

ОТКРЫТИЕ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ 43 и 75.

А. И. Рабинович.

Уже Менделеев имел возможность предсказывать свойства новых еще найденных элементов на основании открытой им и Лотар Мейером (Lothar Meyer) периодической зависимости химических и физических свойств элементов от атомного веса. Открытие Мозелея (Moseley) позволило точно установить число неоткрытых еще элементов и заранее вычислить частоты колебаний в их рентгеновском спектре. Последнее явилось незаменимым методом идентификации вновь открываемых элементов и позволило сразу вставлять их в пустующие места периодической системы. Теория строения атома Бора (Bohr), распространенная им в 1922 году на всю систему элементов, привела к открытию Костером (Coster) и Хевеши (von Hevesy) нового элемента с атомным номером 72, который до них неправильно искали (и ошибочно находили) среди редких земель¹⁾. Теория Бора, наоборот, привела к заключению, что элемент 72 должен быть гомологом не редких земель, а металла циркония. Так как сходные элементы часто встречаются совместно, поиски были направлены в сторону циркониевых минералов и привели в 1923 году к открытию нового элемента с предсказанным рентгеновским спектром, получившего название гафний (Hf).

После этого в периодической системе оставались незаполненными следующие места: в группе элементов редких земель — 61-е; в седьмой группе 43-е и 75, где должны находиться гомологи марганца; 85-е, расположенное под иодом, где можно ожидать самый слабый галоид, и в первой группе 87-е, находящееся под цезием, где можно ожидать самый сильный щелочной металл. Последние два элемента помещаются в последних рядах периодической системы, а потому весьма вероятно, что они радиоактивны. Возможно, что скорость радиоактивного распада у них очень велика, „продолжительность жизни“ очень мала и что именно поэтому их до сих пор не удалось обнаружить.

Элементы 43-й, 75-й и 61-й не должны быть радиоактивны. Они уже давно привлекают внимание исследователей. К сожалению, многие работы, направленные к их отысканию, остались неопубликованными, так как не привели к желаемому результату. Миолати (Miolati)²⁾ советовал искать 43-й, гомолог марганца, в рудах железа, часто сопутствующего марганцу. Бозанке и Килей (Bosanquer and Kelsey)³⁾ искали его в марганцовых рудах и минералах, применяя чувствительный метод рентгеновской спектроскопии, но безуспешно.

Прандтль и Гримм (Prandtl und Grimm)⁴⁾ произвели очень тщательное химическое и спектрографическое исследование металлов редких земель в поисках элемента 61-го, но не обнаружили даже и следов этого вещества. Неудачный исход их попыток побудил авторов⁵⁾ предположить, что элемент 61-й вообще не существует и что его отсутствие связано с отсутствием элементов 43-го и 75-го. Действительно, если элементы редких земель написать в последовательном порядке, а не помещать их в одну третью группу, как это обычно делают для выражения крайне близкого сходства между ними в химическом отношении, то элемент 61-й окажется в VII группе под 43-м и над 75-м, т. е. формально как бы гомологом марганца. Авторы высказали

¹⁾ Об открытии элемента 72 и вызванном им споре о приоритете см. статью Ф. Панета „Успехи Физических Наук“, т. 4, 80 (1924).

²⁾ Abegg's Handbuch der anorg. Chem. IV, 2, 629.

³⁾ Phil. Mag. [6] 48, 145 (1924).

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 136, 283 (1924).

⁵⁾ Ср. также Loring. Chem. News 225, 309, 386 (1922).

гипотезу, что вообще гомологи марганца (43, 61, 75 и 93, который должен был бы стоять за ураном) неспособны к существованию.

Однако это предположение теперь опровергнуто работами Ноддака, Такке и Берга (Walter Noddack und Ida Tacke, Otto Berg und Ida Tacke)¹⁾, которым удалось открыть сразу два новых элемента: 43-й и 75-й.

По своему положению в периодической системе они оба являются гомологами марганца. По предложению Менделеева, они носили до их фактического открытия названия экамарганец и двимарганец.

Успех последней попытки обнаружить присутствие этих веществ в земной коре в значительной степени объясняется тем, что, как и в случае гафния, были правильно выбраны те горные породы, среди которых их нужно было искать. Ноддак и Такке высказывают по этому поводу следующие соображения:

Металлы последних рядов периодической системы, начиная скандием и кончая ураном (за исключением щелочных и щелочноземельных), группируются в природе в две важнейшие группы. Одна из них встречается обычно в виде примесей к платиновой руде, состоящей преимущественно из платины и железа; это — Cr, Mn, Co, Ni; Ru, Rh, Pd, Os, Ir; Cu, Ag, Au, образующие как бы замкнутый островок в системе (см. таблицу I):

ТАБЛИЦА I.

Платиновая руда.												
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Y	Zr	Nb	Mo	43	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
La.....	Hf	Ta	W	75	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
	Th		V									

Колумбиты и танталиты.

Другая встречается в минералах — колумбите, танталите и им подобных, состоящих главным образом из окислов Fe, Nb, Ta и заключающих в виде примесей несколько процентов Ti, V, Cr, Mn, Zn, As, Y, Zr, Sn, W, Pb, U, а также очень малые количества (0,001 — 0,1%) Se, Ga, Ge, Mo, Cd, In, Sb, La (и др. редких земель), Hf, Bi, Th. Как видно из таблицы, группа элементов, встречающихся в колумбитовых минералах, занимает в периодической системе две области, разделенные группой элементов платиновой руды. Cr, Mn и Fe встречаются и в этой руде и в колумбитовых минералах, т.е. на этих элементах границы обеих групп как бы перекрываются. Проходят ли эти границы ниже марганца так, как указано в таблице, или также перекрываются, было неизвестно до работ Ноддака, Такке и Берга, выяснивших, что они действительно перекрываются, т.е. элементы 43-й и 75-й встречаются в горных породах обеих групп.

Положение этих элементов в системе давало возможность предсказать с некоторой вероятностью не только, где они должны встречаться, но и в каком количестве.

Из табл. II видно, что в соседних с группой марганца вертикальных группах гомологи встречаются в земной коре приблизительно в одинаковом количестве. Следовательно, экамарганец и двимарганец также должны быть распространены приблизительно одинаково. Далее, в этой части периодической системы элементы с нечетными номерами распространены приблизительно в 10 — 20 раз меньше, чем следующие за ними четные элементы²⁾. Следовательно, 43-й должен быть приблизительно

¹⁾ Die Naturwissenschaften, 13, 567, 571 (1925).

²⁾ См. напр., Harkins Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 856 (1917).

во столько раз реже рутения, а 75-й — осмия, во сколько раз Mn реже Fe. Это дает возможность оценить распространение 43-го и 75-го соответственно в 10^{-13} и 10^{-13} долю всего вещества земной коры (по весу).

ТАБЛИЦА II.

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-6}$
Zr	Nb	Mo	43	Ru	Rh
$6 \cdot 10^{-5}$	10^{-7}	10^{-7}	$\approx 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-12}$	10^{-11}
Hf	Ta	W	75	Os	Ir
$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$\approx 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$

Таким образом новые элементы являются гораздо более редкими веществами, чем недавно открытый гафний.

Интерполяцией можно получить представление о некоторых физических и химических свойствах новых элементов. Их атомные веса должны быть равны 98,0—99,5 и 187—188, плотности—11,5 и 21, точки плавления—около 2300° и 3300° абс. Окислы типа XO , X_2O_3 и XO_2 должны быть темными, нерастворимыми в кислотах веществами, окислы типа X_2O_7 —светлыми, плавящимися при 350° — 500° и легко сублимирующимися при несколько более высокой температуре. Азотнокислая закись ртути $HgNO_3$, дающая осадки с растворами солей всех соседних элементов, должна также давать осадки с солями 43-го и 75-го. Наконец можно предположить, что эти элементы совсем не будут образовывать сульфидов, способных к существованию в водном растворе или лишь весьма непрочные. Это заключение выводится на том основании, что в соседних группах элементы тех же горизонтальных рядов, что и 43-й и 75-й проявляют некоторое сходство в химических свойствах с элементами предыдущего ряда, стоящими на одну группу влево. Так, Nb и Ta сходны в некоторых отношениях с Ti; Mo и W—с V; Ru и Os—с Mn. Можно поэтому считать, что 43-й и 75-й будут сходны с Cr, который, как известно, прочного сульфида в воде не образует.

Все предсказанные здесь свойства пока еще не проверены на опыте в виду крайне малых количеств новых элементов, к тому же пока еще не выделенных в индивидуальном состоянии.

Не останавливаясь подробно на способах „обогащения“ новыми элементами заключающих их минералов, скажем только, что один из них состоял в том, что 80 грамм платиновой руды были растворены в царской водке, раствор выпарен досуха и остаток попеременно прокаливался в токе водорода и кислорода. При этом OsO_4 и RuO_4 дистиллировались, на стенках кварцевой трубки скопился черный RuO_2 и белый As_2O_3 , а также очень небольшое количество белого налета, состоявшего из микроскопически-малых иголок. По всем признакам он совпадал с ожидаемым окислом элемента 75. При пропускании сероводорода он темнел, очевидно давая сульфид, при пропускании кислорода снова становился белым, в воде растворялся, давая кислую реакцию, с H_2S и $(NH_4)_2S$ осадка не давал. При дальнейшей обработке небольшое количество полученного вещества было утеряно, а так как платиновой руды у авторов больше не было, они обратились к колумбиту.

Около килограмма измельченного минерала было сплавлено с едким натром и селитрой и извлечено водой. При этом всё Fe, а также Nb и Ta в виде Na-солей остались в нерастворенной части. Многократным пропусканием тока сероводорода через раствор, к которому прибавлялась то щелочь, то кислота, были осаждены все тяжелые металлы. К фильтрату была прибавлена соляная кислота, и раствор выпарен до объема в 50 см³. Этим новые элементы были переведены в хлориды, а затем осаждены азотнокислой закисью ртути вместе с Nb, Ta, As, Mo, W, Zn, Sn. Осадок

был восстановлен током водорода, снова сплавлен и осажден как раньше. При этом снова выделялась в осадок часть указанных элементов, а содержание 43-го и 75-го повысилось соответственно до 0,5% и 5%. Этот препарат, а также и другие, полученные обогащением минералов сперрилита, фергусонита, гадолинита, танталита и вольфрамиты были подвергнуты рентгеновскому спектрографированию в физической лаборатории заводов Сименс и Гальске.

Препараты восстанавливались током водорода до металлов для того, чтобы с горячего антикатада не сублимировались летучие окислы. Для получения ясных линий достаточно было 1 мг вещества, заключавшего 0,1% искомого элемента. Вещество помещалось на медный антикатад металлической рентгеновской трубки с алюминиевым окошечком и накаливаемым катодом. Спектрограф был Брагговский с вращающимся кристаллом каменной соли. Он позволял получать спектры элементов, начиная с Ti (22-й). Для того, чтобы вещество не находилось слишком долго на антикатаде, в спектрограф помещались сразу два кристалла каменной соли под различными углами, дававшие одновременно две различные спектральные области. Результаты приведены в следующей таблице III.

ТАБЛИЦА III.

Длины волн наблюд. в Å . . .	0,672	0,675	0,601	1,4299	1,4407	1,235	1,2048	1,216 ?
Длины волн вычислен. . . .	0,6734	0,6779	0,6000	1,4306	1,4406	1,2355	1,2041	1,2169
Обозначение линий по Зиг-бану (Siegbahn)	43K _γ	43K _{α₂}	43K _{β₁}	75L _{γ₁}	75L _{α₂}	75L _{β₁}	75L _{β₂}	75L _{β₃}
Интенсивность				10	11	9	2	1

Линии, приписываемые элементам 43-му и 75-му, не могут быть истолкованы как линии высших порядков других элементов, напр., K_{α₂} неодима, так как соответствующие линии первого порядка в спектрограмме отсутствуют. Линия 75L_{β₁} совпадает с линией L_{β₃} вольфрама (из катода), но большая интенсивность последней (около 9 в условных единицах) показывает, что здесь в действительности не одна линия, а две.

Таким образом присутствие элемента 43-го в минералах—колумбите, сперрилите и гадолините было доказано на основании совпадения трех спектральных линий, а элемента 75-го в колумбите (следы его найдены также в танталите и вольфрамите)—на основании присутствия 4—5 линий, при чем интенсивность их убывает именно в том порядке, какого следовало ожидать.

Исследование других физических и химических свойств новых элементов отложено до тех пор, когда они будут получены в более значительных количествах, но в настоящее время спектральные данные не позволяют сомневаться в том, что мы имеем дело именно с элементами 43-м и 75-м периодической системы.

Ноддак, Такке и Берг предложили для них названия: мазурий (Ma) для 43-го и рений (Re) и для 75-го, по названиям отторгнутых от Германии провинций Восточной Пруссии и Рейнской области.