нейтронов.

На этом принципе построены ядерные реакторы (иногда называемые урановыми или нейтронными котла-

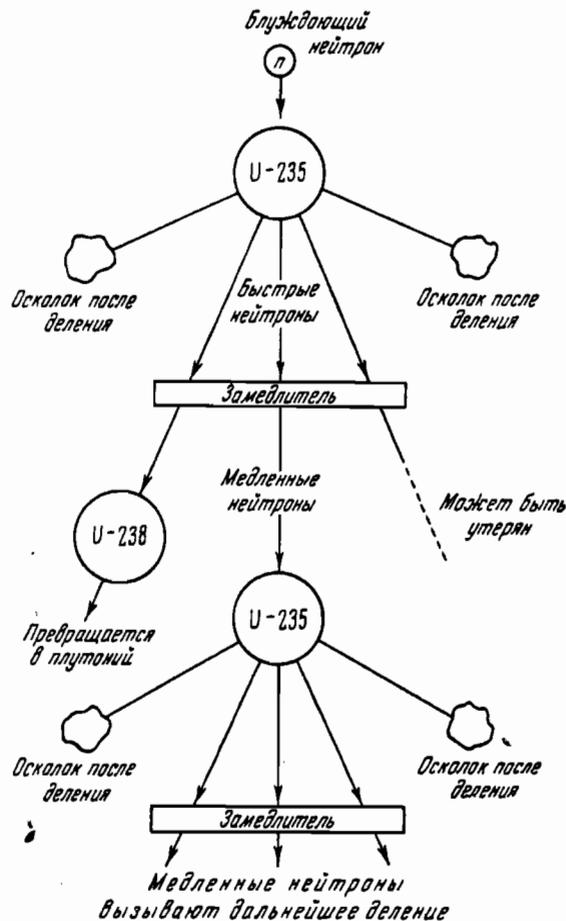


Рис. 27. Схема цепной реакции деления U^{235} при наличии замедлителя

ми), в которых куски урана определенным образом размещаются в замедляющей среде. В качестве замедлителей в ядерных реакторах используются обычно углерод

(графит) или дейтерий (в виде «тяжелой воды» D_2O). Водород неприменим здесь по той причине, что он захватывает медленные нейтроны и тем резко уменьшает производительность реактора.

При работе ядерного реактора испускаемые в первом акте деления U^{235} нейтроны замедляются до малых энергий, вызывают новые акты деления и новое размножение нейтронов; таким образом идет цепная реакция деления

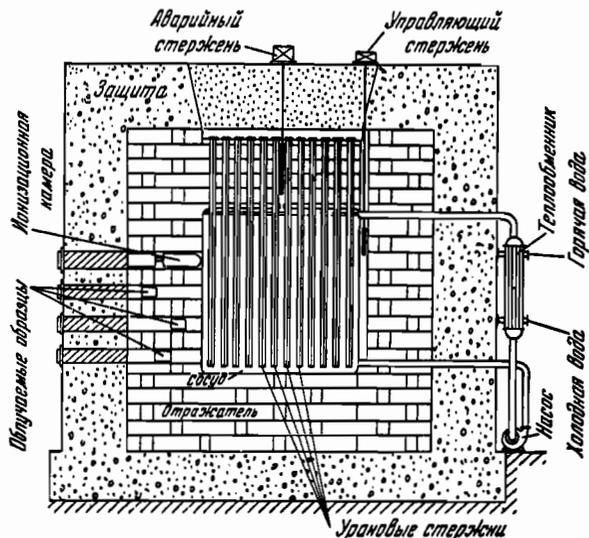


Рис. 28. Схема ядерного реактора

U^{235} . При этом непрерывно образуются различные осколки деления — устойчивые и главным образом радиоактивные изотопы многих ядер, расположенных в середине периодической системы. Поэтому ядерные реакторы являются наиболее мощным средством получения большого числа радиоактивных изотопов. Наряду с делением U^{235} имеет место захват части нейтронов ядрами U^{238} . При этом получается изотоп U^{239} , превращающийся в результате двух последовательных β -распадов в элемент № 94 — плутоний, о котором дальше будет говориться

подробнее. Плутоний по своей способности к делению близок к U^{235} и служит наряду с этим изотопом урана основным материалом при изготовлении атомных бомб. Принцип действия ядерного реактора иллюстрируется рис. 27.

Режимом работы реакторов можно управлять при помощи разных материалов, эффективно поглощающих медленные нейтроны. К числу таких материалов относится, в частности, кадмий. Если вдвинуть внутрь реактора кадмиевые стержни, концентрация нейтронов резко падает и цепная реакция останавливается. При выдвинутых стержнях происходит развитие цепной реакции, ускоряемой или замедляемой переменной положения стержней.

При работе ядерных реакторов развивается очень большая мощность и выделяется большое количество тепла. Для иллюстрации укажем, что в ходе образования 1 кг плутония при работе ядерного реактора выделяется энергии около 14 млн. киловатт-часов.

Схема ядерного реактора, в котором в качестве замедлителя используется тяжелая вода, изображена на рис. 28.

В центре реактора, в чане с тяжелой водой расположены стержни из урана. Изотоп U^{235} , содержащийся в этих стержнях, обеспечивает развитие цепной реакции, а изотоп U^{238} захватывает замедленные тяжелой водой нейтроны, образуя сперва U^{239} , а затем — после двух актов β -распада — изотоп плутония Pu^{239} .

Чан с тяжелой водой окружен отражателем, возвращающим в систему часть нейтронов, направленных первоначально наружу, и уменьшающим поэтому необходимые для развития цепной реакции «критические» размеры реактора. На рисунке показаны также два кадмиевых стержня: один — управляющий, регулирующий нормальную работу установки, и другой — аварийный, включаемый автоматически при необходимости мгновенно остановить реактор во избежание слишком сильного тепловыделения. О такой необходимости сигнализирует ионизационная камера, измеряющая поток испускаемых реактором нейтронов и, тем самым, мощность реактора. Система теплообменников охлаждает тяжелую воду,

предотвращая ее испарение. Специальные каналы сделаны для размещения образцов, облучаемых мощными потоками тепловых нейтронов. Реактор окружен защитной бетонной стеной, охраняющей людей от вредоносного действия излучения.

Оценим теперь выход радиоактивных изотопов при работе ядерных реакторов и сопоставим его с выходом, достижимым на ускорителях. Характеристикой работы ядерного реактора является его мощность, которая может быть вычислена из данных о процессе деления урана. В самом деле, известно, что кинетическая энергия разлетающихся осколков деления близка к 200 мэв, или $3,2 \cdot 10^{-4}$ эрг. При делении 1 г, т. е. $2,5 \cdot 10^{21}$ ядер U^{235} , выделяется энергия $8 \cdot 10^{17}$ эрг или 22 000 киловатт-часов. В каждом акте деления U^{235} тепловыми нейтронами испускается в среднем 2,5 вторичных нейтрона. Можно считать, что один из них идет на поддержание цепной реакции, а 1,5 — поглощаются U^{238} с образованием в конечном счете плутония. Тогда образованию одного грамма плутония соответствует энергия в 14 000 киловатт-часов. Таким образом, реактор с относительно малой мощностью в 1000 квт уже может дать ежесуточно почти 2 грамма плутония и более одного грамма всевозможных осколков деления. Однако эти продукты работы реактора необходимо выделить из исходного материала — урана, причем, концентрация осколков деления и плутония весьма мала. Изотоп U^{235} составляет всего $1/140$ часть в естественной смеси изотопов урана. Поэтому, даже если вести цепную реакцию до полного «выгорания» U^{235} в урановых стержнях, то и в этом случае концентрации осколков деления и плутония в уране достигли бы в конце концов порядка исходной концентрации U^{235} . На самом же деле цепная реакция останавливается задолго до полного «выгорания» U^{235} , как только вероятность захвата нейтронов ядрами U^{238} или их выхода за пределы реактора становится выше вероятности поглощения нейтронов ядрами U^{235} , концентрация которых в ходе работы реактора убывает. Поэтому выделение граммов плутония производится не из сотен граммов, а из десятков и сотен килограммов урана. Таково же, примерно, и соотношение, количеств осколков деления и исходного урана. Посколь-

ку число осколков весьма велико, вероятность появления именно данного, интересующего нас осколка не превышает нескольких процентов от общего выхода осколков, что соответствует десятку или нескольким десяткам граммов на килограмм образующегося плутония.

Однако, хотя соотношение между количеством радиоактивных продуктов и количеством исходного урана весьма мало, тем не менее, ядерные реакторы позволяют накапливать миллиграммы и даже граммы различных радиоактивных изотопов. При этом удобнее, конечно, производить накопление изотопов с большими периодами полураспада, ибо в противном случае быстро наступает равновесие, как и в естественных радиоактивных рядах распада, и в единицу времени распадается столько же атомов радиоактивного изотопа, сколько их образуется вследствие работы реактора.

На ускорителях достижим гораздо меньший выход радиоактивных продуктов. Первой тому причиной является гораздо меньшая вероятность ядерных реакций, протекающих под действием заряженных частиц, по сравнению с реакциями под действием медленных нейтронов. В качестве величины, определяющей вероятность ядерных реакций, в ядерной физике используется так называемое поперечное сечение ядра относительно данной реакции (или, проще, сечение реакции).

Выше мы говорили, что радиусы атомных ядер R примерно в 100 000 раз меньше радиуса атома. Даже для самых тяжелых ядер радиус R не превышает 10^{-12} см. Отсюда следует, что площадь геометрического поперечного сечения ядра — геометрическое сечение πR^2 — должно быть порядка 10^{-24} см². Сечения ядерных реакций, протекающих под действием заряженных частиц, никогда не превышают геометрических сечений, а большей частью значительно меньше, чем 10^{-24} см², и обычно лежат в интервале 10^{-27} — 10^{-25} см².

Это означает, что из каждых ста или тысячи частиц, попадающих в ядро, лишь одна частица вызывает интересующую нас ядерную реакцию. Среди реакций, вызываемых медленными нейтронами, встречаются часто такие реакции, сечения которых значительно больше геометрических сечений πR^2 . Например, сечение деления U^{235}

тепловыми нейтронами равно $5,5 \cdot 10^{-22}$ см². Строгое объяснение таких больших сечений выходит, однако, за рамки нашей книги.

Если известно поперечное сечение ядра относительно исследуемой реакции, выражаемое в единицах площади — см² — и обозначаемое обычно греческой буквой σ (сигма), известен поток падающих ежесекундно на мишень бомбардирующих частиц Π (1/сек) и толщина бомбардирующей мишени (в числе ядер на 1 см²) N (1/см²), то можно определить ежесекундное число актов ядерного превращения $A = \Pi N \sigma$ 1/сек.

Как уже сказано, сечения реакций, вызываемых медленными нейтронами, гораздо выше сечений реакций, идущих под действием заряженных частиц. Этот факт дает важное преимущество получению разнообразных изотопов при помощи нейтронов.

Другим преимуществом нейтронных реакций является возможность использования бомбардируемых мишеней большой толщины. В самом деле, нейтроны, вследствие отсутствия электрического заряда, не взаимодействуют электрически ни с атомными ядрами, ни с электронами атомных оболочек и могут проходить поэтому сквозь толстые слои вещества. Заряженные же частицы, проходя через вещество, непрерывно теряют энергию в результате взаимодействия с электронами атомов среды, т. е. затрачивают энергию на ионизацию атомов среды. Поэтому пробег заряженных частиц в веществе гораздо меньше пробега нейтронов. Потеряв энергию в результате ионизирующих столкновений, заряженные частицы останавливаются и превращаются, захватив электрон, в нейтральные атомы.

Рассмотрим пример образования изотопа нептуния Np^{238} в результате бомбардировки урана дейтронами с энергией 20 мэв, по реакции $\text{U}^{238}(d, 2n)\text{Np}^{238}$. Чтобы произвести такое превращение, дейтроны должны обладать энергией не менее 10 мэв. Средняя величина сечения реакции при энергии дейтронов между 10 и 20 мэв составляет всего $5 \cdot 10^{-26}$ см². Толщина слоя урана, в которой происходит потеря энергии дейтронов от 20 до 10 мэв равна 200 мг/см², т. е. $5 \cdot 10^{20}$ ядер/см². Даже если поток дейтронов будет равен 100 микроамперам,

т. е. $6 \cdot 10^{14}$ 1/сек., что достижимо с большим трудом, число ежесекундных актов превращения U^{238} в Np^{238} составит всего $A = 6 \cdot 10^{14} \cdot 5 \cdot 10^{20} \cdot 5 \cdot 10^{-26} = 1,5 \cdot 10^{10}$ 1/сек. При круглосуточной работе циклотрона накопится всего $1,3 \cdot 10^{15}$ атомов нептуния, т. е. около 0,5 микрограмма.

Очевидно, что ядерные реакторы значительно более эффективны для получения радиоактивных изотопов и что поэтому те изотопы, которые образуются в результате работы ядерных реакторов, могут быть приготовлены в гораздо больших количествах, чем изотопы, единственным источником получения которых являются реакции под действием заряженных частиц.

Ядерные реакторы, выделяющие огромные количества тепла и позволяющие получить относительно большие количества радиоактивных изотопов, имеют, несомненно, большую будущность в деле мирного использования атомной энергии.

Глава III

УСПЕХИ РАДИОХИМИИ

Ускорители и ядерные реакторы дали возможность осуществить большое число ядерных реакций, приводящих к образованию искусственных радиоактивных изотопов.

Мы видели, однако, что эти изотопы получаются в ядерных реакциях в ничтожно малых количествах, не больше миллионных долей граммов. Только при помощи ядерных реакторов удается получать граммы различных изотопов, причем и в этом случае удельное содержание продуктов реакции в массе исходного вещества чрезвычайно мало и не превышает десятитысячных долей процента. Поэтому даже относительно большие количества радиоактивных изотопов (порядка граммов) получают лишь при химической обработке тонн исходных веществ. Из сказанного ясно, что весьма важным условием успешного проведения исследований радиоактивных изотопов и, особенно, синтеза новых элементов являлась разработка специальных методов отделения ничтожных количеств продуктов ядерных реакций и изучения их химических свойств.

Такие методы были разработаны и успешно применены в новой области науки — радиохимии, начало которой положили Мария и Пьер Кюри.

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

§ 1. Изучение естественной радиоактивности. Основные методы радиохимии

Первой важной задачей радиохимии было исследование рядов радиоактивного распада урана, актиния и тория. Напомним, что при обнаружении ряда разновидностей элементов, стоящих в конце периодической системы, очень трудно было решить вопрос, какое место в системе занимают все эти разновидности. Именно благодаря успешному решению этого вопроса и было введено в науку представление об изотопах.

Надо было определить, каковы химические свойства всех членов трех рядов радиоактивного распада, разновидностями каких именно элементов являются разные члены этих рядов.

Рассмотрим в качестве примера ряд распада урана и ограничимся пока начальными членами ряда — от урана до радия, ибо при распаде радия образуется газообразное вещество — радон, легко отделяемое от предыдущих членов ряда.

Как удалось установить природу изотопов, начинающих ряд распада урана?

Сейчас известно, что среди первых шести членов этого ряда имеются четыре α -активных (т. е. испускающих α -частицы) — U^{238} , уран-два (U II), ионий (Io) и радий (Ra) и два β -активных (т. е. испускающих β -частицы) — уран-икс-один (UX_1) и уран-икс-два (UX_2).

Кроме U^{238} и U II, остальные четыре изотопа наряду с α - или β -частицами испускают также γ -лучи. Периоды полураспада указанных шести членов различаются очень сильно — например, 4,5 миллиарда лет для урана и 1,2 мин. для UX_2 .

Но когда производились первые исследования урана, в распоряжении ученых были лишь образцы урановой руды, излучавшие сразу α - и β -частицы и γ -лучи.

Оставленные Менделеевым в периодической системе пустые места между висмутом и торием, а также место между торием и ураном, заставляли предполагать, что в урановых рудах есть какие-то неизвестные элементы.

В 1891 г. Менделеев вновь указал, что новые элементы нужно искать в самом конце периодической системы.

Разыскивая эти элементы, Мария Кюри-Склодовская обрабатывала растворы урановых солей всевозможными реактивами. При этом она обнаружила, что при добавлении раствора хлорида бария к водному раствору сернокислого уранила UO_2SO_4 в осадке, содержащем $BaSO_4$, сосредоточивается большая часть радиоактивных свойств раствора.

Спектральное исследование показало, что в осадке присутствует новый элемент, названный радием. Примесь этого элемента к урановой руде ничтожна — на 1 кг урана в руде содержится лишь 0,00035 г радия. Поэтому осадить радий сернокислыми солями других элементов не удавалось — хотя $RaSO_4$ и растворяется в воде очень плохо, но абсолютно нерастворимых веществ не существует, и в очень малой дозе любое вещество растворяется в любом растворителе. В случае же добавки солей бария, радий, будучи родственником барию по своим химическим свойствам, осаждается вместе с $BaSO_4$ в виде $RaSO_4$. В данном случае соль бария, сама по себе не обладающая радиоактивностью, является инертным носителем для образования осадка радиевых соединений.

Такой способ осаждения очень малых доз радиоактивных веществ путем добавления в раствор инертных носителей, одновременно с получаемыми веществами дающих нерастворимое соединение, получил широкое применение в радиохимии. Способ этот называется способом соосаждения и представляет один из вариантов так называемого метода инертных спутников.

Благодаря осаждению $RaSO_4$ вместе с $BaSO_4$ удалось не только открыть новый элемент — радий, но и одновременно убедиться в близости химических свойств радия и бария. А эта близость указывает на расположение радия в периодической системе во второй группе, в подгруппе щелочно-земельных металлов, ниже бария, под № 88.

После того, как радий был выделен в чистом виде, было показано, что он испускает α -частицы с энергией 4,79 мэв, а также γ -лучи с энергией 0,19 мэв.

Период полураспада радия равен 1620 лет.

Метод инертных спутников помог выделить также два других члена ряда распада урана — UX_1 и Io . Оба эти вещества оказались изотопами тория. При отделении изо-

топов тория от урана применялся не способ соосаждения, а другой вариант метода инертных спутников — способ адсорбционного осаждения.

Выделение радиоактивных изотопов по способу адсорбционного осаждения происходит уже не по причине химического родства инертного носителя и радиоактивного изотопа, а вследствие адсорбции радиоактивных веществ поверхностью осадка. Хорошими адсорбентами являются, например, студенистые гидроксиды многих металлов (железа, олова, алюминия и других). В качестве адсорбента для разделения изотопов тория и урана использовалась гидроксид железа. К азотнокислому раствору соединений урана, включающих изотопы тория, добавлялось небольшое количество азотнокислого железа $Fe(NO_3)_3$, а затем большой избыток аммиака. При этом выпадал осадок аммонийураната $(NH_4)_2U_2O_7$ и гидроксид железа $Fe(OH)_3$.

Изотопы тория также переходили в осадок в виде гидроксид $Th(OH)_4$. Затем к раствору добавлялся избыток углекислого аммония $(NH_4)_2CO_3$, причем происходило обратное растворение урана вследствие образования хорошо растворимой соли $UO_2CO_3 \cdot 2(NH_4)_2CO_3$. Будь в растворе много тория, он тоже растворился бы под действием углекислого аммония. Но, находясь в ничтожных количествах, он остается адсорбированным, прочно связанным с поверхностью коллоидного осадка. Если встречается необходимость отделить затем изотопы тория от инертного носителя — железа, можно, подкислив раствор, вновь перевести железо, например, в $Fe(NO_3)_3$, а затем осадить его при помощи роданистого аммония NH_4CNS в виде $Fe(CNS)_3$. Родановое железо можно экстрагировать, растворив в эфире, а весь торий остается при этом в водном слое вместе с избытком NH_4CNS . Испарив водный раствор и прокалив его на платиновой поверхности, можно удалить таким путем роданистый аммоний и получить тончайший налет окиси тория на платине.

После отделения изотопов тория было обнаружено, что они испускают вначале α - и β -частицы (и γ -лучи), но по истечении нескольких месяцев остается только α -активность.

В результате этого наблюдения было установлено, что в ряде распада урана присутствуют два изотопа тория. β -активный UX_1 с периодом полураспада 24 дня и α -активный ионий с периодом полураспада около 80 000 лет.

Поскольку период полураспада UX_1 относительно мал, можно было ожидать также обнаружения продуктов этого распада. При тщательном химическом анализе, опять-таки при помощи метода инертных спутников, было доказано, что первым таким продуктом является β - и γ -активный изотоп UX_2 с периодом полураспада 1,2 мин. Этот изотоп, открытый в 1913 г., явился первым из обнаруженных изотопов элемента № 91 — протактиния. Предсказывая существование этого элемента, Менделеев писал еще в 1871 г., что существует свободное место в пятой группе между торием и ураном для элемента, который образует окислы типа R_2O_5 и имеет атомный вес около 235. Продуктом β -распада UX_2 является изотоп урана U II (U^{234}), обладающий периодом полураспада 235 000 лет и испускающий α -частицы.

Таким образом, если первоначально тщательно отделить от урана первые продукты его распада, например UX_1 — изотоп тория, то по истечении некоторого времени, в результате двух последовательных актов β -распада, среди продуктов распада урана вновь появляется уран (U^{234}). Факт «возрождения» урана может быть доказан как появлением α -активности, так и химическим путем. Тщательное химическое исследование показало, что среди шести первых членов ряда распада урана имеются два изотопа урана, один изотоп протактиния, два изотопа тория и, наконец, один изотоп радия.

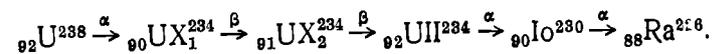
Совокупность радиохимических методов, приводящих к значительному повышению концентрации изучаемого радиоактивного изотопа, носит название обогащения смеси радиоактивными изотопами.

Кроме способов соосаждения и адсорбционного осаждения радиоактивных элементов, для обогащения широко применяется дробная кристаллизация. Уже давно известно, что во многих случаях соединения родственных в химическом отношении элементов кристаллизуются в схожие кристаллические решетки. При кристаллизации из

раствора, содержащего смесь соединений родственных элементов, может происходить кристаллизация обоих этих элементов в совместной кристаллической решетке — изоморфное соосаждение. Процесс дробной кристаллизации состоит в многократно повторяемом изоморфном соосаждении и последующем растворении кристаллов. При каждом повторном изоморфном соосаждении концентрация радиоактивного изотопа или в кристаллической фазе или в растворе возрастает. Многократное повторение изоморфного соосаждения в процессе дробной кристаллизации (например, в системах $BaCl_2$ и $RaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$ и $Ra(NO_3)_2$) приводит к очень высоким степеням обогащения.

Современная теория процессов обогащения и ряд важных экспериментальных фактов из этой области были даны советскими учеными В. Г. Хлопиным, Б. А. Никитиным, А. Е. Полесицким и И. Е. Стариком.

Вернемся теперь к цепи превращений от урана до радия, которая имеет следующий вид:



Могут возникнуть вопросы, как определяют на опыте очень короткие и очень длинные периоды полураспада и в каких соотношениях находятся количества разных членов ряда распада урана, находящиеся в природных урановых рудах.

Оба эти вопроса связаны между собой. В самом деле, если в цепи распада изотопы связаны между собой, один рождается от другого, то по истечении долгого времени между изотопами устанавливается радиоактивное равновесие. Сколько, например, атомов UX_1 , образуется в секунду от распада атомов урана, столько же их и распадается, рождая, в свою очередь, атомы UX_2 .

Поэтому, хотя, например, период полураспада UX_2 равен всего 1,2 мин., но его количество остается практически постоянным, пока он находится в равновесии с предыдущими членами ряда, убыль UX_2 непрерывно пополняется за счет распада UX_1 . Но стоит отделить UX_2 от материнских изотопов, как он почти полностью распа-

дается за считанные минуты. Уже через 12 минут остается всего 1/1000 его часть. Пока изотопы, входящие в ряд распада, находятся между собой в равновесии, число распадов каждого из них за единицу времени, таким образом, одинаково. Но ясно, что число распадов за единицу времени пропорционально общему наличному количеству атомов каждого изотопа, ибо за единицу времени распадается вполне определенная доля ядер данного изотопа.

Если, например, имеется 1000 атомов с периодом полураспада 10 сек., то через 10 сек. останется 500 атомов, т. е. в среднем за 1 сек. распадается 50 атомов, а если период полураспада равен 100 сек., то 500 атомов останется лишь через 100 сек., т. е. в среднем за 1 сек. распадается 5 атомов. Поэтому очевидно, что количество атомов разных членов ряда радиоактивного распада, присутствующее в условиях радиоактивного равновесия, обратно пропорционально соответствующим периодам полураспада.

Выпишем снова периоды полураспада членов ряда распада урана:

U^{238}	UX_1	UX_2	III	Io
4,5 · 10 ⁹ лет	24 дня	1,2 мин.	2,35 · 10 ⁵ лет	8 · 10 ⁴ лет
			Ra	
			1620 лет	

Из условия обратной пропорциональности между количеством атомов и периодом полураспада получаем количества разных изотопов, находящиеся в равновесии с 1 кг урана. Например, количество UX_1 (пренебрегая при подсчете различием в атомных весах U^{238} и UX_1^{234})

$$\text{равно } 1 \text{ кг } \frac{24}{4,5 \cdot 10^9 \cdot 365} = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ кг или } 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ г.}$$

Количества других перечисленных изотопов таковы:

UX_1	UX_2	III	Io	Ra
1,5 · 10 ⁻⁸ г	5 · 10 ⁻¹⁴ г	0,05 г	0,018 г	0,00035 г

Итак, зная разные периоды полураспада и весовые количества одного из членов ряда, можно определить весовые количества других изотопов.

Зная же весовые пропорции между разными членами ряда распада и период полураспада одного из них, можно определить периоды полураспада других членов ряда.

Если периоды полураспада измеряются минутами, часами, днями, то их можно определить, измеряя активность взятого образца, например, по числу частиц, испускаемых данным образцом и регистрируемых счетчиком Гейгера, и замечая закон уменьшения этой активности со временем. Время уменьшения активности образца вдвое и будет периодом полураспада.

Но как быть, если период полураспада измеряется миллиардами лет? В этом случае надо определить при помощи счетчика или другого прибора абсолютное число актов испускания частиц за какой-то промежуток времени. Если мы знаем вес образца, т. е. число атомов во всем образце и число частиц, испускаемых за единицу времени, то мы тем самым можем сказать, какой процент атомов распадается за секунду, за минуту, за час. Отсюда легко рассчитать и время, в течение которого распадаются 50% всех атомов — период полураспада.

Труднее обстоит дело с определением очень коротких периодов полураспада исчезающих подчас миллионными долями секунды или еще меньшими временами.

В случае α -радиоактивности такие периоды могут быть довольно точно оценены по энергии испускаемых α -частиц (E) или их пробегу (R). Уже давно была отмечена для каждого из радиоактивных рядов связь между периодами полураспада $T_{1/2}$ α -активных изотопов и энергиями или пробегами α -частиц. Количественно эта связь выражается законом Гейгера — Нуттала:

$$\lg T_{1/2} = A - B \lg E \quad \text{или} \quad \lg T_{1/2} = A' - B' \lg R$$

где A, B, A' и B' — постоянные величины.

Очевидно, что, чем больше энергия (или пробег) испускаемых α -частиц, тем меньше должен быть период полураспада. Это уменьшение периода полураспада, позднее нашедшее теоретическое объяснение, очевидно

хотя бы из следующего сравнения периодов полураспада и энергии α -частиц:

ядро	U ²³⁸	Ra ²²⁶	Po ²¹⁰	Rn ²²²
период полураспада	4,5 · 10 ⁹ лет	1620 лет	210 дн.	3,8 дн.
энергия (в мэв)	4,2	4,79	5,30	5,49

Закон Гейгера — Нуттала позволил довольно точно оценить периоды полураспада ряда «короткоживущих» изотопов.

Было рассчитано, например, что периоды полураспада изотопов полония AcC²¹¹, RaC²¹⁴ и ThC²¹², испускающих α -частицы с энергией 7,43, 7,68 и 8,78 мэв соответственно равны 5 · 10⁻³ сек., 10⁻⁵ сек. и 10⁻⁹ сек.

С появлением радиотехнических схем, позволяющих измерять скорость процессов, протекающих за очень малые времена, периоды полураспада многих короткоживущих изотопов были определены на опыте и для трех перечисленных выше изотопов полония оказались, например, равными 5 · 10⁻³ сек., 1,5 · 10⁻⁴ сек. и 3 · 10⁻⁷ сек.

Кроме различных вариантов метода инертных спутников (соосаждение, адсорбционное осаждение, дробная кристаллизация), в радиохимии естественных радиоактивных изотопов нашли широкое применение и другие методы, например метод атомов отдачи и метод активных осадков, позволяющие выделить радиоактивные изотопы в чистом виде.

Метод атомов отдачи основан на явлении «отдачи» ядер, испускающих α - или β -частицы, совершенно аналогичной отдаче ствола орудия при выстреле. Энергии отдачи вполне хватает на разрыв химической связи и испарение атома с поверхности, на которой он был расположен. Если нанести на охлаждаемое жидким воздухом золотое или платиновое зеркало тонкий слой радиоактивного вещества (рис. 29), то испустившие α - или β -частицу атомы за счет отдачи вылетают с поверхности зеркала и могут быть собраны на расположенном над этой поверхностью специальном приемнике.

Таким образом, например, были отделены ядра RaB от исходного α -активного изотопа RaA, и ядра RaC от β -активного изотопа RaB.

Метод активных осадков основан на том, что в первый момент при испускании α -частиц происходит выбивание

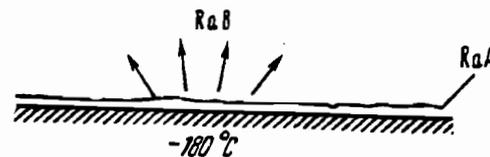


Рис. 29. Схема метода атомов отдачи. В сблеме над охлаждаемой жидким воздухом поверхностью, покрытой тонким слоем RaA, собираются атомы RaB

этим частицами электронов из оболочек того самого атома, из ядра которого они вылетели. Поэтому атомы, ядра которых испустили α -частицы, на какой-то период времени оказываются превращенными в положительные ионы и могут быть эффективно собраны на отрицательном электроде.

На рис. 30 изображен прибор для получения активного осадка. На корпус прибора подан положительный потенциал, на иглу в центре прибора — отрицательный потенциал.

При α -распаде радиоактивного вещества, распределенного в некотором объеме, конечные продукты в виде положительных ионов собираются на отрицательно заряженной игле, давая активный осадок.

Благодаря радиохимии, удалось весьма подробно изучить все изотопы, входящие в ряды распада урана, актиния и тория, разместить их в периодической системе и уяснить схемы распада во всех трех перечисленных рядах, изображенных на рис. 5.

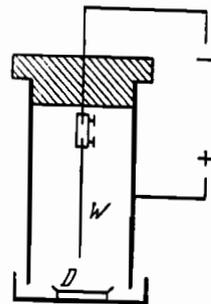


Рис. 30. Схема прибора для получения активных осадков. Осадок собирается на отрицательно заряженной игле W

§ 2. Изучение искусственной радиоактивности. Микрометоды

Большинство радиохимических методов оказалось полностью применимым и при изучении искусственной радиоактивности.

Способы обогащения в данном случае еще проще, чем для естественных радиоактивных изотопов. Если там, например, инертным соосаждителем должен был служить элемент, близкий к искомому по химическим свойствам, то в случае искусственной радиоактивности соосаждителем может являться неактивный изотоп того же самого элемента, который нужно выделить из раствора. Если, например, инертным соосаждителем должна была служить фосфорная кислота, то в случае искусственной радиоактивности соосаждителем может являться неактивный изотоп того же самого элемента, который нужно выделить из раствора. Если, например, инертным соосаждителем должна была служить фосфорная кислота, то в случае искусственной радиоактивности соосаждителем может являться неактивный изотоп того же самого элемента, который нужно выделить из раствора. Если, например, инертным соосаждителем должна была служить фосфорная кислота, то в случае искусственной радиоактивности соосаждителем может являться неактивный изотоп того же самого элемента, который нужно выделить из раствора. Если, например, инертным соосаждителем должна была служить фосфорная кислота, то в случае искусственной радиоактивности соосаждителем может являться неактивный изотоп того же самого элемента, который нужно выделить из раствора.

Если по каким-либо причинам желательно выделить радиоактивный изотоп в чистом виде, не смешивая его с неактивным изотопом того же элемента, прибегают к другим радиохимическим методам.

Например, при реакции $\text{Cl}^{35}(n, p)\text{S}^{35}$ образуется радиоактивный изотоп серы. В качестве исходного вещества берется обычно четыреххлористый углерод CCl_4 . После облучения жидкость промывают водным раствором аммиака, а затем добавляют хромовокислый калий и соль бария. При этом выпадает осадок BaCrO_4 , вместе с которым осаждаются и сера в виде BaSO_4 . Этот осадок смешивают с углем и прокалывают в токе водорода, восстанавливая при этом BaSO_4 в BaS . При обработке BaS красной кровяной солью образуется элементарная сера, которую можно отмыть из получающегося осадка бензолом. После испарения этого бензола с какой-нибудь поверхности остается тончайший слой радиоактивной серы, который нельзя обнаружить ни глазом, ни весами, а только по его радиоактивному излучению.

Несколько сложнее обстоит дело, если при ядерной реакции, вызывающей образование радиоактивного изотопа, не происходит превращения элементов, но образуется другой радиоактивный изотоп исходного элемента. Наиболее распространенными примерами таких реакций являются n, γ -превращения, происходящие при захвате медленных нейтронов. В основе обогащения, производимого после ядерных реакций такого рода, лежит явление

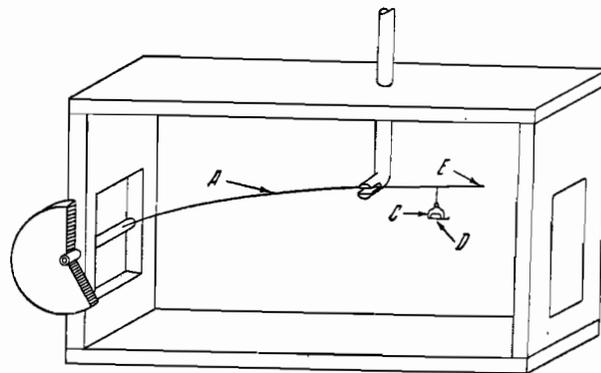


Рис. 31. Микровесы для взвешивания с точностью до стотысячных долей грамма

«отдачи» атомов, испускающих γ -кванты, о котором уже говорилось выше. В результате такой отдачи разрываются химические связи, и активные атомы находятся в ином химическом состоянии, чем атомы исходного соединения. Например, при поглощении тепловых нейтронов марганцем в водном растворе MnSO_4 образуются свободные атомы металла — марганца, которые могут быть отделены при немедленном фильтровании раствора, ибо они оседают на имеющихся в растворе частицах пыли и не проходят вследствие этого через фильтр. Другим примером такого рода является образование радиоактивного изотопа иода по реакции $\text{J}^{127}(n, \gamma)\text{J}^{128}$ при облучении медленными нейтронами иодистого этила $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. В этом случае радиоактивный иод отмывается от исходного соединения слабым водным раствором Na_2SO_3 . Раствор сульфита натрия никак не действует на иодистый этил,

а элементарный иод под его действием восстанавливается с образованием аниона I' . Далее можно, добавив инертный носитель KJ , осадить радиоактивный иод из раствора азотнокислым серебром в виде AgI .

При выделении новых, искусственно полученных элементов и исследовании их свойств большую роль сыграли микрометоды, позволяющие оперировать с ничтожными количествами радиоактивных веществ. Развитие этих ме-

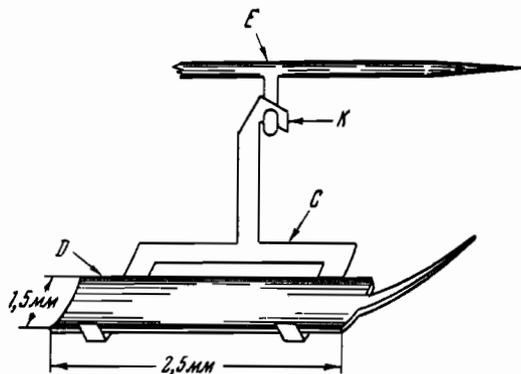


Рис. 32. Чашечка и рамка микровесов

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

Еще недавно пределом точности взвешивания на самых чувствительных весах считался один микрограмм — миллионная доля грамма. Но взвешивать ничтожные порции соединений новых элементов с такой чувствительностью было столь же мало точным, как взвешивать человека на весах, обеспечивающих точность до 10 килограммов. Необходимо было в несколько десятков раз повысить предел малости измеримого веса. Легко понять, что задача такого повышения точности взвешивания далеко не простая, нужно учесть хотя бы то обстоятельство, что малейшие токи воздуха — «дуновение ветерка» — действуют на сверхточные весы подобно тому, как если бы мы попеременно ставили и снимали добавочные гири на обычные весы.

Тем не менее, сверхчувствительные микровесы были построены. Схема этих весов для взвешивания «тяжестей» до 25 миллиграммов с точностью до 0,02 микрограммов — двух стотысячных долей грамма — показана на рис. 31.

На кварцевой нити A , толщина которой равнялась 0,02 мм, подвешена платиновая чашечка D . Вес чашечки около 200 микрограммов, ее размеры и форма показаны в более крупном плане на рис. 32. Чашечка прикрепля-

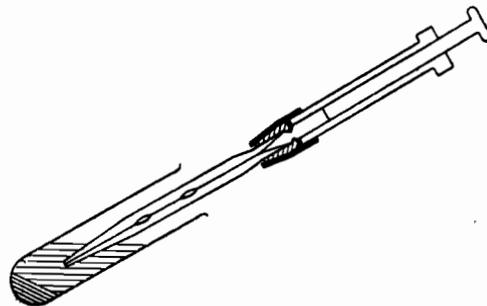


Рис. 33. Отсасывание раствора в микропипетку с помощью шприца

лась к нити при помощи алюминиевой рамки C и крючка K (рис. 34). Вес рамки составлял 200 микрограммов.

Кончик кварцевой нити E под действием нагрузки на чашечку отклонялся и это отклонение регистрировалось при помощи микроскопа с точностью до 0,002 мм.

Не только взвешивание, но и все прочие манипуляции с микродозами соединений новых элементов были сопряжены с большими трудностями. Объем капли раствора при работе с обычными аналитическими пипетками составляет около 0,02 см³, а в опытах с растворами соединений новых элементов необходимо было оперировать с несравненно меньшими количествами вещества.

Поэтому растворы исследуемых веществ приготавлились в специальных микропипетках, в которые жидкость засасывалась шприцем (рис. 33). На рис. 34 крупным планом изображен кончик такой пипетки, объем всей рабочей части которой (до деления) составлял 1,27 мм³,

т. е. был по крайней мере в 10 раз меньше объема обычной капли. Реакции проводились в капиллярах диаметром от 0,1 до 1 мм, или в специально сделанных микроконусах, причем все операции наблюдались через микроскоп, на установке, изображенной на рис. 35.

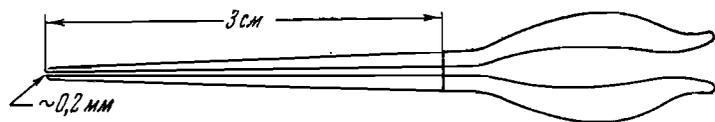


Рис. 34. Кончик микропипетки

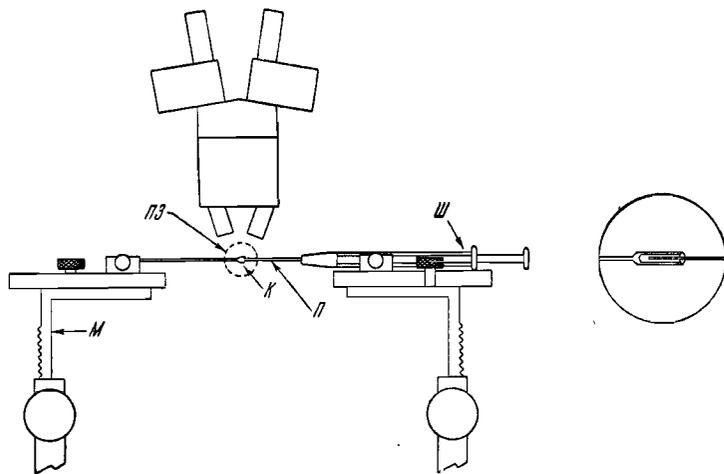


Рис. 35. Общая схема установки для изучения химических реакций в микродозах веществ

П — микропипетка (диаметр 0,36 мм, на 1 см длины приходится 0,001 см³ раствора), К — микроконус, Ш — шприц на 0,5 см³, ПЗ — поле зрения (справа поле зрения дано крупным планом), М — простой микроманипулятор, сверху — бинокулярный стереомикроскоп (увеличивает в 30 раз)

Фильтровать столь малые количества растворов, конечно, не представлялось возможным, поэтому фильтрование было заменено центрифугированием. При быстром вращении капилляра с раствором осадок перемещался на край, удаленный от центра вращения, и жидкость отсаживалась шприцем.

Прокаливание капель раствора и осадков производилось в кварцевой трубке с платиновым экраном.

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

§ 3. Ионнообменные методы в радиохимии

В последнее время в радиохимии очень большое значение для разделения ничтожных количеств разных элементов приобрел способ ионного обмена на различных синтетических смолах. Способ этот представляет разновидность хроматографического анализа, открытого русским биохимиком М. С. Цветом еще в 1903 г.

Простейший опыт по хроматографии может произвести сам читатель. Если приготовить смесь нескольких разноцветных растворов и опустить в эту смесь полоску фильтровальной бумаги, то на полоске образуются несколько зон, окрашенных в разные цвета тех растворов, из которых составлена общая смесь.

Таким образом, цвет смеси как бы разлагается фильтром на цвета составных частей (отчего М. С. Цвет и назвал этот метод хроматографическим анализом). Происходит это явление по той причине, что разные составные части по-разному адсорбируются фильтром. Лучше адсорбируемые вещества остаются внизу полоски, хуже адсорбируемые — вытесняются вверх. Точно так же, если пропустить через колонну, наполненную определенными видами синтетических смол, раствор соединений разных элементов, которые могут обмениваться с наполнением колонны катионами или анионами, то первоначальная смесь разделяется на несколько зон по длине колонны, ибо разные составные части смеси взаимодействуют с заполняющей колонну смолой с разной эффективностью. Более энергично взаимодействующие элементы остаются в колонне ближе всего к входу, менее энергично взаимодействующие элементы оттесняются дальше по длине колонны.

Если после пропускания смеси через колонну пропускается чистый растворитель, то вымываются в первую

очередь наиболее слабо связанные ионы, расположенные ближе всего к выходу из колонны и в последнюю очередь — наиболее сильно связанные ионы, расположенные ближе всего к входу в колонну. Таким способом удается добиться прекрасного разделения даже очень близких по химическим свойствам редкоземельных элементов, несмотря на ничтожные концентрации в исходном растворе.

Употребляемые для заполнения ионнообменных колонн при работе с редкоземельными или заурановыми элементами синтетические смолы (например, амберлит, дауэкс и др.) являются катионитами, т. е. соединениями, которые обмениваются с пропускаемым раствором катионами. Такие смолы получают при полимеризации формальдегида CH_2O с фенолом $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle\text{-OH}$, один из водородных атомов которого замещен на какую-либо кислую группу (например, сернокислотную группу SO_3H).

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

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

Дополнительным условием максимально полного разделения при вымывании соединений из колонны при помощи хроматографической адсорбции является подбор такого растворителя, который взаимодействовал бы тоже не в равной степени со всеми адсорбированными веществами, а в последовательности, обратной взаимодействию этих веществ с катионитом.

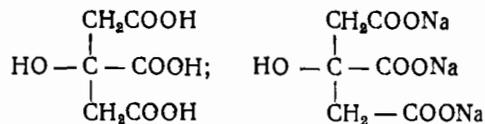
Тогда избирательность вымывания адсорбированных веществ из колонны будет еще сильнее, ибо, помимо оттеснения более слабо адсорбированных веществ к выходу из колонны будет сказываться стремление этих слабо адсорбированных веществ полностью «завладеть» растворителем. При обработке ионнообменных колонн растворителем важную роль играет выбор кислотности среды, характеризующейся так называемым водородным показателем pH .

Водородным показателем называется взятый со знаком минус десятичный логарифм концентрации C_H водородных ионов в растворе: $\text{pH} = -\lg \text{C}_\text{H}$.

В чистой воде, диссоциирующей на ионы по схеме $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, концентрации H^+ и OH^- одинаковы и равны 10^{-7} грамм-иона/литр, поэтому для чистой воды $\text{pH} = \lg(10^{-7}) = 7$. С уменьшением концентрации водородных ионов pH возрастает, с ростом концентрации водородных ионов pH уменьшается — в кислых растворах поэтому $\text{pH} < 7$, а в щелочных растворах $\text{pH} > 7$. Всякое добавление в раствор кислоты или щелочи, естественно, меняет pH раствора. Существуют, однако, смеси, в которых pH при разбавлении, концентрировании или добавлении кислоты или щелочи меняется относительно слабо. Такие смеси называются буферными и представляют обычно раствор, содержащий какую-либо слабую кислоту и ее соль или слабое основание и его соль. Рассмотрим, например, смесь уксусной кислоты CH_3COOH и уксуснонатриевой соли CH_3COONa . Поскольку уксусная кислота является слабой кислотой, она диссоциирует в водном растворе на ион H^+ и анион CH_3COO^- не полностью, а лишь в малой степени. Соль же полностью диссоциирована на катион Na^+ и CH_3COO^- . Если добавить в раствор другую кислоту, например соляную, то при отсутствии в растворе соли CH_3COONa произошло бы сильное увеличение концентрации водородных ионов, т. е. сильное уменьшение pH . Наличие же соли приводит к тому, что анионы CH_3COO^- связывают часть добавленных ионов H^+ и тем ослабляют действие добавки HCl , подобно тому как буфера на вагонах смягчают действие сил удара, воспринимая на себя часть этого действия — отсюда и возникло название «буферных смесей». Поскольку при обработке ионнообмен-

ных колонн происходит непрерывное взаимодействие растворителя с наполнителем колонны, что может сильно изменить водородный показатель растворителя и условия вымывания, целесообразно применять в качестве растворителя буферные смеси.

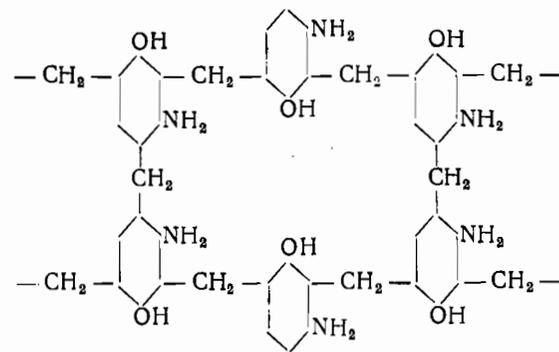
Иногда эти смеси обладают еще и другими преимуществами. Так, например, если вымывать редкоземельные элементы из колонны с амберлитом, то уже из-за последовательности адсорбционных, ионообменных свойств более тяжелые элементы должны были бы вымываться в первую очередь, церий и лантан — в последнюю очередь. Если, к тому же, производить отмывание лантанидов смесью лимоннокислого натрия и лимонной кислоты, взятых в таком соотношении, чтобы водородный показатель среды равнялся $pH = 3-3,5$, то лантаниды будут образовывать с этой буферной смесью комплексные ионы $Na_3[La(НОС_3H_4COO)_2]$, в которых лантан и лантаниды уже не являются катионами, но входят в состав аниона и потому не адсорбируются смолой. Способность к образо-



ванию таких комплексов возрастает от лантана к лютецию и поэтому преимущественное вымывание сначала более тяжелых лантанидов, а потом более легких — усиливается. Изменяя водородный показатель буферной смеси, можно регулировать процесс вымывания.

Хроматографический метод может быть применен для разделения не только катионов, но и анионов. В этом случае применяются смолы несколько иного состава, так называемые аниониты. Наиболее высококачественные аниониты являются, подобно катионитам, фенольно-формальдегидными смолами, но один из водородных атомов фенола замещен в этих смолах не на кислую, а на основную, содержащую азот группу, например NH_2 .

Строение смолы анионита может быть изображено формулой:



При обработке анионита кислотой происходит связывание этой кислоты с образованием группы NH_3A (где A — анион), аналогично получению хлористого аммония NH_4Cl . Таким образом, получается соединение кислоты со смолой — анионитом типа аммониевой соли, но вместо одного из атомов водорода в этой соли стоит многомoleкулярный фенол-формальдегидный остаток. При пропускании через колонну с анионитом кислот или солей происходит обменная адсорбция анионов смолой, и смесь разделяется на фракции, соответственно способности анионов к обмену со смолой — анионитом. Последующее вымывание соответственно подобранным растворителем, как при разделении катионов, приводит к прекрасному разделению анионов.

Контролировать степень разделения исходной смеси при вымывании из ионно-обменной колонны можно при помощи спектрального анализа. Еще проще контроль при разделении радиоактивных изотопов, ибо в этом случае он может производиться по виду радиоактивности, периоду полураспада или энергии испускаемых частиц, которые меняются от одной вымываемой фракции к другой.

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

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

Мы рассмотрели в последних главах успехи двух смежных наук — ядерной физики и радиохимии, наук молодых и быстро развивающихся. Все эти успехи были необходимыми предпосылками для искусственного создания химических элементов, не существующих в природе. Эти искусственные элементы были приготовлены облучением на ускорителях или ядерных реакторах «старых» элементов, в результате ядерных реакций, сопровождающихся изменением заряда ядра. На основании периодического закона Менделеева можно было по месту, занимаемому новыми элементами в периодической системе, предвидеть их химические свойства и соответственно подбирать различные радиохимические методы для выделения и исследования этих элементов.

Глава IV

ТЕХНЕЦИЙ, ПРОМЕТИЙ, АСТАТИН, ФРАНЦИЙ

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

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

В то время, как элементы № 85 и № 87 находятся уже в той части периодической системы, которая заполнена неустойчивыми ядрами, испытывающими радиоактивный распад, элементы № 43 и № 61 находятся в середине периодической системы и поэтому ожидалось, что они будут устойчивыми.

Хотя среди элементов середины периодической системы Менделеева и встречается семь естественно радиоактивных изотопов (K^{40} , Rb^{87} , In^{115} , La^{138} , Sm^{147} , Lu^{176} и Re^{187}), но, во-первых, эти изотопы являются не единственными изотопами соответствующих элементов и наряду с ними существуют во всех семи случаях и стабильные изотопы, а во-вторых, периоды полураспада этих изотопов столь

велики, что заметить самый факт естественной радиоактивности было весьма трудно. Так, например, изотоп In^{115} претерпевает β^- -превращение с периодом полураспада $6 \cdot 10^{14}$ лет. Содержание этого изотопа в природной смеси изотопов, образующих элемент индий, равно 95,8%, так что примеси In^{113} можно не учитывать.

Отсюда легко высчитать, что образец в один грамм индия будет давать за счет естественной радиоактивности не более одиннадцати актов распада в минуту.

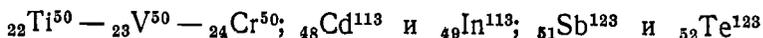
Между тем, только за счет фона космических лучей обычный гейгеровский счетчик уже показывает десятки импульсов в минуту.

Итак, повторяем, не было оснований предполагать неустойчивость элементов № 43 и 61.

§ 1. Элемент № 43 — технеций

Первые сообщения об открытии элемента № 43 появились еще в 1925 г. одновременно с сообщением об открытии рения. Этому элементу было даже дано название «мазурий», но последующие исследования показали, что никакого открытия сделано не было, что за новый элемент принимались различные примеси, не имеющие к нему отношения.

После того, как искусственным путем были приготовлены сотни радиоактивных изотопов разных элементов и при помощи масс-спектрографов исследованы устойчивые изотопы (которых в периодической системе оказалось более 270-ти), было замечено следующее правило: у стабильных изотопов элементов с нечетными атомными номерами не существует стабильных изобаров, т. е. изотопов соседних элементов с теми же массовыми числами. Это правило, подтвержденное огромным числом примеров, имеет лишь три исключения — стабильные изобары



До недавнего времени исключением из этого правила считалась еще пара ${}_{49}\text{In}^{115} - {}_{50}\text{Sn}^{115}$, но, как было только что указано, In^{115} оказался радиоактивным изотопом с периодом полураспада $6 \cdot 10^{14}$ лет.

Возможно, что и остальные исключения окажутся лишь кажущимися, связанными с весьма большими значениями периодов полураспада перечисленных изотопов.

Если рассмотреть на основании отмеченного правила массовые числа изотопов соседних с № 43 элементов, можно прийти к выводу об отсутствии стабильных изотопов этого элемента. В самом деле, элемент № 43 расположен между молибденом с атомным весом 95,95 и рутением с атомным весом 101,7.

Таким образом, его атомный вес должен был бы лежать в пределах от 96 до 102.

Посмотрим, каковы значения массовых чисел стабильных изотопов молибдена и рутения. Все эти значения, перечисленные ниже, согласно упомянутому правилу, являются как бы запрещенными для устойчивых изотопов элемента № 43 и потому обозначены крестом.

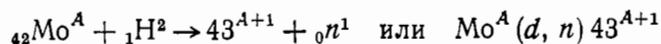
Элемент	Массовые числа стабильных изотопов									
	94	95	96	97	98	100				
42 молибден	94	95	96	97	98	100				
43	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
44 рутений			96		98	99	100	101	102	

Мы видим, что не приходится ожидать наличия стабильных изотопов элемента № 43 с массовыми числами в том интервале, который соответствует атомному весу этого элемента, определяемому его местом в периодической системе.

Таким образом, все изотопы элемента № 43 должны быть радиоактивными, причем нельзя было заранее предсказать, каковы будут периоды полураспада изотопов элемента № 43. При таких условиях поиски этого элемента в природе были бы бессмысленными и оставался путь искусственного приготовления — синтеза этого элемента.

Это искусственное приготовление элемента № 43 было впервые осуществлено итальянцем Э. Сегре и его сотрудником К. Перье в 1937 г. путем бомбардировки ядер молибдена ядрами тяжелого изотопа водорода — дейтронами, ускоренными на циклотроне до энергии 5 мэв.

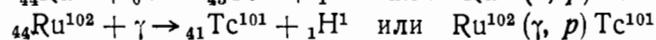
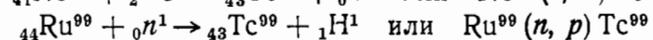
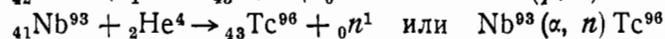
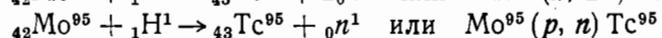
Уравнение этой реакции «синтеза» элемента № 43 имеет вид:



Поскольку молибден состоит из нескольких стабильных изотопов с разными массовыми числами A , то при этой реакции получается несколько изотопов элемента № 43 с массовыми числами 95, 96, 97, 98.

Элемент № 43 был назван *технецием* (символ Tc), в связи с тем, что это был первый элемент, полученный искусственным, техническим способом.

Позднее были исследованы многие другие ядерные реакции, приводящие к образованию различных изотопов технеция. В качестве исходных ядер, подвергавшихся бомбардировке, в этих реакциях использовались молибден, ниобий и рутений; в качестве бомбардирующих частиц — протоны, дейтроны, нейтроны и α -частицы, а также γ -лучи большой энергии. Примерами таких реакций являются:



Основным источником получения технеция в относительно больших количествах является его образование в ядерных реакторах в числе осколков деления урана.

Таким образом, технеций — один из побочных продуктов работы ядерного реактора.

При помощи ядерных реакторов удается накопить большие количества только таких радиоактивных изотопов, периоды полураспада которых достаточно велики (не менее десятков часов) и которые можно получать поэтому длительным накоплением. В противном случае, быстро наступает равновесие: за единицу времени распадается столько же атомов данного изотопа, сколько их образуется вследствие деления урана. Накопить большие количества изотопа не удастся, потому что в этом случае, как и в рядах естественного радиоактивного распада, равновесные коли-

чества разных изотопов пропорциональны их периодам полураспада.

Поэтому из всех радиоактивных изотопов технеция, с массовыми числами от 92 до 105, известных в настоящее время, наиболее удобно производить при помощи ядерных реакторов накопление и химические исследования изотопов Tc⁹⁷ и Tc⁹⁹, периоды полураспада которых измеряются десятками и сотнями тысяч лет. Выход таких долгоживущих изотопов в ядерных реакторах составляет около 10 граммов на каждый килограмм плутония. Изотоп Tc⁹⁹ был собран в таких количествах, что его массовое число удалось подтвердить прямыми измерениями при помощи масс-спектрографа.

Перечень всех изотопов технеция, с указанием массового числа, вида радиоактивного превращения и периода полураспада дан в табл. 1.

Таблица I

Изотопы технеция				
92	92	93	94	95
β^+, E	E	E, β^+	β^+, E	E
4,3 м.	43,5 м.	2,7 ч.	53 м.	20 ч.
95	96	96	97	97
$E, \text{И. П.}, \beta^+$	E	E	И. П.	E
60 д.	4,2 д.	51,5 м	> 10 ⁴ л.	
97	99	99	100	
И. П.	β^-	И. П.	β^-	
90 д.	2,1 · 10 ⁶ л.	6 ч.	15,8 с.	
101	102	105	107	
β^-	β^-	β^-	β^-	
14 м.	< 25 с.	корот.	1,5 м.	

В этой таблице сверху дается массовое число.

В средней строке указан вид превращения, причем индекс E означает электронный захват (в случае технеция это всюду K -захват), а буквами И. П. обозначен изомерный переход. Когда изотоп распадается двояким образом, то более вероятный приводится на первом месте, а менее вероятный — на втором.

Наконец, в нижней строке указаны периоды полураспада, причем с. означает секунды, м. — минуты, ч. — часы, д. — дни (сутки), г. или л. — годы или число лет. Если период полураспада не измерен пока точно, указывается, короткий он или длинный.

По виду радиоактивного распада более легкие изотопы технеция, как видно из табл. 1, являются в основном β^+ или K -активными, а более тяжелые — β^- -активными.

Таким образом, при распаде легких изотопов технеция образуются ядра элемента № 42 — молибдена, а при распаде тяжелых изотопов — ядра элемента № 44 — рутения.

Для наиболее долго живущего изотопа технеция Tc^{99} опытным путем были определены спин и магнитный момент ядра. Спин $Tc^{99}J = 5/2$. Наличие магнитного момента ядра тесно связано с наличием спина уже потому, что всякая заряженная частица, обладающая механическим моментом, должна иметь и магнитный момент. Отметим к тому же, что нейтрон, хотя он и не заряжен, также обладает определенным магнитным моментом.

Единицей, в которой выражаются ядерные магнитные моменты, служит так называемый ядерный магнетон $M_0 = \frac{e\hbar}{2Mc} = 5,05 \cdot 10^{-24}$ эрг/гаусс (здесь e — заряд электрона, M — масса протона, c — скорость света, $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27}$ эрг/сек. — постоянная Планка h , деленная на 2π).

Поскольку магнитные моменты протона (+2,7896) и нейтрона (−1,9103) определены на опыте, данные о магнитных моментах ядер могут дать важные сведения об их строении. Опыты по определению магнитных моментов ядер весьма сложны для строгого их объяснения, и мы не будем здесь на них останавливаться. Укажем лишь, что магнитный момент ядер Tc^{99} найден равным $M = +5,6805$.

Довольно подробно были изучены и химические свойства технеция. Вначале для химических исследований применялись различные микрохимические методы; когда же были накоплены большие количества технеция, можно было уже применить и обычные, классические способы. Этими способами были подтверждены все результаты первых исследований.

По своим химическим свойствам технеций, в полном соответствии с его местом в периодической системе, оказался аналогом марганца и рения, причем более схожим с рением, чем с марганцем. Было отмечено существование соединений двух-, четырех-, шести- и семивалентного технеция. Особенно подробно исследованы соединения семива-

лентного технеция, аналогичные солям, содержащим анионы MnO_4' (перманганаты) и ReO_4' (перренаты).

Отделение технеция от молибдена, при бомбардировке которого технеций образуется, может производиться при помощи органических соединений — нитрона ($C_{20}H_{16}N_4$) или оксихинолина (C_9H_6OHN). Первое из них осаждает технеций вместе с инертным носителем — рением, второе — молибден.

Для перевода технеция в семивалентное состояние надо растворить смесь, содержащую технеций, в смеси азотной и серной кислот или в царской водке. Качественное разделение пертехнатов и инертного носителя в виде перренатов производится путем анионообменной хроматографии на смолах-анионитах.

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

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

Восстановление сульфида технеция в токе водорода при $1100^\circ C$ приводит к образованию металлического технеция, с удельным весом $11,5$ г/см³. Металл технеций образует гексагональную кристаллическую решетку, изоморфную со структурой рения.

§ 2. Элемент № 61 — прометий

Элемент № 61 долгое время безуспешно разыскивали в рудах, содержащих другие редкоземельные элементы. Несколько раз было объявлено об открытии этого элемента, причем ему было дано много разных названий («иллиний»,

«флоренций» и др.), но всякий раз при более тщательной проверке оказывалось, что сообщения об открытии были ошибочными. Если рассмотреть массовые числа стабильных изотопов соседних с № 61 элементов, то нужно прийти к выводу, что все неудачи в поисках элемента № 61 в природе объясняются отсутствием стабильных изотопов этого элемента.

В периодической системе Менделеева элемент № 61 расположен между неодимом с атомным весом 144,3 и самарием с атомным весом 150,4.

Ниже выписаны значения массовых чисел стабильных изотопов неодима и самария. Изотоп Sm^{147} также включен в число стабильных благодаря огромной величине периода полураспада этого естественного α -радиоактивного изотопа ($7,5 \cdot 10^{10}$ лет).

Крестом (X) обозначены исключенные, согласно приведенному выше правилу, значения массовых чисел устойчивых изотопов элемента № 61.

Элемент	Массовые числа стабильных изотопов								
	142	143	144	145	146	147	148	149	150
60 неодим									
61	X	X	X	X	X	X	X	X	X
62 самарий			144			147	148	149	150

Очевидно, что, поскольку элемент № 61 не должен иметь устойчивых изотопов, получить его можно лишь искусственным путем, при помощи ядерных реакций.

В 1938 г. М. Пул и Л. Квилл впервые отметили образование различных изотопов этого элемента при бомбардировке неодима дейтронами по реакции $\text{Nd}^{144}(d, n)61^{145}$.

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

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

Лишь в 1947 г. элемент № 61 был химически выделен из осколков деления урана в виде сравнительно долгоживущего изотопа с массовым числом 147 (период полураспада около 3,7 лет). Выход элемента № 61 при делении урана в ядерных реакторах составляет около 7 г на 1 кг плутония.

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

Выделение первой порции в 5 микрограммов нового элемента было произведено при помощи ионного обмена на специальной смоле — амберлите при последующем вымывании из адсорбционной колонны 5%-ным раствором лимоннокислого аммония. Элемент № 61 вымывается из колонны в точном соответствии со своим местом в периодической системе между неодимом и самарием. Этот элемент был назван впервые выделившими его учеными И. Маринским и Л. Гленденином прометием (Pm) в честь мифологического титана Прометея, похитившего с неба огонь и передавшего его людям. За это бог Зевс приковал Прометея к скале и ежедневно посылал стервятника терзать прикованного Прометея.

«Это название, — указали Маринский и Гленденин, — не только символизирует драматический путь получения нового элемента в заметных количествах в результате овладения людьми энергией ядерного деления, но и предостерегает людей о грозящей опасности наказания стервятником Войны»¹.

Таким образом, названием «прометий» ученые хотели подчеркнуть важность мирного применения атомной энергии, в частности в деле синтеза новых элементов.

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

¹ Перевод с английского из журнала «Chem Engin. News», 1948, стр. 2348.

прометия была окончательно доказана ошибочность старых сообщений об открытии элемента № 61, ибо не обнаружилось ни одной линии, ранее приписывавшейся этому элементу.

Таблица II

Изотопы прометия					
141	142 или 143	143 или 144		145	
β^+	E	E		β^+	
20 м.	285 д.	200—400 д.		14—18 д.	
145	145	146		147	
E	E	β^-		β^-	
14—18 д.	~30 л.	~1 г.		2,6 л.	
148	148	149	150	151	?
β^-	β^-	β^-	β^-	β^-	β^-
5,3 д.	42 д.	54 ч.	2,7 ч.	27,5 ч.	12,5 ч.

В табл. II перечисляются все известные сейчас изотопы прометия. Большая их часть испытывает β^- -распад, превращаясь в изотопы элемента № 62 — самария. В ряде случаев имеет место электронный захват (а для Pm^{141} — β^+ -распад), приводящий к образованию ядер неодима.

§ 3. Элемент № 85 — астатин

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

Среди изотопов, периоды полураспада которых гораздо меньше возраста Земли, в природе встречаются лишь такие, которые образуются как дочерние вещества, т. е. продукты распада материнских долгопериодных изотопов.

Именно по этой причине в природе найдены короткопериодные изотопы трех рядов распада — урана, актиния и тория, находящиеся в равновесии со своими долгопериодными «предками».

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

Элемент № 85 расположен в периодической системе Менделеева в подгруппе галогенов седьмой группы: фтор — хлор — бром — йод — № 85. Таким образом, он является пятым членом группы активнейших неметаллов. Однако закон Менделеева приводит к выводу что при переходе в пределах данной группы от более легких элементов к более тяжелым наблюдается систематическое нарастание металлических свойств. Поэтому элемент № 85 должен был представить существенный интерес как промежуточный по своим химическим свойствам между металлами и типичными неметаллами.

Этот элемент был впервые получен в 1940 г. Э. Сегре и сотрудниками в результате бомбардировки висмута ускоренными на циклотроне α -частицами с энергией 38 мэв: $Bi^{209}(\alpha, 2n) 85^{211}$. Период полураспада изотопа 85^{211} равен всего 7,5 час. Поэтому новый элемент был назван а с т а т и н о м (At), что по-гречески означает «неустойчивый».

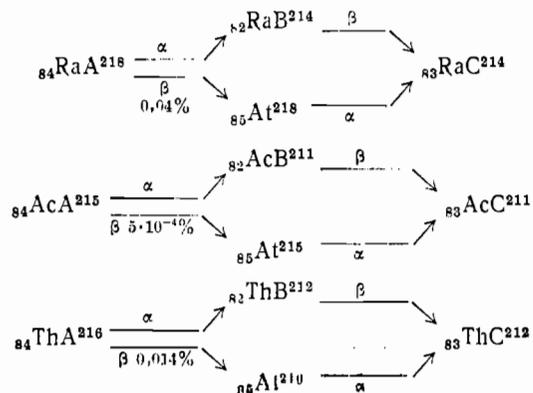
Вскоре после искусственного получения изотопа At^{211} были обнаружены при более тщательном исследовании трех рядов радиоактивного распада три природных изотопа астатина: At^{215} (ряд актиния), At^{216} (ряд тория) и At^{218} (ряд урана). Периоды полураспада этих трех изотопов соответственно равны 10^{-4} сек., $3 \cdot 10^{-4}$ сек. и около 2 сек. Таким образом, действительно, продолжительность жизни астатина весьма мала, и поэтому количества его в природных рядах распада тоже очень малы. Однако есть такие члены природных рядов распада, периоды полураспада, а соответственно и равновесные количества

которых еще во много раз меньше. Таков, например, уже упоминавшийся выше член ряда распада тория, изотоп полония ThC' с периодом полураспада $3 \cdot 10^{-7}$ сек. Почему же эти изотопы были обнаружены гораздо раньше аstatина? Дело в том, что аstatин является не единственным продуктом распада его материнского изотопа, а образуется в результате разветвлений рядов распада.

Например, изотоп At²¹⁸ образуется при β-распаде изотопа полония ⁸⁴RaA²¹⁸. Однако наряду с β-распадом, возможен и α-распад RaA, при котором получается уже не аstatин, а ядро радиоактивного изотопа свинца ⁸⁴RaB²¹⁴. При этом лишь в 0,04% случаев осуществляется β-распад RaA, связанный с образованием аstatина, и в 2500 раз более вероятен α-распад RaA с образованием RaB.

Таким образом, наблюдается разветвление распада ядер RaA: большая часть испытывает α-распад и очень малая часть этих ядер испускает β-частицы.

Ясно, что из-за такого разветвления равновесное количество аstatина в ряду распада урана в 2500 раз меньше, чем если бы аstatин был единственным продуктом распада RaA. Изотоп аstatина At²¹⁸ испускает α-частицы, превращаясь в ядра изотопа висмута ⁸³RaC²¹⁴. Этот же изотоп образуется и при β-распаде ядер ⁸²RaB²¹⁴. Таким образом, обе ветви разветвления распада RaA дают, в конечном счете, одно и то же — изотоп RaC. Аналогичные разветвления имеют место в рядах распада актиния и тория:



В последних двух рядах образование аstatина еще менее вероятно, чем в ряду урана. В ряду тория ветвь распада, идущая мимо аstatина, в 7000 раз вероятнее, чем образование аstatина, а в ряду актиния — даже в 200 000 раз.

Таблица III

Изотопы аstatина						
<202	<203	203	204	205	206	207
α, E	α, E	α, E	E	α, E	E	E, α
43 с.	1,7 м.	7 м.	~25 м.	25 м.	2,6 ч.	2 ч.
208	208	209	210	211	212	213
E	E, α	E, α	E, α	E, α	α	α
6,3 ч.	1,7 ч.	5,5 ч.	8,3 ч.	7,5 ч.	0,25 с.	
214	215	216	217	218	219	
α	α	α	α	α, β ⁻	α, β ⁻	
~2 · 10 ⁻⁸ с.	~10 ⁻⁴ с.	~3 · 10 ⁻⁴ с.	0,02 с.	~2 с.	0,9 м.	

Известные сейчас изотопы аstatина приведены в табл. III. Большинство этих изотопов являются α-активными; они распадаются с образованием различных изотопов висмута. Среди наиболее легких изотопов, наряду с α-активностью наблюдается и K-захват, при котором образуются ядра изотопов полония. Все изотопы аstatина обладают небольшими периодами полураспада. Самым долго живущим среди них является изотоп At²¹⁰ с периодом полураспада 8,3 часа. At²¹⁰ является также единственным изотопом аstatина, не испускающим α-частицы и распадающимся только по механизму K-захвата.

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

Регистрация ранее неизвестных изотопов производилась в этих опытах по появлению в результате бомбардировки в образцах висмута радиоактивных веществ, испускающих α-частицы разной энергии. Поскольку данный радиоактивный изотоп испускает обычно лишь один вид α-частиц, характеризующийся вполне определенной энергией, то исследование спектра испускаемых α-частиц может дать указания о составе радиоактивной смеси. Так, появление новой группы α-частиц с энергией, которой не было среди α-частиц исходных ядер, может свидетельство-

вать об образовании новых α -радиоактивных изотопов. Благодаря упоминавшейся выше связи между энергией α -частиц и периодом полураспада можно сделать при этом заключение о величине периода полураспада изотопа, полученного в результате ядерной реакции.

Разграничение испускаемых смесью разных изотопов α -частиц по их энергиям может быть произведено при помощи анализатора импульсов α -частиц. Появление таких анализаторов стало возможным в результате мощного развития импульсной радиотехники, ибо приборы такого типа весьма сложны. Примененный в исследованиях астатина анализатор имеет 48 экранов электронно-лучевых осциллографических трубок. Каждая из этих трубок соединена с одним каналом радиотехнической схемы. В зависимости от величины энергии α -частиц различались и величины создаваемых ими ионизационных импульсов. Схема устроена таким образом, что в каждый из 48 каналов могли попадать только импульсы не ниже и не выше определенной величины. Поэтому импульсы от α -частиц различной энергии наблюдались в виде изображения на различных осциллографических трубках. Появление α -частиц нового сорта вызывало включение в работу нового канала радиотехнической схемы. Если при помощи 48-канального анализатора α -импульсов удавалось обнаружить появление нового изотопа, предпринимались попытки химического его выделения.

На рис. 36 изображены три максимума-числа α -частиц, отмеченных при помощи анализаторов импульсов и отвечающих изотопам At^{209} , At^{207} и At^{211} .

Обычно бывает довольно трудно определить массовые числа изотопов и сказать, какому именно массовому числу соответствуют тот или иной период полураспада, вид радиоактивности и энергия испускаемых частиц.

В опытах по получению изотопов астатина при бомбардировке α -частицами висмута ответ на вопрос о массовых числах образующихся изотопов был дан благодаря изучению зависимости выхода различных изотопов от энергии α -частиц. Дело в том, что чем легче изотоп, который желательно получить, тем большее число частиц необходимо выбить из исходного ядра; необходимо, стало быть, затратить большую энергию. Поэтому, чем легче

образующийся изотоп астатина, тем больше энергия α -частиц, при которой образование этого изотопа становится заметным, и тем быстрее растет выход этого изотопа с ростом энергии бомбардирующих частиц. Напротив, выход тяжелых изотопов астатина с ростом энергии падает, ибо эти изотопы образуются при выбивании из

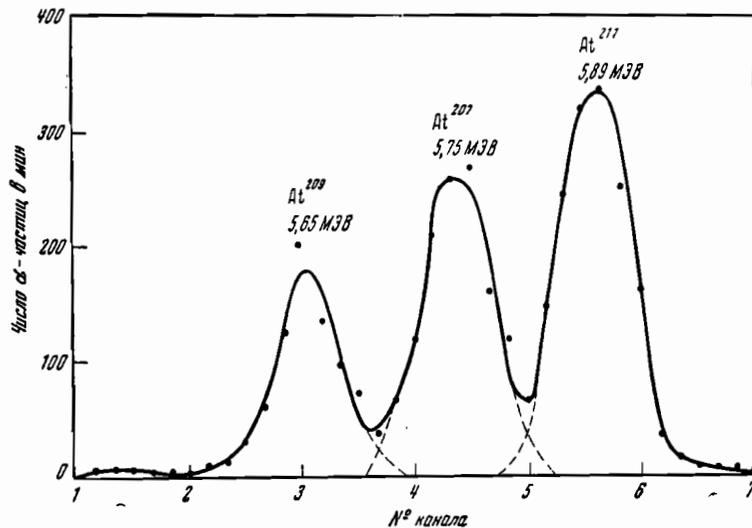


Рис. 36. Спектр альфа-частиц, испускаемых смесью трех изотопов астатина

ядра висмута малого числа частиц, вероятного лишь при малых энергиях. Так, было найдено, что выход реакции $Bi^{209}(\alpha, 2n) At^{211}$ с ростом энергии α -частиц от 60 до 100 мэв падает в 12 раз, в то время, как выход реакции $Bi^{209}(\alpha, 4n) At^{209}$ падает в тех же условиях лишь в 4,5 раза, а выход реакции $Bi^{209}(\alpha, 5n) At^{208}$ уже возрастает в 2,8 раза. Образование At^{208} было замечено при энергиях бомбардирующих α -частиц не менее, чем 55 мэв, At^{207} — при 75 мэв, At^{206} — при 110 мэв, At^{205} и At^{204} — при 140 мэв, At^{203} и $At^{<203}$ — при 275 мэв и, наконец, At^{202} лишь при 380 мэв.

Малое время жизни астатина сильно затрудняет изучение химических свойств этого элемента. Для отделения

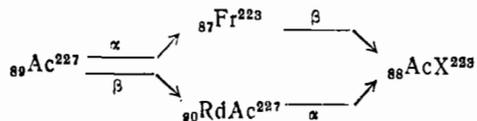
астатина от висмута нагревают облученный α -частицами висмут в высоком вакууме до плавления. При этом астатин испаряется и оседает в виде тончайшего активного слоя на стенках охлаждаемой жидким азотом стеклянной трубки. Первые исследования химических свойств астатина проводились с растворами, в которых концентрация астатина была менее 10^{-13} моля в 1 см^3 , т. е. на один атом астатина приходилось более десяти миллионов молекул растворителя.

Химические свойства астатина оказались очень интересными и своеобразными. С одной стороны, подобно всем галогенам, он хорошо растворяется в таких органических растворителях, как бензол или четыреххлористый углерод, дает нерастворимую соль AgAt , аналогичную соответствующим хлористой, бромистой и иодистой солям, окисляется, подобно иоду, до пятивалентного состояния (соль AgAtO_3 , аналогичная AgJO_3). С другой стороны, подобно типичным металлам, астатин осаждается сероводородом даже из сильно кислых растворов и вытесняется в свободном виде цинком из серноокислых растворов, а при электролизе осаждается на катоде. Такое сочетание металлических и неметаллических качеств астатина очень хорошо характеризует стройную закономерность изменения свойств всех элементов по группам и периодам системы Д. И. Менделеева.

§ 4. Элемент № 87 — франций

Последний из элементов, ранее «отсутствовавших» в старых границах периодической системы (от водорода до урана), элемент № 87 был обнаружен в 1939 г. французской М. Пере и назван его в честь ее родины францией (Fr).

Франций образуется в одном из природных радиоактивных рядов распада в результате ϵ -ответвления при распаде актиния, в виде изотопа Fr^{223} с периодом полураспада 21 мин.



Вероятность β -распада Ac^{227} с образованием изотопа тория (радиоактиния) в 80 раз большая, чем вероятность α -распада с образованием франция.

Т а б л и ц а IV

Изотопы франция			
212	217	218	219
E, α	α	α	α
19,3 м.		$5 \cdot 10^{-8}$ с.	0,02 с.
220	221	222	223
α	α	β, α	β, α
27,5 с.	4,8 м.	14,8 м.	21 м.

Позднее были изучены другие изотопы франция, перечисленные в табл. IV. В отличие от β -активного Fr^{223} , эти изотопы являются ϵ -или K -активными. Периоды их полураспада еще во много раз меньше, чем у Fr^{223} . Поэтому задача изучения химических свойств франция оказалась весьма трудной и до сих пор имеется очень мало сведений по этому вопросу.

Между тем, по своему положению в системе Менделеева франций представляет очень большой интерес в химическом отношении. Он стоит в первой группе периодической системы, в подгруппе активнейших — щелочных металлов. При этом вследствие нарастания металлических свойств от более легких к более тяжелым элементам франций должен быть самым активным металлом среди всех элементов.

Такие свойства франция обуславливают вторую трудность его исследования, уже чисто химическую трудность. В самом деле, даже для цезия, который стоит выше франция в группе щелочных металлов и должен быть поэтому не столь активным металлом, как франций, уже существует весьма ограниченное количество нерастворимых соединений. Поэтому осаждение франция из раствора и последующее отделение его от цезия — да еще за очень короткие промежутки времени — является весьма нелегкой задачей.

Долгое время отделение франция от других элементов производилось путем сокристаллизации франция с нерастворимыми солями цезия, например перхлоратом

(CsClO₄), пикратом (C₆H₂(NO₂)₃OCs), хлороплатинатом цезия (Cs₂PtCl₆).

Для этой цели актиний вместе с продуктами его распада растворялся в соляной кислоте, а затем в раствор добавлялся избыток карбоната натрия Na₂CO₃, после чего раствор кипятили. При этом изотопы радия, тория, свинца и висмута выпадали в осадок, а в растворе оставались франций и изотопы таллия. После отфильтровывания осадка в фильтрат добавлялся избыток соляной кислоты, и раствор вновь кипятили для удаления CO₂. Затем в раствор вводились носители — соли LaCl₃ или BaCl₂.

При добавлении аммиака и хромовокислого натрия выпадал осадок La₂(CrO₄)₃ или BaCrO₄, вместе с которыми осаждались и изотопы таллия. В результате из радиоактивных элементов в растворе оставался только франций и можно было хотя бы грубо исследовать его химические свойства.

В последнее время разработан более совершенный способ выделения франция. Содержащие франций образцы актиния или иного элемента (например, тория, при бомбардировке которого протонами с энергией 345 мэв образуется Fr²²³) растворяются в насыщенном растворе HCl, куда добавляется затем несколько капель раствора кремнево-вольфрамовой кислоты (H₈[Si(W₂O₇)₆]). При этом франций выпадает в осадок. Осадок отделяется от раствора центрифугированием и после промывки очень концентрированным раствором соляной кислоты растворяется в дистиллированной воде. Затем раствор пропускается через катионо-обменную колонну. При этом носитель — кремнево-вольфрамовая кислота отмывается водой, а франций адсорбируется в колонне. Последующее пропускание через колонну концентрированной соляной кислоты приводит к выделению чистого раствора FrCl.

Несмотря на малую продолжительность жизни франция, в результате разработки процедуры его выделения, удалось показать, что в последовательности растворимости простых и двойных солей щелочных металлов соли франция следуют непосредственно за солями цезия в полном соответствии с местом франция в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Глава V

ЗАУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Благодаря применению новых методов ядерной физики и радиохимии удалось искусственно получить или обнаружить среди природных рядов радиоактивного распада четыре элемента — технеций, прометий, астатин и франций и тем самым заполнить пустовавшие клетки периодической системы.

Но это не исчерпывало еще всех возможностей искусственного получения новых элементов. Граница периодической системы в области легких ядер задана водородом, ибо не может быть элемента с зарядом атомного ядра меньше единицы. Но в области тяжелых ядер эта граница отнюдь не задана ураном. В самом деле, отсутствие в природе более тяжелых, чем уран, элементов, говорит только о том, что периоды полураспада таких элементов значительно меньше возраста Земли. Поэтому среди трех «древ» естественного радиоактивного распада, включающих изотопы с массовыми числами $A = 4n$, $4n + 2$ и $4n + 3$ сохранились лишь ветви, начинающиеся долгопериодными изотопами Th²³², U²³⁸ и U²³⁵. Все короткопериодные ветви, образно выражаясь, «высохли» и «отвалились» в незапамятные времена. Кроме того, полностью «высохло» и поггло четвертое «древцо» радиоактивного распада, включающее изотопы с массовыми числами $A = 4n + 1$, если когда-либо и были на земле изотопы этого ряда.

Исследования последних двенадцати лет привели к искусственному получению ряда короткопериодных изотопов ядер элементов от ртути до урана, к «воскрешению»

давно погибших в природе «родителей» урана, протактиния и тория — заурановых элементов от № 93 до 100 — и к воссозданию четвертого ряда распада, включающего изотопы с массовыми числами $A = 4n + 1$. Этот ряд можно условно назвать рядом распада нептуния, так как самым долгоживущим в ряду оказался изотоп элемента № 93 — Np^{237} , период полураспада которого близок к 2 млн. лет.

На рис. 37—40 изображены полные схемы четырех рядов радиоактивного распада, включающие искусственно полученные изотопы. Черными кружками и сплошными линиями отмечены на этих рисунках изотопы и их превращения, наблюдающиеся в естественных рядах радиоактивного распада (включая новооткрытые ветви с астатином и францием), белыми кружками и пунктирными линиями отмечены искусственно воспроизведенные изотопы и их превращения.

По горизонтальной оси графиков отложена сумма числа нейтронов (N) и протонов, т. е. массовое число $A = N + Z$. По вертикальной оси графиков отложена разность числа нейтронов и протонов $N - Z$. Ядра, расположенные на одной вертикали, обладают одинаковыми суммами числа протонов и нейтронов, т. е. являются изобарами. Сдвиг по вертикали вверх и вниз возможен только на две единицы. При β -распаде число нейтронов уменьшается на один, а число протонов увеличивается на один; поэтому разность $N - Z$ уменьшается на два. При K -захвате и β^+ -распаде, наоборот, уменьшается на единицу число протонов и увеличивается число нейтронов, так что разность $N - Z$ возрастает на два. Перемещение справа налево по горизонтали соответствует α -распаду, когда из ядра вылетает α -частица. При этом разность $N - Z$ остается неизменной, так как α -частица состоит из двух протонов и двух нейтронов, а массовое число A уменьшается на 4 единицы.

На рис. 37—40 отмечены также наклонные оси (справа вверху), объединяющие разные изотопы с определенным Z , т. е. изотопы данного элемента. Стрелками на рисунках обозначены направления радиоактивных превращений (α -, β - и β^+ -распада и K -захвата). Около каждой стрелки, указывающей на ядерное превращение, обозначен

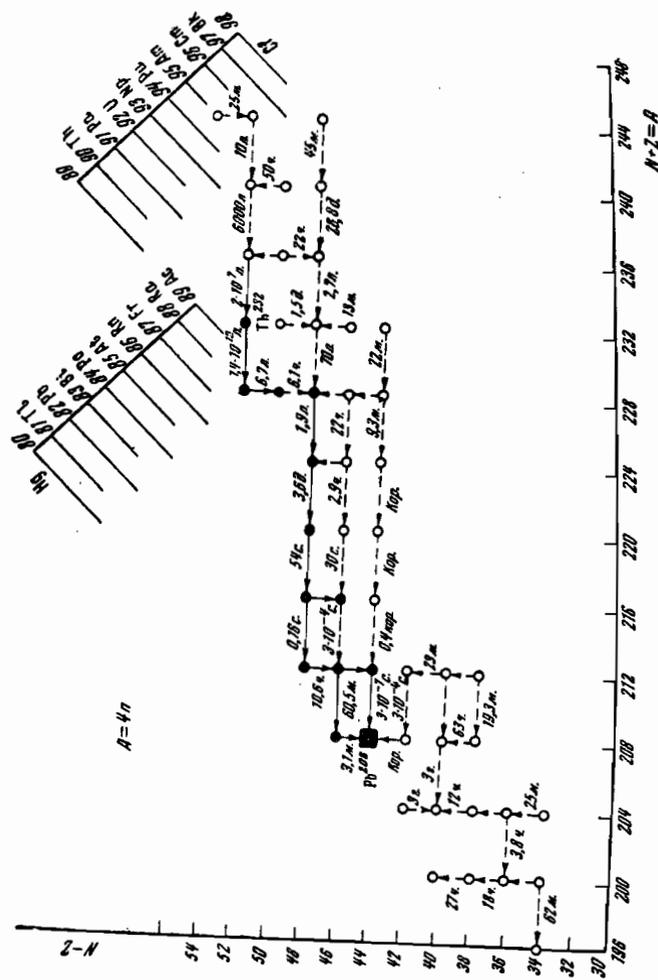


Рис. 37. Ряд распада, включающий изотопы с массовыми числами $A = 4n$ (ряд тория)

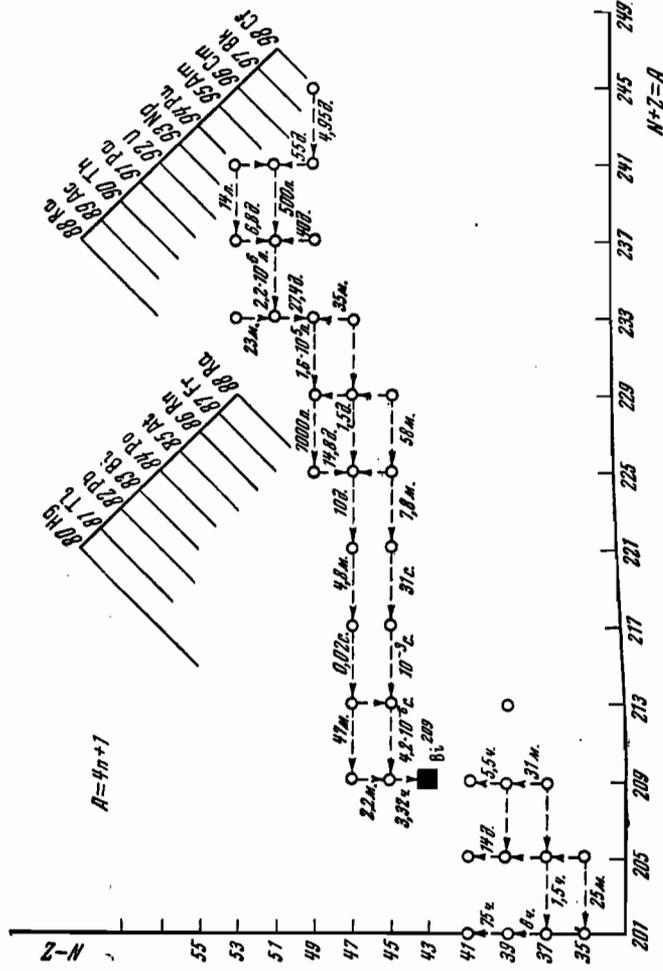


Рис. 38. Ряд распада, включающий изотопы с массовыми числами $A = 4n + 1$ (искусственный ряд)

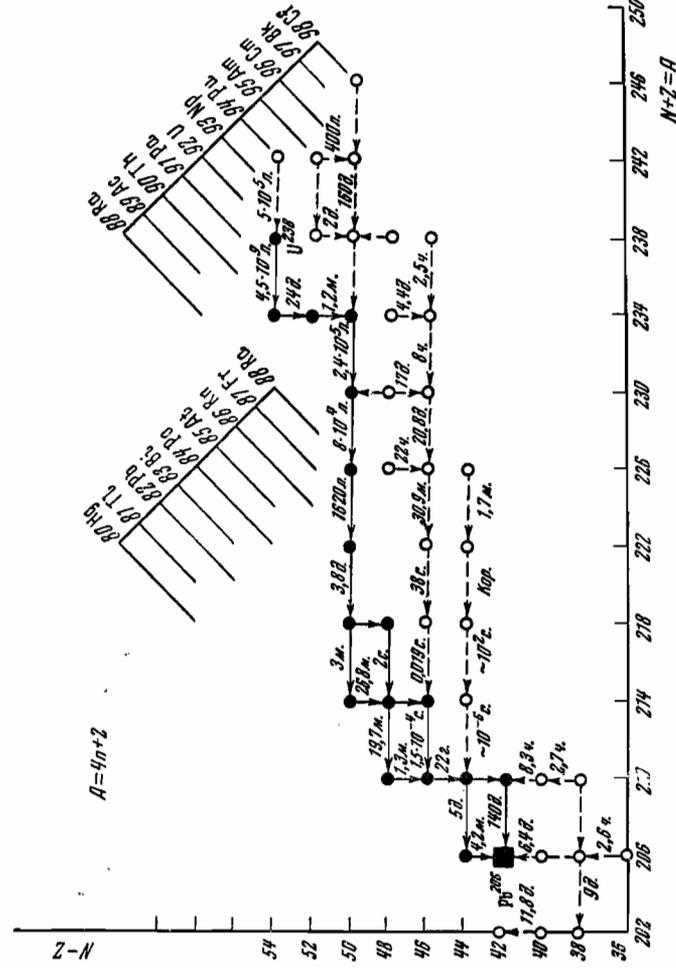
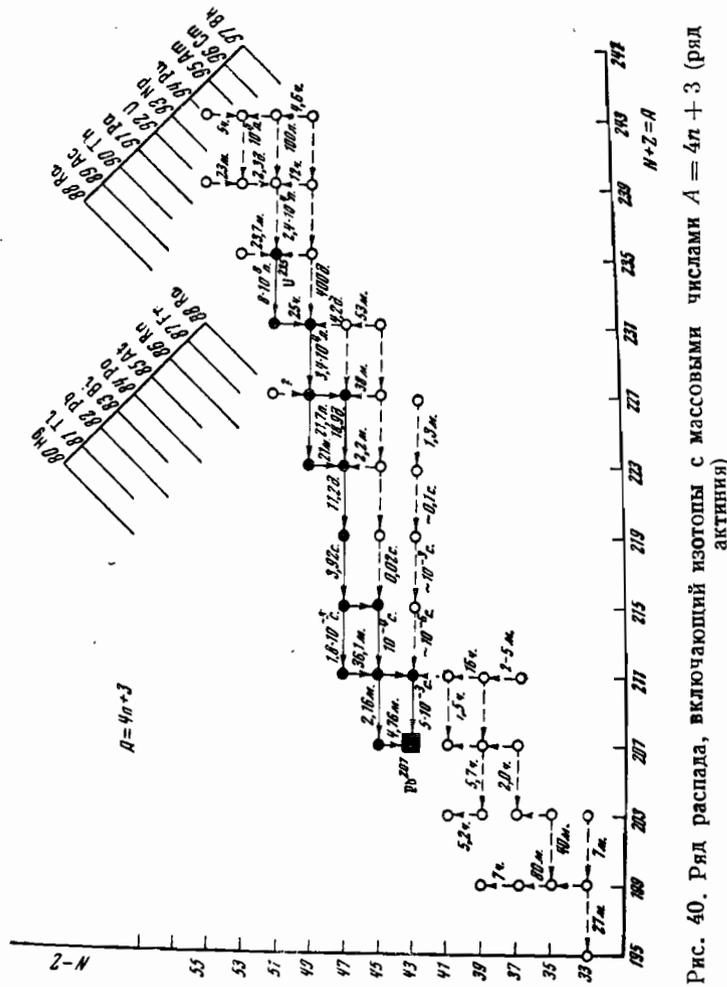


Рис. 39. Ряд распада, включающий изотопы с массовыми числами $A = 4n + 2$ (ряд урана)



торий, протактиний, уран являются аналогами гафния, тантала и вольфрама.

Три названных элемента, подобно редкоземельным, обладают переменной валентностью, но наиболее устойчивыми валентностями являются: 4 — для тория, 5 — для протактиния, 6 — для урана. Отсюда можно было бы, казалось, сделать вывод, что эти элементы стоят соответственно в 4-й, 5-й и 6-й группах периодической системы и что в седьмом периоде системы Менделеева должно содержаться лишь 18 элементов. Однако открытие новых элементов — от № 93 до № 98 доказало, что этот вывод был бы неправильным. Как будет подробно показано дальше, новые элементы в химическом отношении оказались аналогами не элементов от рения до свинца (№№ 75—82), а аналогами редкоземельных элементов. Таким образом, было доказано, что элементы, следующие за актинием, составляют группу близких по своим химическим свойствам элементов, в которой, как и в группе редкоземельных элементов, должно содержаться 14 элементов (от № 89 до еще не открытого № 103). Эти элементы получили название актинидов или актиноидов.

§ 1. Элемент № 93 — нептуний

История получения заурановых элементов начинается с первых опытов по действию медленных нейтронов на ядра урана. Хотя сообщения об образовании при этом многих изотопов элементов № 93 и 97 и были опровергнуты позднейшими исследованиями Жолио-Кюри и других авторов, но один из изотопов одного нового элемента все же образуется в результате такого действия. Это изотоп элемента № 93 с массовым числом 239. Он образуется в результате β -распада ядер U^{239} , возникающих при захвате медленных нейтронов изотопом U^{238} . Период полураспада U^{239} равен 23 мин.; ядра 93^{239} также испытывают β -распад, но со значительно большим периодом полураспада, равным 2, 3 дня. Элемент № 93 был впервые выделен Э. Макмилланом и П. Абельсоном в 1940 г. и получил название нептуния (Np), по имени планеты Нептун, расположенной в солнечной системе за Ураном.

Позднее Np^{239} был получен и на циклотроне при бомбардировке урана дейтронами в результате ядерной реакции $U^{238}(d, n)Np^{239}$.

Известные в настоящее время изотопы нептуния перечислены в табл. V.

Таблица V

Изотопы нептуния					
231	232	233	234	235	236
α	E	E, α	E	E, α	E, β^-
50 м.	13 м.	35 м.	4,4 д.	410 д.	22 ч.
237	237	238	239	240	241
α	И. П.	β^-	β^-	β^-	β^-
$2,2 \cdot 10^6$ л.	$6,3 \cdot 10^{-8}$ с.	2,1 д.	2,3 д.	7,3 м.	60 м.

В то время как изотопы Np^{238} и Np^{239} являются β -активными и распадаются с образованием изотопов элемента № 94, более легкие изотопы испытывают или α -распад (с образованием протактиния) или K -захват (с образованием урана).

В наибольших количествах получается самый устойчивый изотоп нептуния Np^{237} (период полураспада 2,2 млн. лет). Этот изотоп образуется в ядерных реакторах в результате реакции $U^{238}(n, 2n)U^{237}$ и последующего β -распада U^{237} .

Как уже отмечалось, этот изотоп является наиболее долгоживущим в ряду распада с массовыми числами $A = 4n + 1$.

Первые исследования химических свойств нептуния производились при помощи описанной в предыдущей главе установки для операций с микродозами вещества.

Позднее свойства нептуния изучались уже на больших количествах этого элемента.

Нептуний обладает переменной валентностью — 2, 3, 4, 5 и 6, причем наиболее устойчивым является четырех- и шестивалентное его состояния, а двухвалентное состояние в растворах вообще отсутствует. Четырехвалентное состояние нептуния устойчивее, чем соответствующее состояние урана, а шестивалентное — устойчивее, чем у плутония. Этот факт лежит в основе отделения образующегося в ядерных реакторах нептуния от урана и плутония.

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

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

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

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

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

Растворы солей четырехвалентного нептуния обычно желтовато-зеленого цвета, растворы солей Np (III) — розовые, а Np (V) — голубые. Соединения трехвалентного нептуния окисляются на воздухе, а для растворов Np (V) характерны так называемые реакции диспропорционирования, при которых Np (V) как бы сам себя окисляет и восстанавливает, причем вместо пятивалентного образуются четырех- и шестивалентный. Дополнительные сведения о химических свойствах нептуния и других заурановых элементов будут даны при обсуждении вопроса о месте, занимаемом ими в периодической системе Менделеева, и потому мы не будем здесь подробнее на них останавливаться.

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

Подобно урану, металлический нептуний энергично взаимодействует с водородом, образуя гидрид нептуния.

§ 2. Элемент № 94 — плутоний

При β -распаде различных изотопов нептуния образуется элемент № 94, впервые выделенный американским ученым Г. Сиборгом с сотрудниками в 1941 г. и названный плутонием (Pu) по имени планеты Плутон, расположенной в солнечной системе за Нептуном. Первым из выделенных изотопов плутония был Pu^{238} — α -активный изотоп с периодом полураспада около 90 лет. Этот изотоп получается при бомбардировке ускоренными на циклотроне дейтронами ядер урана в результате реакции $\text{U}^{238}(d, 2n)\text{Np}^{238}$ и последующего β -распада нептуния.

Наиболее подробно был исследован другой α -активный изотоп — Pu^{239} , обладающий гораздо большим периодом полураспада — 24 000 лет. Этот изотоп является пока единственным из новых элементов, нашедшим практическое применение. Наряду с U^{235} он служит основным материалом при производстве атомных бомб. Сходство Pu^{239} с U^{235} проявляется в высокой вероятности деления этого изотопа медленными нейтронами (сечение деления

Pu^{239} тепловыми нейтронами равно $6,6 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$), причем при делении и в этом случае испускаются вторичные

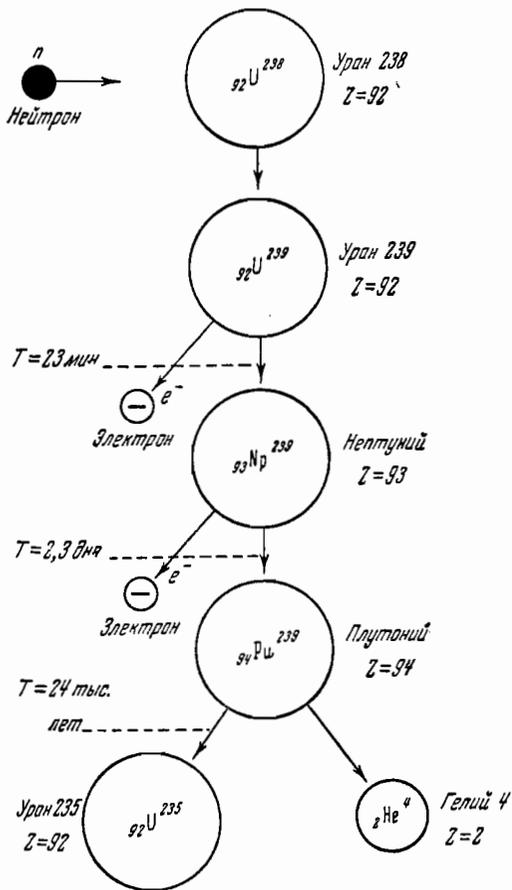
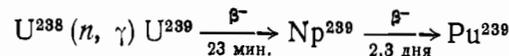


Рис. 41. Схема превращения урана в плутоний

нейтроны, способные вызвать ядерную реакцию. Изотоп Pu^{239} является основным продуктом работы ядерных реакторов, где он получается в результате захвата ядрами U^{238} медленных нейтронов и двух последующих β -распадов (рис. 41).



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

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

Реакция образования Pu^{239} из U^{238} является как бы мостом между двумя рядами распада — рядом $A = 4n + 2$, в который входит уран, и рядом актиния $A = 4n + 3$, членом которого является Pu^{239} . Искусственные ядерные реакции дают много примеров таких мостов между различными рядами радиоактивного распада.

Изотопы плутония перечислены в табл. VI. Большинство этих изотопов α -активно.

Среди более легких изотопов наблюдается также K -захват, а среди тяжелых изотопов (Pu^{241} , Pu^{243}) β -распад с образованием элемента № 95. Наиболее долгим периодом полураспада (500 тыс. лет) среди изотопов плутония обладает α -активный изотоп Pu^{242} .

Таблица VI

Изотопы плутония

232	234	235	236	237	238
E, α	E, α	E, α	α	E	α
36 м.	9 ч.	26 м.	2,7 г.	40 д.	~90 л.
239	239	240	241	242	243
α	И. П.	α	β^-, α	α	β^-
$2,4 \cdot 10^4$ л.	$1,1 \cdot 10^{-9}$ с.	6580 л.	14 л.	~ $5 \cdot 10^6$ л.	5 ч.

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

На основании данных этих исследований была разработана технология промышленного получения плутония в миллиарды раз больших количествах, т. е. в килограммах. Такое колоссальное соотношение между модельными и прикладными опытами требовало, естественно, высокой точности лабораторных микроисследований.

Плутоний, подобно урану и нептунью, обладает переменной валентностью от двух до шести, причем наиболее устойчиво четырехвалентное его состояние, а двухвалентного состояния в растворах не существует.

Методика отделения плутония при помощи осаждения плавиковой кислотой уже упоминалась выше при рассмотрении отделения нептуния. Разделение трех близких по свойствам элементов — урана, нептуния и плутония основывается всецело на различной относительной устойчивости их четырех- и шестивалентных соединений.

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

Гидроокись плутония — бледнозеленая студенистая масса — образуется при добавлении избытка аммиака к растворам солей четырехвалентного плутония. При растворении гидроокиси в кислотах образуются различные растворимые соли плутония, например сульфат, нитрат, хлорид PuCl_4 и другие.

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

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

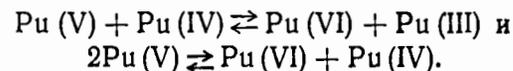
В шестивалентном состоянии плутоний образует в кислой и нейтральной средах двухвалентный катион — плутонил PuO_2^{++} . Известно большое количество растворимых в воде солей плутонила. Растворы этих солей, однако, неустойчивы, ибо плутоний может переходить в четырех- и даже трехвалентное состояние. Причиной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

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

Для кислых растворов соединений плутония разной валентности характерным является протекание реакций диспропорционирования, упоминавшихся уже выше для нептуния.

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

В разбавленных растворах сильно возрастает концентрация пятивалентного плутония и появляются две другие реакции диспропорционирования, а именно:



Изучению реакций диспропорционирования благоприятствует тот факт, что растворы различных валентных состояний плутония окрашены в разные цвета: трехвалентные соединения дают синие растворы, четырехвалентные — розовые, пятивалентные — бесцветные и шестивалентные — оранжевые.

Поэтому концентрации разных валентных состояний в растворах могут определяться спектрофотометрическим способом.

При восстановлении парами бария при температуре 1200°С четырехфтористого плутония PuF₄ был получен металлический плутоний, схожий по внешнему виду и плотности с ураном (плотность последнего — 18,7 г/см³).

§ 3. Элемент № 95 — америций

При бомбардировке урана α -частицами с энергией около 40 мэв происходит реакция $U^{238}(\alpha, n)Pu^{241}$, являющаяся одним из «мостов» между рядами распада урана ($A = 4n + 2$) и нептуния ($A = 4n + 1$). Продукт этой реакции — β^- -активный Pu²⁴¹, распадаясь с периодом полураспада 14 лет, превращается в α -активный изотоп элемента № 95. Этот элемент был выделен Г. Сиборгом в 1944 г. и назван америцием (Am), по аналогии с соответствующим ему элементом № 63 из числа лантанидов, называемым европием.

Таблица VII

Изотопы америция

	238	239	240	241
E, α	E	E, α	E	α
1,3 ч.	2,1 ч.	12 ч.	50 ч.	470 л.
	242	242	243	244
β^-, E, α	$\beta^-, E, \text{И. П.}$	α	α	β^-
~100 л.	16 ч.	~10 ⁴ л.		25 м.

В табл. VII перечислены семь изотопов америция (из них у Am²⁴² имеется изомер), из коих наиболее устойчивым является α -активный Am²⁴³, с периодом полураспада около 10 000 лет. Среди изотопов америция наблюдаются три вида радиоактивности — α - и β^- -распад и электронный (K) захват.

В наибольших количествах из всех изотопов америция может быть получен Am²⁴¹, ибо он образуется при облучении плутония на ядерных реакторах, тогда как другие изотопы получают в реакциях, идущих под действием заряженных частиц. Исходным веществом для получения

Am²⁴¹ на ядерных реакторах является плутоний, а механизм образования Am²⁴¹, связанный с двумя последовательными (n, γ) превращениями и β^- -распадом Pu²⁴¹ таков: Pu²³⁹(n, γ) Pu²⁴⁰(n, γ) Pu²⁴¹ β^- Am²⁴¹. На опыте определен спин ядра Am²⁴¹, равный $J = \frac{5}{2}$.

Наиболее интересным физическим свойством америция, а именно изотопа Am²⁴² и изомера Am²⁴² изомер, является весьма высокая эффективность их деления под действием тепловых нейтронов; она в несколько раз превышает эффективность такого деления ядер U²³⁵ и Pu²³⁹.

В табл. VIII приведена сумма опубликованных в литературе данных о сечении деления разных изотопов элементов от радия до америция тепловыми нейтронами.

Таблица VIII

Сечения деления разных ядер тепловыми нейтронами (в единицах 10⁻²⁴ см²)

⁸⁸ Ra ²²⁸	⁸⁸ Ra ²²⁶	⁸⁸ Ra ²²⁶	⁸⁹ Ac ²²⁷	⁹² U ²³⁵	⁹² U ²³⁵
<100	<1,1 · 10 ⁻⁴	<2	<2	~500	549
⁹³ Np ²³⁷	⁹⁴ Pu ²³⁹	⁹⁵ Am ²⁴¹	⁹⁵ Am ²⁴²	⁹⁵ Am ²⁴² изомер	
0,019	664	3	6000	2000	

Первые исследования химических свойств америция были выполнены при помощи описанной в предыдущей главе микрометодики.

Химически наиболее устойчивым является трехвалентное состояние америция. В этом состоянии америций очень схож с лантанидами, которые и используются поэтому как инертные носители при выделении америция. При катионообменном разделении лантанидов и америция последний вымывается из колонны лимоннокислыми солями рядом с прометием.

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

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

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

Например, показатели преломления солей $\text{NaXO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, где $X = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$, равны 1,5015 — для урана, 1,5105 — для нептуния, 1,518 — для плутония, 1,528 — для америция.

Действием паров бария на AmF_3 при 1150—1350° С удалось выделить металлический америций, плотность которого гораздо меньше плотности $\text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ и равна 11,7 г/см³.

§ 4. Элемент № 96 — кюрий

Почти одновременно с америцием, в качестве продукта β-распада Am^{242} Г. Сиборгом и сотрудниками был получен и элемент № 96. Этот элемент был назван кюрием (Cm) в честь основателей науки о радиоактивности Марии и Пьера Кюри.

Впоследствии различные изотопы кюрия с массовыми числами 238, 240, 241 и 242 были получены и при бомбардировке плутония α-частицами с энергией до 40 мэв.

В относительно больших количествах изотоп Cm^{242} с периодом полураспада 162 дня получается при облучении америция тепловыми нейтронами в ядерных реакторах, в результате реакции $\text{Am}^{241}(n, \gamma) \text{Am}^{242} \xrightarrow{\beta^-} \text{Cm}^{242}$.

Если продолжать облучение тепловыми нейтронами изотопа Cm^{242} , могут быть получены более тяжелые изотопы кюрия: $\text{Cm}^{242}(n, \gamma) \text{Cm}^{243}(n, \gamma) \text{Cm}^{244}(n, \gamma) \text{Cm}^{245}$. Последний изотоп имеет период полураспада более 500 лет и является таким образом наиболее устойчивым из числа изотопов кюрия.

Изотопы кюрия перечислены в табл. IX.

Таблица IX

Изотопы кюрия			
238	239	240	241
E, α	E	α	E, α
2,5 ч.	3 ч.	26,8 д.	35 д.
242	243	244	245
α	α	α	α
162 д.	~100 л.	19 л.	>500 л.

В отличие от предшествующих актинидов, обладающих переменной валентностью, кюриев, подобно своему аналогу в редкоземельной группе — гадолинию, характеризуется единственным и весьма устойчивым трехвалентным состоянием. Отделение кюрия от плутония производится вместе с америцием, осаждением фторида CmF_3 с носителем LaF_3 в присутствии окислителя, например азотной кислоты, переводящей плутоний в шестивалентное состояние. Разделение кюрия и америция может быть выполнено переводом америция в шестивалентное состояние при помощи сильных окислителей. Кюрий остается при этом трехвалентным.

Исследование свойств кюрия в водных растворах сильно затруднено из-за сильного α-излучения кюрия, которое может приводить к разложению воды и выделению H_2, O_2 и H_2O_2 .

Работа с сильно действующими α-активными препаратами может быть опасной для здоровья исследователя. Поэтому изучение химических свойств кюрия и других высокоактивных препаратов проводилось в герметически закрытой прозрачной пластмассовой камере. В стенки камеры вмонтированы резиновые перчатки, надевая которые химики могли выполнять всевозможные процедуры с радиоактивными препаратами.

Металлический кюрий, как и другие заурановые элементы, получается восстановлением фторида (CmF_3) парами бария при 1275° С. Металл обладает серебристым цветом, его плотность равна 7 г/см³.

§ 5. Элементы № 97 и 98 — берклиев и калифорний

В 1950 г. в печати появились сообщения об искусственном получении Г. Сиборгом и его сотрудниками элементов

№ 97 и 98, названных по имени города и штата, где они были синтезированы, берклием (Bk) и калифорнием (Cf).

Эти элементы были получены при бомбардировке Am^{241} и Cm^{242} α -частицами с энергией 35 мэв в результате реакций $\text{Am}^{241} (\alpha, 2n) \text{Bk}^{243}$ и $\text{Cm}^{242} (\alpha, 2n) \text{Cf}^{244}$.

Сечения этих реакций составляют всего 10^{-26} см² для берклия и $3 \cdot 10^{-27}$ см² для калифорния, а компенсировать малость сечений большим временем облучения не представлялось возможным, ибо период полураспада Bk^{243} всего 4,6 часа, а Cf^{244} — 45 мин.

Химическое выделение новых элементов явилось триумфом хроматографического метода М. С. Цвета. Отделение берклия и калифорния от америция и кюрия производилось катонным обменом с последующим вымыванием лимоннокислым аммонием. При этом общее количество калифорния не превышало 10 тыс. атомов (!). Тем не менее

удалось отделить калифорний и изучить его основные химические свойства.

Остановимся, в связи с этим, несколько подробнее на хроматографическом разделении лантанидов и актинидов. Обычно сперва проводят отделение всех лантанидов (используемых в качестве инертных носителей, а также образующихся при получении актинидов в ядерных реакторах в качестве примесей, в числе осколков деления)

от актинидов, а затем разделение актинидов. Для отделения актинидов от лантанидов колонну с катионитом после адсорбции ионов редких земель и заурановых элементов промывают или соляной или кремнефтористоводородной (H_2SiF_6) кислотами. В первом случае отмываются актиниды, а остаются в колонне лантаниды, во втором случае — наоборот. Если отмываются актиниды, то их окисляют от HCl_3 до $\text{X}(\text{ClO}_4)_3$ и затем вновь производят адсорбцию на катионите. Затем с очень малой скоростью (примерно 1 см³ растворителя в час) производят отмывание актинидов лимоннокислыми солями. На рис. 42 изображены кривые хроматографического разделения лантанидов и актинидов. Эти кривые получаются в результате исследования химических, спектральных или радиоактивных свойств вымываемых из ионнообменной колонны продуктов. По интенсивности спектральных линий или радиоактивных свойств (активности с данным периодом полураспада или данной энергией излучения) можно судить о концентрации того или иного продукта в каждой капле выходящего из колонны раствора. Например, в случае лантанидов, начиная примерно с 20-й капли, в растворе появляются заметные концентрации диспрозия, которые быстро возрастают, достигают максимальных значений в 23-й капле и далее убывают. Примерно с 27-й капли становится измеримым выход тербия, достигающий максимума примерно на 30-й капле и быстро затем убывающий. При числе капель от 33 до 38 растворитель выходит почти без всяких примесей, а затем начинается быстрый рост выхода гадолиния.

Совершенно аналогичные зависимости выхода различных элементов от числа капель отмывающего раствора наблюдаются и для актинидов. Очевидно, что последовательность вымывания точно соответствует последовательности расположения элементов в периодической системе Менделеева (от более тяжелых к более легким) и демонстрирует близкое сходство лантанидов и актинидов.

Ионнообменное исследование химических свойств берклия и калифорния показало, что берклий может находиться в трех- и четырехвалентном состоянии, калифорний же только в трехвалентном состоянии.

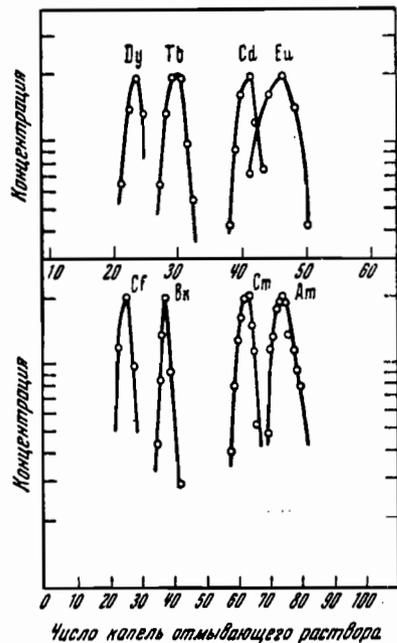


Рис. 42. Кривые хроматографического разделения лантанидов и актинидов

Недавно появились сообщения об ускорении в циклотроне ионов относительно тяжелых ядер — углерода, азота, кислорода. Это открыло дополнительные перспективы для получения заурановых элементов. В самом деле, заряд ядра углерода $Z = 6$, и если сообщить этому ядру достаточную энергию, чтобы преодолеть электрический потенциальный барьер бомбардируемых тяжелых ядер, то можно, например, получить калифорний ($Z = 98$), бомбардируя ядрами углерода уран ($Z = 92$) вместо того, чтобы бомбардировать ядрами гелия ($Z = 2$) такую относительно трудно доступную мишень, как кюрий ($Z = 96$).

Действительно, при бомбардировке ядер урана ядрами углерода в результате реакций: $U^{238}(C^{12}, 6n)Cf^{244}$ и $U^{238}(C^{12}, 4n)Cf^{246}$ были получены как уже известный изотоп Cf^{244} , так и новый изотоп Cf^{246} .

Приготовлен также и второй изотоп берклия — Bk^{245} с периодом полураспада 120 часов — наибольшим среди всех изотопов берклия и калифорния, которые перечислены в табл. X.

Таблица X

Изотопы берклия и калифорния			
Берклий		Калифорний	
243	245	244	246
$E(\alpha)$	α	$\alpha(E)$	α
4,6 ч.	4,95 д.	45 м.	35 ч.

В конце 1950 — начале 1951 г. в некоторых научно-рекламных зарубежных журналах появились сообщения о синтезе (в результате бомбардировки ядрами углерода — нептуния и плутония) двух новых элементов — № 99 и 100, уже даже получивших якобы названия афиния и центурия. Эти сообщения, однако, не подтвердились вот уже около трех лет никакими серьезными научными статьями. Следует считать, что сообщения об элементах № 99 и 100, поспешно опубликованные на основании непроверенных данных, были ошибочными или, во всяком случае, преждевременными.

Приходится поэтому лишь сожалеть, что сообщения об «открытии» элементов № 99 и 100 были приведены без всяких замечаний, как установленный факт, в ряде статей

в наших журналах (в том числе, и в статье автора в «Природе» 1952 г., № 7) и даже в отдельных книгах и учебниках (например в курсе общей химии Б. В. Некрасова, переизданном в 1952 г.).

Надо подчеркнуть, что в настоящее время (октябрь 1953 г.) достоверно установлено существование 98 химических элементов.

§ 6. Место заурановых элементов в периодической системе Д. И. Менделеева

Строение седьмого периода системы Д. И. Менделеева obviously обсуждалось многими учеными еще задолго до открытия заурановых элементов. При этом большинство склонялось к выводу, что седьмой период должен быть построен подобно шестому периоду и содержать 32 элемента.

Вернемся сначала к шестому периоду.

Структура электронных оболочек последнего элемента пятого периода системы Менделеева — ксенона ($Z = 54$) имеет, как мы уже говорили, вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 d^{10} 4s^2 4p^6 d^{10} 5s^2 5p^6$. Таким образом, в атомах этого элемента первые три электронные оболочки целиком заполнены, а в четвертой оболочке имеется 14 свободных мест для f -электронов.

Шестой период начинается заполнением двух мест для s -электронов в шестой оболочке, так что строение наружных оболочек атомов элемента № 56 — бария — имеет вид $4s^2 4p^6 d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$. Очевидно, что при дальнейшем увеличении числа электронов в атомах элементов, следующих за барием, может идти заполнение оболочек или $4f$ -, или $5d$ -или, наконец, $6p$ -электронами. Уже в четвертом и пятом периодах системы Менделеева, содержащих по 18 элементов, заполнение d -мест второй снаружи оболочки происходило раньше заполнения p -мест наружной оболочки. Так и в шестом периоде заполнение $6p$ -мест начинается только с элемента № 81 — таллия. В атомах же двадцати четырех элементов, расположенных между барием и таллием, идет заполнение четвертой оболочки f -электронами и пятой оболочки d -электронами.

Чем определяется последовательность наслоения $4f$ - и $5d$ -электронов в этих атомах? В общих словах можно сказать, что раньше заполняются такие уровни, которые

соответствуют более прочной связи электронов в атоме. Но рассчитать эту прочность связи очень трудно, ибо, помимо электрических сил притяжения между отрицательными электронами и положительным ядром, надо еще учесть электрические силы отталкивания между одноименно заряженными электронами. Подобный расчет выполняется лишь приближенно даже для атома с двумя электронами (тем меньше его точность для многоэлектронных атомов).

Опыт показал, что заполнение $4f$ -оболочки в шестом периоде начинается сразу после лантана и продолжается до лютеция. В результате 14 редкоземельных элементов, атомы которых различаются лишь строением третьей снаружи электронной оболочки, весьма близки по химическим свойствам и все похожи на лантан. Отсюда и возникло название для этих 14 элементов — лантаниды или, как предложил советский ученый С. А. Щукарев, лантаноиды. Лишь после лантанидов, начиная с гафния, происходит наслоение $5d$ -электронов.

Предположение о том, что седьмой период системы Менделеева построен подобно шестому, сводилось, следовательно, к тому, что и в седьмом периоде должна существовать группа из 14 элементов, в атомах которых будет происходить заполнение $5f$ -оболочки. Однако предсказать заранее, с какого именно элемента начнется заполнение f -мест пятой оболочки, было трудно, ибо для этого надо было точно рассчитать, в каких атомах прочнее связаны $5f$ -, а в каких $6d$ -электроны. Разные авторы пришли к выводу, что наслоение $5f$ -электронов должно начаться с элементов от № 90 (торий) до № 96. Решить окончательно вопрос о строении седьмого периода системы Менделеева мог только опыт. Пока заурановые элементы не были синтезированы, определенных выводов из опытов нельзя было сделать. Хотя основными валентностями тория, протактиния и урана являются валентности 4, 5 и 6, сделать отсюда вывод о том, что эти элементы являются аналогами гафния, тантала и вольфрама, было бы еще преждевременным.

Так, например, соединения трехвалентного урана коэрентным образом отличали уран от вольфрама и оказались схожими с соединениями лантанидов. В четырехвалент-

ном состоянии уран оказался весьма схож с торием и, оба они схожи с четырехвалентным церием. Соединения трех- и четырехвалентного урана, в отличие от таких соединений молибдена и вольфрама, не имели кислотного характера, не давали прочных комплексных ионов, например с циановой группой типа $W(CN)_8$. Двуокись урана UO_2 оказалась иного кристаллического строения, чем MoO_2 и WO_2 , причем это строение двуокиси урана подобно строению ThO_2 . Было отмечено также, что в природе минералы, содержащие уран и торий, и минералы, содержащие редкоземельные элементы, почти всегда сопутствуют друг другу, в то время, как сочетание вольфрама и урана, гафния и тория является довольно редким. Таким образом, было отмечено много фактов, говорящих о сходстве урана и тория между собою, а также с редкоземельными элементами. Эти факты свидетельствовали в пользу того, что группа из 14 схожих элементов идет в седьмом периоде вслед за актинием, начиная с тория. Но и такой вывод нельзя было окончательно сделать до открытия заурановых элементов.

Только исследование свойств этих элементов позволяет теперь, наконец, заключить, что группа элементов, аналогичных лантанидам, начинается в седьмом периоде системы Менделеева с актиния и должна закончиться еще не открытым элементом № 103. Поэтому элементы от тория и дальше получили название актинидов или — по С. А. Щукареву — актиноидов.

Основное отличие актинидов от лантанидов состоит лишь в том, что среди первых актинидов — до америция — прочность связи $5f$ - и $6d$ -электронов различается меньше, чем для $4f$ - и $5d$ -электронов у первых лантанидов. Следствием этого отличия является преобладание переменной валентности у первых актинидов, причем, лишь начиная с америция, наиболее устойчивым состоянием является трехвалентное.

Доказательства такого электронного строения актинидов заключаются в следующих пяти пунктах.

1. Химические свойства актинидов. Если бы уран и заурановые элементы были аналогами не редкоземельных элементов, а вольфрама, рения, осмия и т. д., то по мере перехода к более тяжелым элементам устой-

чивость высших валентностей возрастала бы. На самом деле, наоборот, от урана к америцию возрастают трудности перехода от низших к высшим валентностям.

Количественной характеристикой таких переходов могут служить измеренные в стандартных условиях окислительно-восстановительные потенциалы пар трех- и четырехвалентных, четырех- и шестивалентных соединений элементов № 92—95, приведенные (в вольтах) ниже:

	Уран	Нептуний	Плутоний	Америций
III—IV	+0,63	-0,14	-0,95	-2,6
IV—VI	-0,33	-0,94	-1,0	

Положительный окислительно-восстановительный потенциал отвечает переходу в более устойчивое состояние, отрицательный — переходу в менее устойчивое состояние. Устойчивость трехвалентного состояния быстро возрастает от урана к америцию. Для кюрия вообще неизвестно никаких других состояний, кроме трехвалентного. Этот факт особенно важен для определения структуры седьмого периода системы Менделеева. Изучение лантанидов и расчеты показывают, что особой прочностью при заполнении f -мест в четвертой оболочке обладают структуры с 14 f -электронами, т. е. целиком заполненной f -группой и 7 f -электронами, т. е. наполовину заполненной f -группой. Поэтому лютеций ($4f^{14}5d6s^2$) и гадолиний ($4f^75d6s^2$) обладают особо устойчивой трехвалентностью.

Высокая устойчивость трехвалентного состояния кюрия и отсутствие иных валентностей этого элемента свидетельствуют о том, что в пятой электронной оболочке кюрия содержатся семь f -электронов ($5f^76d7s^2$), т. е. кюрий является седьмым элементом в ряду аналогов лантанидов. Этим определяется и первый элемент среди таких аналогов — торий, стоящий за актинием. Так, свойства кюрия, будучи сопоставлены со свойствами гадолиния, помогают установить, что аналогом лантанидов являются именно актиниды, а не «ториды», «ураниды» и т. п.

Трехвалентный торий, трех- и четырехвалентный протактиний неустойчивы в водных растворах. Это как будто бы резко отличает их от лантанидов. Однако существуют

твердые соединения трехвалентного тория (ThJ_3 , Th_2S_3), приготовляемые в восстановительных средах, а также твердые смешанные окислы протактиния, где этот элемент — второй из актинидов — выступает как трех- и четырехвалентный, подобно второму лантаниду — церию.

Ниже перечислены валентности аналогов групп лантанидов и актинидов. Наиболее устойчивые валентности подчеркнуты, наименее устойчивые помещены в скобки.

Лантаниды	La	Ce	Pr	Nd	Pm
	<u>3</u>	<u>3,4</u>	<u>3</u> [4]	<u>3</u>	<u>3</u>
Актиниды	Ac	Th	Pa	U	Np
	<u>3</u>	<u>3,4</u>	[3],4,5	[2]3,4,5,6	[2],3,4,5,6
Лантаниды	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
	2, <u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3,4</u>	<u>3</u>
Актиниды	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
	[2],3,4,5,6	2, <u>3,4,5,6</u>	<u>3</u>	<u>3,4</u>	<u>3</u>

Далее перечислены важнейшие твердые соединения урана, нептуния, плутония и америция, выделенные до настоящего времени:

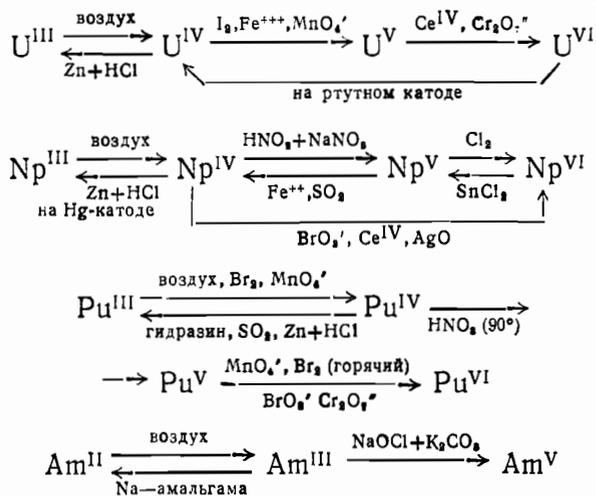
о к и с л ы UO , U_2O_3 , UO_2 , U_3O_8 , UO_3 NpO , Np_2O_3 , NpO_2 ,
 Np_3O_8 PuO , Pu_2O_3 , PuO_2 AmO , AmO_2

ф т о р и д ы UF_3 , UF_4 , UF_5 , UF_6 NpF_3 , NpF_4 , NpF_5 , NpF_6
 PuF_3 , PuF_4 , PuF_6 AmF_3

х л о р и д ы UCl_3 , UCl_4 , UCl_5 , UCl_6 NpCl_3 , NpCl_4 PuCl_3 ,
 AmCl_3

б р о м и д ы UBr_3 , UBr_4 NpBr_3 , NpBr_4 PuBr_3 AmBr_3

Схема основных окислительно-восстановительных реакций для четырех перечисленных элементов может быть представлена следующим образом:



2. Спектры поглощения растворов актинидов. Характерным свойством лантанидов, связанным с наличием в их атомах f -электронов, является наличие резких полос в спектрах поглощения видимого света.

Эти полосы появляются из-за того, что под действием света определенных длин волн происходят переходы электронов внутри $4f$ -слоя с одного места на другое; при этом меняется энергия взаимодействия f -электронов. Энергии таких переходов невелики и они могут происходить под действием видимого света. По мере заполнения f -слоя электронами энергия перехода f -электронов с одного места на другое возрастает, и полосы смещаются в сторону ультрафиолетовой части спектра (т. е. в сторону меньших длин волн).

На рис. 43 а, б приводятся спектры поглощения водных растворов лантанидов (а) и актинидов (б). Совершенно очевидно сходство спектров тех и других элементов. Характерные спектры поглощения с резкими полосами в видимой области отмечены также для водных растворов четырех- и пятивалентного нептуния и высших валентностей плутония. Лишь для шестивалентного нептуния полосы в спектре поглощения отсутствуют, что опять

подтверждает положение нептуния как четвертого актинида. В самом деле, структура наружных оболочек нептуния, если заполнение $5f$ -мест начинается с тория, должна иметь вид $5f^4 6d 7s^2$, а в соединениях шестивалентного нептуния из семи перечисленных электронов наружных оболочек шесть связано и остается лишь один f -электрон. Поэтому, естественно, пропадают полосы, связанные с взаимодействием по меньшей мере двух f -электронов.

3. Кристаллографические данные. В пользу родства актинидов — элементов, следующих за актинием, говорят изоморфизм кристаллических структур окислов ThO_2 , PaO_2 , UO_2 , NpO_2 , PuO_2 и AmO_2 и регулярное уменьшение радиуса металлического иона в кристаллической решетке этих окислов (последнее — за исключением Pa и Am, окислы которых имеют смешанный состав типа $\text{Pa}_2\text{O}_3 - \text{PaO}_2$). Изоморфными оказались также соединения типа XF_4 (где $X = \text{Th, U, Np, Pu}$), XF_3 , XCl_3 и XO (где $X = \text{U, Np, Pu, Am}$).

Вычисленные из кристаллографических данных ионные радиусы, как видно из приводимых ниже данных, меняются весьма схожим образом в рядах лантанидов и актинидов.

Таблица XI

Ионные радиусы лантанидов и актинидов (в ангстремах¹)

Число $4f$ -или $5f$ -электронов	0	1	2	3	4	5	6
Ионные радиусы лантанидов (трехвалентное состояние)	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
Ионные радиусы актинидов	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am
Трехвалентное состояние	1,11	1,08	1,06	1,04	1,02	1,01	1,00
Четырехвалентное состояние		0,95	0,91	0,89	0,88	0,86	0,85

4. Парамагнитная восприимчивость. Всякий атом или ион, имеющий нечетное число электронов, обладает постоянным магнитным моментом и опреде-

¹ Ангстрем — 10^{-8} см.

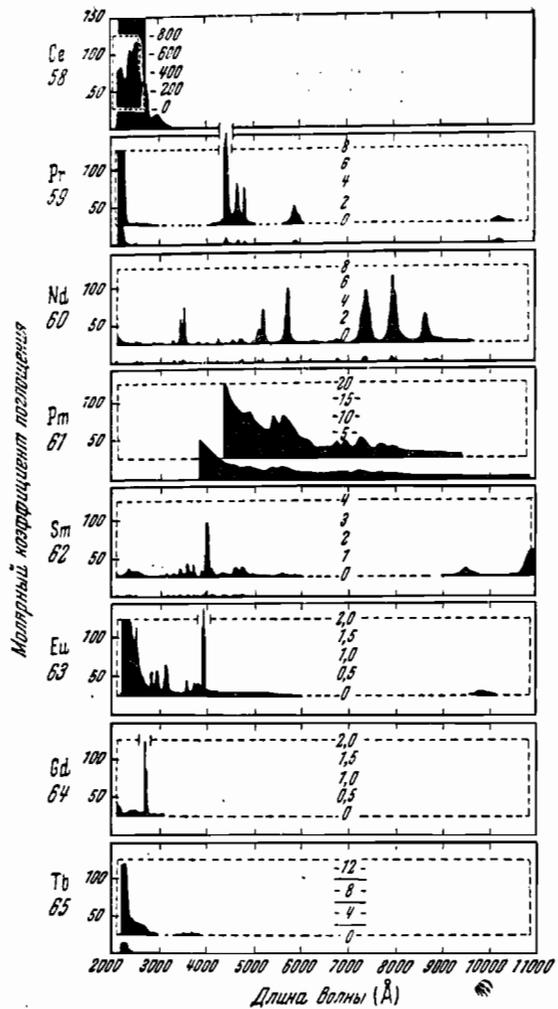


Рис. 43 (а). Спектры поглощения водных растворов лантанидов

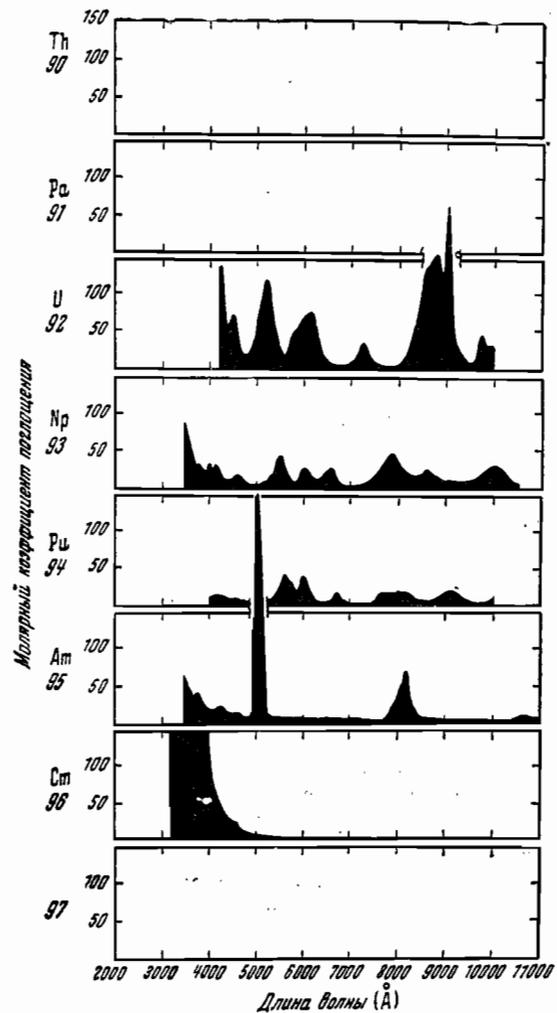


Рис. 43(б). Спектры поглощения водных растворов актинилов

ленным образом ориентируется во внешнем магнитном поле. Такие атомы и ионы называются парамагнитными.

Магнитный момент таких атомов и пропорциональная квадрату магнитного момента величина, называемая парамагнитной восприимчивостью, определяются электронной структурой. Поэтому исследование поведения ионов и атомов в магнитных полях может дать сведения о строении электронных оболочек. Особенно удобным оказалось исследовать таким образом свойства трехвалентных ионов лантанидов. В самом деле, при образовании трехвалентных положительных ионов лантанидов отрываются три электрона с пятой ($5d$) и шестой ($6s^2$) оболочек, а во всех оболочках, кроме четвертой, имеется четное число электронов, причем половина электронов имеет спин $+1/2$, а половина $-1/2$, так что суммарный спин равен нулю. Поэтому магнитные свойства всего иона в целом определяются только строением f -слоя четвертой электронной оболочки — числом f -электронов и величиной их суммарного спина.

К тому же электроны, расположенные в пятой оболочке ($5s^2p^6$), как бы экранируют четвертую оболочку от воздействия электрического поля соседних ионов, и это сильно упрощает трактовку результатов. На рис. 44 приведены данные о парамагнитной восприимчивости трехвалентных ионов лантанидов от церия (один f -электрон) до европия (шесть f -электронов) и ионов Np (VI), Np (V), Np (IV), Pu (IV), Pu (III), Am (III).

Соответствие данных указывает на то, что число f -электронов в перечисленных ионах актинидов также меняется от одного до шести. Отсюда следует вывод, что в нейтральном атоме нептуния содержатся четыре f -электрона, в атоме плутония — пять и в атоме америция — шесть. Таким образом, вновь подтверждается, что в ряду аналогов лантанидов (стоящих за лантаном) Np стоит на четвертом, Pu — на пятом, Am — на шестом месте и что, стало быть, первым в этом ряду стоит торий, расположенный за актинием.

Подробное исследование парамагнитных свойств ионов разной валентности элементов от тория до америция показало, что в тории и протактинии более энергетически вы-

годно заполнение уровня $6d$; начиная же с урана, преобладает заполнение $5f$ -уровня. Таким образом, нашло свое объяснение заметное отличие свойств первых актинидов (преобладание высших валентностей) от первых лантанидов.

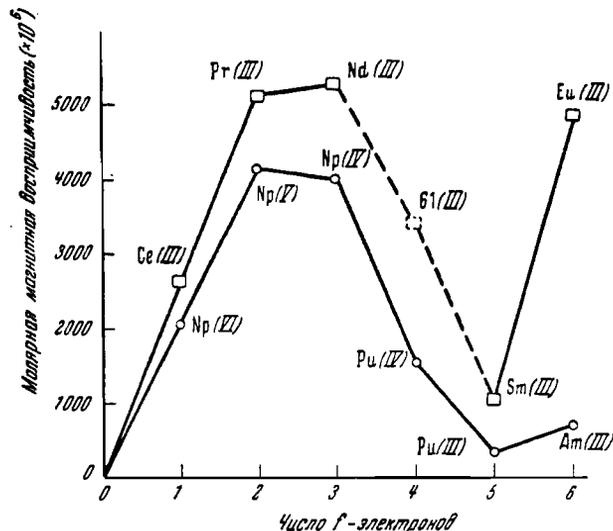


Рис. 44. Парамагнитная восприимчивость ионов лантанидов и актинидов

Сходство актинидов и лантанидов нашло дополнительное подтверждение при изучении свойств берклия и калифорния. Подобно тербию, берклий окисляется до четырехвалентного состояния. Кривые хроматографического разделения лантанидов и актинидов, как видно из рис. 42, весьма схожи, вплоть до увеличения интервала в разделении гадолиния и тербия — среди лантанидов, кюрия и берклия — среди актинидов.

На основании всего сказанного, а также спектроскопии урана, тория, америция можно сделать вывод о строении электронных оболочек атомов актинидов, сопоставив это строение с данными для лантанидов.

Совокупность данных об электронных оболочках приводится в табл. XII.

Таблица XII

Электронные структуры наружных электронных оболочек атомов лантанидов и актинидов

$_{57}\text{La}$ $5d^6s^2$	$_{58}\text{Ce}$ $4f^06s^2$	$_{59}\text{Pr}$ $4f^6s^2$	$_{60}\text{Nd}$ $4f^46s^2$	$_{61}\text{Pm}$ $4f^6s^2$	$_{62}\text{Sm}$ $4f^6s^2$	$_{63}\text{Eu}$ $4f^76s^2$	$_{64}\text{Gd}$ $4f^75d^16s^2$	$_{65}\text{Tb}$ $4f^96s^2$	$_{66}\text{Dy}$ $4f^{10}6s^2$
$_{88}\text{Ac}$ $6d^17s^2$	$_{90}\text{Th}$ $5f^06d^17s^2$ или $6d^27s^2$	$_{91}\text{Pa}$ от $5f^26d^17s^2$ до $6d^27s^2$	$_{92}\text{U}$ от $5f^36d^17s^2$ до $6d^17s^2$	$_{93}\text{Np}$ от $5f^57s^2$ до $6d^17s^2$	$_{94}\text{Pu}$ $5f^67s^2$ или $5f^66d^17s^2$	$_{95}\text{Am}$ $5f^77s^2$ или $5f^66d^17s^2$	$_{96}\text{Cm}$ $5f^66d^17s^2$	$_{97}\text{Bk}$ $5f^97s^2$	$_{98}\text{Cf}$ $5f^{10}7s^2$

Итак, в результате исследования химических свойств заурановых элементов было доказано, что седьмой период системы Д. И. Менделеева построен аналогично шестому и что следующие за актинием элементы — актиниды — подобны в химическом отношении редкоземельным эле-

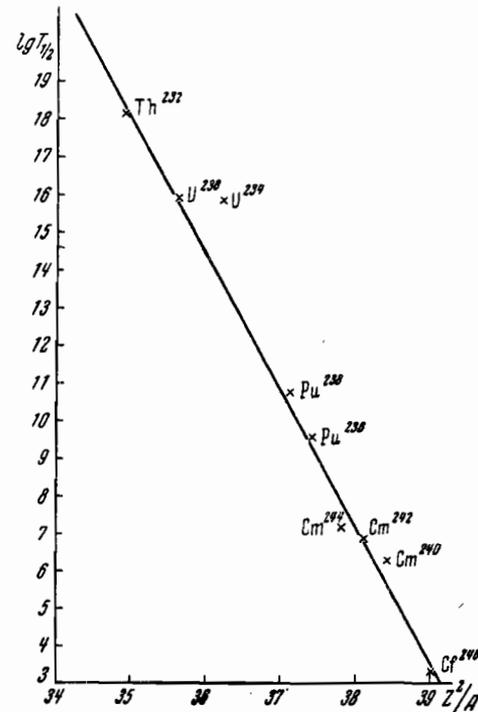


Рис. 45. Периоды полураспада тяжелых ядер для спонтанного деления

ментам — лантанидам. Некоторое преобладание среди первых актинидов высших валентностей, отличающее их от первых лантанидов, является закономерным следствием периодических изменений свойств элементов при переходе в пределах данной группы системы от более легких к более тяжелым элементам. Такое изменение свойств было отмечено еще автором периодического закона Д. И. Менделеевым и может быть объяснено тем, что при большем числе

Периоды полураспада для спонтанного деления

Ядро	$_{88}\text{Ra}^{226}$	$_{90}\text{Th}^{230}$	$_{90}\text{Th}^{232}$	$_{91}\text{Pa}^{231}$	
$T^{1/2}$ деления (в годах)	$>10^{14}$	$>1,5 \cdot 10^{17}$	$1,4 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{16}$	
Основной вид распада	α	α	α	α	
$T^{1/2}$ основного вида распада	1620 л.	$8 \cdot 10^4$ л.	$1,4 \cdot 10^{10}$ л.	$3,4 \cdot 10^4$ л.	
Ядро	$_{93}\text{Np}^{237}$	$_{93}\text{Np}^{239}$	$_{94}\text{Pu}^{238}$	$_{94}\text{Pu}^{239}$	$_{94}\text{Pu}^{240}$
$T^{1/2}$ деления (в годах)	$>1 \cdot 10^{16}$	$>5 \cdot 10^{12}$	$3,5 \cdot 10^9$	$5,4 \cdot 10^{10}$	$5,5 \cdot 10^{15}$
Основной вид распада	α	β^-	α	α	α
$T^{1/2}$ основного вида распада	$2,2 \cdot 10^6$ л.	2,3 д.	2,7 г.	92 г.	24 000 л.

электронных оболочек электроны наружных оболочек более удалены от ядра, связаны с ядром слабее и легче могут принимать участие в образовании связей с другими атомами в химических соединениях.

§ 7. Где предел числа элементов?

После раскрытия строения седьмого периода системы Д. И. Менделеева стало ясно, что в периодической системе за первым периодом из двух элементов следуют два периода по восьми элементов, затем два периода по восемнадцати элементов и два периода по тридцать два элемента. Во втором таком периоде, который должен заканчиваться элементом № 118, пока не хватает еще двадцати элементов; из них пяти не хватает для завершения семейства актинидов, а элемент № 104 должен уже располагаться в четвертой группе периодической системы, являясь аналогом гафния.

В связи с этим, возникает вопрос — какова должна быть граница периодической системы, сколько еще элементов может быть получено искусственным путем. Очевидно, что предел синтеза элементов будет достигнут тогда, когда периоды полураспада искусственных элементов станут

и других видов превращений

$_{92}\text{U}^{232}$	$_{92}\text{U}^{233}$	$_{92}\text{U}^{234}$	$_{92}\text{U}^{235}$	$_{92}\text{U}^{238}$
$3,6 \cdot 10^{12}$	$>2,9 \cdot 10^{17}$	$>7 \cdot 10^{15}$	$1,9 \cdot 10^{17}$	$8,2 \cdot 10^{15}$
α	α	α	α	α
70 л.	$1,6 \cdot 10^5$ л.	$2,7 \cdot 10^5$ л.	$7 \cdot 10^8$ л.	$4,5 \cdot 10^9$ л.
$_{95}\text{Am}^{241}$	$_{95}\text{Cm}^{240}$	$_{95}\text{Cm}^{242}$	$_{96}\text{Cm}^{244}$	$_{98}\text{Cf}^{248}$
$1,2 \cdot 10^{12}$	$1,9 \cdot 10^8$	$7,2 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^7$	2100 л.
α	α	α	α	α
470 л.	26,8 д.	162 д.	10 л.	35 ч.

столь малыми, что эти элементы будут распадаться в неизмеримо короткие сроки, — сразу после их приготовления. Как показывает изучение свойств самых тяжелых ядер, наиболее распространены три способа распада таких ядер: испускание α -частиц (α -распад), захват электронов с K -оболочки (K -захват) и спонтанное деление. Теоретические расчеты, связанные с K -захватом, приводят к выводу, что этот процесс не препятствует образованию ядер с весьма большими атомными номерами и лишь при $Z \cong 137$ должен привести к немедленному «провалу» электрона в ядро, т. е. к сдвигу влево по периодической системе.

В последнее время был накоплен большой материал о спонтанном делении различных ядер от радия до калифорния. В табл. XIII приводится сводка всех данных о величине периодов полураспада (в годах) по механизму самопроизвольного или, как называют его физики, спонтанного деления, причем для сравнения указаны и периоды полураспада перечисляемых изотопов при других путях распада.

Очевидно, что даже для калифорния $_{98}\text{Cf}^{246}$, спонтанное деление которого происходит в несколько тысяч мил-

лиардов раз быстрее спонтанного деления U^{238} , все же преобладает распад с испусканием α -частиц, происходящий в 500 тысяч раз быстрее спонтанного деления.

Наименьшие периоды полураспада по механизму спонтанного деления наблюдаются для так называемых четно-четных ядер, содержащих четные числа протонов и нейтронов. Если построить, как это сделано на рис. 45, зависимость периода полураспада таких ядер (по механизму спонтанного деления) от величины параметра деления Z^2/A , то можно, продолжив эту зависимость к более тяжелым, еще не полученным элементам, определить, при каких значениях Z^2/A будет происходить спонтанное деление непосредственно в момент образования изотопа, например, с периодом полураспада 10^{-20} сек. Такое «критическое» значение Z^2/A оказывается близким к 47. Таким образом, например, для калифорния неустойчивый относительно спонтанного деления изотоп должен был бы иметь массовое число не 248, а всего 204. Но изотопы с таким массовым числом не существуют не только для элемента с $Z = 98$, но уже для радона ($Z = 86$). Поэтому остается заключить, что не спонтанное деление, а скорее всего α -распад ограничит число элементов, которые удастся еще синтезировать в будущем.

В свое время выдвинутый Д. И. Менделеевым периодический закон позволил ему предсказать существование и свойства еще не открытых элементов. В последние годы был сделан ряд предположений о применении метода Менделеева к выяснению закономерностей в построении ядер различных изотопов. В основе таких предположений лежит рассмотрение ядра как совокупности нескольких определенным образом построенных оболочек из протонов и нейтронов.

Подобно тому, как заполнение электронных оболочек атомов определяет периодичность изменения химических свойств элементов, энергии отрыва электрона от атома, атомных объемов и других величин, заполнение ядерных оболочек определяет последовательность изменения энергии связи протонов и нейтронов в ядре, радиусов ядер, вероятности отдельных видов ядерных превращений и т. д.

Еще в 1934 г. советский ученый И. П. Селинов отметил существование определенных периодов заполнения ядер нейтронами и протонами и обратил внимание на относи-

тельную устойчивость и распространенность ядер, содержащих 20, 50 или 82 протона или нейтрона. Позднее эти числа (а также и число 126 для нейтронов) нашли определенное теоретическое обоснование в качестве граничных чисел, при которых целиком заполняются ядерные оболочки, и затем начинается заполнение следующих оболочек.

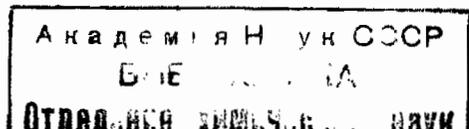
Ближайшие годы принесут, безусловно, много новых и интересных научных результатов не только в создании еще неизвестных пока элементов, но вообще в раскрытии строения атомных ядер и в выяснении природы ядерных сил.

ЛИТЕРАТУРА

- Агафошин Н. П. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Строение атома. М., Учпедгиз, 1951.
- Большая Советская Энциклопедия. Изд. 2. Том 3. Статьи «Атом», «Атомное ядро», «Атомная энергия», «Изотопы».
- Бреслер С. Е. Радиоактивные элементы. Изд. 2. М., Гостехиздат, 1952.
- Гольдманский В. И. Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева. «Природа», 1952, № 7.
- Журнальные статьи из «Physical Review», «Journal of American Chemical Society» и др., включая 1953 год.
- Корсунский М. И. Атомное ядро. М., Гостехиздат, 1952, изд. 4.
- Периодический закон Д. И. Менделеева и его философское значение. Сборник статей. М., Госполитиздат, 1947, стр. 246.
- Писаржевский О. Н. Д. И. Менделеев. Изд-во Молодая гвардия, 1949.
- Поллард Э. и Дэвидсон В. Прикладная ядерная физика. М., Гостехиздат, 1947.
- Селинов И. П. Атомные ядра и ядерные превращения. Том I. Таблицы по физике атомного ядра. М., Гостехиздат, 1951.
- Шпольский Э. В. Атомная физика. Томы I, II. М., Гостехиздат, 1951. изд. 4.
- Haissinky M. Новые химические элементы и периодическая система «Bull. Soc. Chim. France», 1949.
- Hahn O. New atoms. Elsevier press, 1950.
- Transuranium elements. Сборник статей в двух томах под ред. Г. Сиборга и др. McGraw-Hill, 1949.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
<i>Глава I.</i> О строении атомов и атомных ядер	5
§ 1. Электрон	6
§ 2. Радиоактивность	11
§ 3. Изотопы	15
§ 4. Порядковый номер элементов в системе Д. И. Менделеева и строение атома	21
§ 5. Строение электронных оболочек атомов и химические свойства элементов	30
§ 6. Строение атомных ядер	42
<i>Глава II.</i> Ядерные реакции и искусственное превращение элементов	49
§ 1. Методы наблюдения ядерных частиц и ядерных реакций	50
§ 2. Ядерные реакции и искусственная радиоактивность	58
§ 3. Ускорители — источники быстрых ядерных частиц	64
§ 4. Ядерные реакции, вызываемые нейтронами	71
§ 5. Использование ядерных реакторов для получения радиоактивных изотопов	77
<i>Глава III.</i> Успехи радиохимии	88
§ 1. Изучение естественной радиоактивности. Основные методы радиохимии	89
§ 2. Изучение искусственной радиоактивности Микрометоды	98
§ 3. Ионнообменные методы в радиохимии	103
<i>Глава IV.</i> Технеций, прометий, астатин, франций	109
§ 1. Элемент № 43 — технеций	110
§ 2. Элемент № 61 — прометий	115
§ 3. Элемент № 85 — астатин	118
§ 4. Элемент № 87 — франций	124



Глава V. Заурановые элементы	127
§ 1. Элемент № 93 — нептуний	134
§ 2. Элемент № 94 — плутоний	137
§ 3. Элемент № 95 — америций	142
§ 4. Элемент № 96 — кюрий	144
§ 5. Элементы № 97 и 98 — берклий и калифорний . .	145
§ 6. Место заурановых элементов в периодической системе Д. И. Менделеева	149
§ 7. Где предел числа элементов?	162
Литература	166

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
7	Рис. 1 гр. VII	85 Al	85 At
7	Рис. 1 гр. VIII	78 Pt	78 Pt
7	Рис. 1	90—100 Ряд актинидов	90—103 Ряд актинидов
21	14 сн.	H ⁺	H ₂ ⁺
47	17 сн.	все	вес
71	3 св.	Чаще всего захватывается ядром электрон. Если захват ядром электрона происходит...	Чаще всего захватывается ядром электрон из ближайшей к ядру...
96	3 св.	Ro ²¹⁰	Po ²¹⁰
105	15—16 св.	pH = lg (10 ⁻⁷) = 7.	pH = - lg (10 ⁻⁷) = 7.
120	11 св.	₈₄ RaB ²¹⁴	₈₂ RaB ²¹⁴
121	16 сн.	At ²¹⁰ является также...	До недавнего времени считалось, что At ²¹⁰ является также...
122	15 сн.	максимума—числа	максимума в числе
124	8 св.	десяти	пятисот
135	12 сн.	предыдущей	третьей
136	2 св.	нептуния	нептунил
143	Табл. VIII 3 св.	₈₈ Ra ²²⁸ ,	₈₆ Ra ²²⁸ .

В. И. Гольданский

Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета Академии Наук СССР

*

Редактор издательства В. М. Дуков. Технический редактор Г. А. Астафьева
Корректор Н. Н. Певцова

*

РИСО АН СССР № 5312. Т-07330. Издат. № 87. Тип. заказ № 1625.
Подп. к печ. 13/XI 1953 г. Формат бум. 84×108¹/₂. Бум. л. 2,65. Печ. л. 8,61.
Уч.-издат. л. 8,4. Тираж 20 000. Цена по прейскуранту 1952 г. 2 р. 50 к.
2-я тип. Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10.