

АКАДЕМИЯ НАУК
СССР

НАУЧНО-
ПОПУЛЯРНАЯ
СЕРИЯ

НОВАЯ ХИМИЯ

АКАДЕМИЯ НАУК

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНА

НОВАЯ ХИМИЯ

Перевод с английского

Б. М. БЕРКЕНГЕЙМА

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1960

Ответственный редактор
член-корр. АН СССР И. В. ПЕТРЯНОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Перед вами, читатель, бесспорно, очень интересная книжка. Несколько видных американских ученых написали, каждый по одной главе, о новом в химии. Каждый из них писал только о том, над чем он сам работает и что лучше всего знает.

Умелый и удачный подбор материала и хорошо продуманный четкий план объединяют главы этой книги, несмотря на неизбежную неоднородность по стилю и содержанию и несмотря на научную неравноценность отдельных глав, из которых она состоит.

Некоторые из них — это просто обзоры той области, в которой работают их авторы, другие же — увлекательный рассказ о последних достижениях науки, о ее неограниченных возможностях. Это своеобразные химические новеллы, посвященные новому в химии.

Взгляните на оглавление: «Новые реакции, новые методы, новые элементы, новые соединения»... Главное достоинство книги заключается в том, что она доносит до читателя чудесную романтику научного поиска и взволнованность исследователя, стоящего перед разгадкой новой тайны природы.

Особенно удачны главы, написанные при участии Сиборга — крупного исследователя в области синтеза трансурановых элементов. Страницы, где изложены подробности открытия 101-го элемента — менделеевия, увлекательнее любого приключенческого рассказа.

В этой книге немало нового, что пока у нас было доступно только специалистам и еще не нашло себе места в популярной литературе. Несомненно будут прочитаны с

большим интересом главы, посвященные химии фтора, кремнийорганическим соединениям, свободным радикалам, химии высоких температур, внутрикомплексным соединениям — «кleshневидным» молекулам и др.

С интересом читатель познакомится и с разделом об исследованиях в области коррозии металлов. В нем рассказывается о применении искусственного, еще несколько лет тому назад не существовавшего на земле, элемента технеция для решения очень важной практической задачи — предохранения железа от коррозии.

Конечно, эта книжка ни в какой мере не претендует на полный обзор достижений современной химии. Совсем нет. Ее содержание в значительной степени определилось научными интересами авторов, участвовавших в составлении этой книги. Но это не умаляет ее достоинств.

Книга неравноценна во всех своих частях. Например, глава о редких землях довольно скучна, в ней, пожалуй, мало нового; автор по существу ограничивается рассказом о строении электронных оболочек редкоземельных элементов и перечислением их. В этой главе научная перспектива отсутствует.

Перегружена рекламными подробностями глава о каучуке. В ней явно переоцениваются заслуги американских фирм в области создания промышленных методов получения искусственного каучука и забыта самая увлекательная страница с именами Лебедева и Эдисона.

С историей науки эта книга иногда не совсем в ладу. Промышленный синтез каучука был создан впервые в СССР, хроматография — в России, теория цепных реакций также в России академиком Н. Н. Семеновым; подобных примеров игнорирования и замалчивания достижений ученых других стран можно привести немало.

Но, несмотря на эти, хотя и досадные, недостатки книги, она все же представляет интерес, и наши читатели узнают из нее много нового о последних достижениях одной из самых прекрасных наук нашего времени — химии.

член-корр. АН СССР Петрянов

ВВЕДЕНИЕ

Химия, как и каждая отрасль науки, развивается так быстро и в столь разнообразных направлениях, что даже химики-специалисты могут находиться в курсе ее развития только в той области, в которой они сами работают. В некоторых областях химия приобрела почти столь же философский и математический характер, как и теоретическая физика, методы и достижения которой сейчас широко используются в химии. В других областях она сохраняет тот интуитивный, эмпирический и несколько романтический характер, который она унаследовала еще от алхимиков.

Разумеется, одна книга (и в еще меньшей степени настоящий небольшой сборник) не может дать полного представления об этой обширной, разнообразной науке. Все, что представлено в этой книге, может служить лишь примерами. Вместо того чтобы излагать химию в общих чертах, настоящий сборник статей ставит себе задачу передать красоту современной химической науки на примерах некоторых ее современных достижений.

Первоначально отдельные главы этой книги печатались в журнале «Scientific American» в виде отдельных статей. В книге увлекательно рассказывается о ряде таких достижений в области химической науки, которые химическая общественность считает едва ли не самыми значительными за послевоенные годы. Читатель познакомится со многими мыслями и чаяниями современных химиков и с характером тех проблем, которые их занимают.

В этом сборнике успехи биохимии не представлены, так как они вошли в другой сборник той же серии, выпущенный в свет ранее под названием «Физика и химия жизни». Содержанием настоящего сборника являются главным образом некоторые важные химические исследования и промышленное использование полученных результатов.

Достижения техники и углубленное понимание протекающих процессов дают возможность химику исследовать вещество в совершенно новых условиях. Эти исследования много обещают и имеют большой практический интерес. Однако еще более важно то, что они проливают новый свет на повседневный мир, в котором мы живем.

В главе «Химия „горячих“ атомов», написанной Либби, рассматривается поведение молекул, в которых один из

обыкновенных атомов замещен радиоактивным атомом. Такая «меченая» частица, содержащая значительный запас энергии, обуславливает напряжение молекулярных связей до пределов и даже выше этих пределов. Поэтому она вызывает ряд необычных реакций, которые могут оказать нам помощь в уяснении основных особенностей структуры вещества.

Одним из краеугольных камней современной химии является учение о скорости реакций. Сложные реакции, которые раньше рассматривали как протекающие действительно мгновенно, в настоящее время можно разделить на ряд отдельных стадий. Лессинг в главе «Химия высоких скоростей» дает увлекательный очерк об овладении новыми быстрыми реакциями, например, теми, которые протекают внутри пламени.

В настоящее время стало возможным улавливать в различных точках струю горящего газа и выделять ценные химические вещества, которые представляют собой промежуточные продукты горения.

В области молекул значительная скорость связана с высокой температурой и наоборот. С увеличением возможности управлять течением быстрых реакций химии проникают в области все более и более высоких температур для изучения поведения вещества при этих условиях, и для того чтобы решить, не могут ли эти условия быть использованы для овладения новыми интересными путями воздействия на вещество. При очень высоких температурах, как отмечает Фаррингтон Даниелс, «обыкновенные вехи исчезают... Химическая среда состоит главным образом из простых газовых молекул, образованных не более чем двумя и тремя атомами». В этом своеобразном мире те реакции, которые раньше приходилось считать «невозможными», могут легко протекать до конца. Методы использования этих новых возможностей находятся в настоящее время в процессе развития.

Даже взрывы в настоящее время уже усмирены. Хорошо известная «цепная реакция» является причиной как химических, так и ядерных взрывов. Эти процессы могут протекать лишь в тех случаях, когда каждая единица, участвующая в реакции, порождает более чем одну дополнительную реакционную единицу. В химических взрывах такими единицами являются «свободные радикалы».

Прежде предполагалось, что эти радикалы существуют слишком короткое время, чтобы их можно было обнаружить, не говоря уже о том, чтобы возможно было ими управлять.

В настоящее время, как описывает Бартлетт, существуют методы управления кратковременно существующими радикалами, а также методы замедления и управления теми реакциями, в которых участвуют такие радикалы.

Современная промышленность пластмасс и синтетического каучука в значительной степени зависит от умения управлять течением реакций, протекающих с участием свободных радикалов.

И другие достижения в области техники эксперимента оказались не менее продуктивными. В настоящее время существуют приборы для взвешивания, измерения и выполнения других аналитических приемов, которые дают возможность манипулировать с таким малым количеством вещества, которое буквально невозможно увидеть. Ультрамикрoхимик Каннингем рассказывает нам о том, что работа с миллионной долей грамма стала столь же легко осуществима и достигает такой же точности, как и обычная работа в лаборатории, где мы имеем дело с граммowymi количествами вещества. В дни лихорадочной работы над «Манхэттенским проектом»¹ химики получили возможность определить свойства новооткрытого элемента плутония, имея в своем распоряжении для экспериментирования не более одной тысячной доли грамма. Это дало возможность инженерам разработать производственный технологический процесс выделения плутония, минуя трудоемкие лабораторные и полужаводские испытания.

В главе «Химический анализ в инфракрасной области спектра» Крофорд-младший описывает эффективный метод исследования структуры комплексных молекул. Колебания инфракрасных лучей характеризуются почти той же самой частотой, что и колебания упругих химических связей между атомами в молекуле. Поэтому аналитик может использовать пучок инфракрасных лучей для того, чтобы вызвать осцилляции различных частей и таким образом на основании колебаний, которые при этом

¹ Условное обозначение работ по созданию первой атомной бомбы в США (*Прим. ред*)

образуются, определить структуру вещества. Этот метод нашел применение в самых разнообразных областях, начиная от исследований раковых заболеваний и до производства недетонирующего горючего.

Тончайшая чувствительность приборов, которая в настоящее время позволяет химику взвешивать миллионную часть грамма материала и обнаруживать присутствие отдельной химической связи в молекуле, содержащей сотни связей, присуща и применяемым в химических исследованиях реагентам.

Внутрикомплексные соединения или «клешневидные реагенты» представляют собой, как утверждает Уолтон, соединения, которые могут быть применены подобно щипцам для отделения специфического вида атомов или ионов из сложной смеси. При этом «захватывание» намеченного иона происходит совершенно так же, как краб схватывает своими клешнями кусочки пищи. Эти химические клешневидные (chelation) реагенты (по-гречески слово «хеле» обозначает «клешни») могут быть применены как для технических целей (например, для удаления ржавчины со стальных водопроводных труб и баков в прачечных), так и в исключительно тонких аналитических реакциях, в которых они способны обнаруживать присутствие даже одной десятимиллионной доли грамма растворенного металла.

Другим весьма эффективным методом, получившим за последнее время распространение среди химиков в их многолетних стремлениях разделить сложные смеси, является процесс ионообмена.

Этот метод использует небольшие различия, наблюдаемые в способности различных ионов присоединяться к некоторым смолоподобным твердым веществам — ионообменникам. За последние пять лет процесс ионообмена стал одним из самых главных способов разделения веществ как в лаборатории, так и в промышленности.

С помощью этих эффективных методов химии получили возможность проникать в еще поистине не затронутые области исследования. Они научились в настоящее время иметь дело с элементами, которые несколько лет тому назад еще буквально не существовали.

Элементы, названные когда-то «редкоземельными», теперь уже не могут считаться оправдывающими такое

название. Эти металлы, занимающие в периодической системе места, начиная от лантана до лютеция, принадлежат к числу элементов уже не редких, но, наоборот, сравнительно часто встречающихся в земной коре.

Однако они обнаруживают столь значительное сходство свойств, что их никогда не удавалось выделить в более или менее чистом виде и в достаточном количестве для их полезного применения. Это удастся осуществить только теперь, после развития метода их разделения при помощи ионообменников.

В настоящее время, когда редкоземельные элементы образуются также в качестве побочных продуктов при расщеплении атомных ядер, они сделались важными материалами во многих фундаментальных исследованиях и составляют основу новой зарождающейся промышленности.

Знакомясь с синтетическими элементами, описанными Сиборгом и его сотрудниками, мы проникаем в царство совершенно новых достижений науки. Будучи изготовлены путем бомбардировки природных элементов в циклотроне, эти действительно новые атомы также поддаются отделению от атомов других элементов при помощи ионообмена. Все пробелы, существовавшие в периодической таблице, в настоящее время заполнены, и список известных нам элементов расширен за пределы естественного ряда, заканчивавшегося ранее элементом 92 (ураном), вплоть до элемента 101, получившего название менделеев¹. Количество элемента, которое может быть получено, уменьшается для каждого последующего трансуранового элемента. Менделеев¹ был идентифицирован в препарате, содержавшем только два атома. Некоторые из более легких синтетических элементов не являются больше редкостью. Например, технеций в настоящее время используется в качестве лабораторного реактива для изучения механизма коррозии.

Новые элементы — новые атомы — действительно имеют громадное значение, поскольку они приводят к более глубокому пониманию основ строения материального мира. Однако химики разрабатывают также и новые

¹ В настоящее время уже ведутся работы по получению 102-го элемента (*Прим. ред.*).

соединения, новые комбинации обыкновенных атомов. Эти новые соединения имеют главным образом практический интерес. Одной из таких групп новых материалов являются силиконы, описанные Роховым. Силиконы представляют собой большие молекулы или полимеры, в которых органические части комбинируются с неорганическим веществом — кремнием. Это сочетание обуславливает возникновение целого ряда полезных свойств, которые нашли применение в столь различных продуктах, как жароустойчивая синтетическая резина, водонепроницаемая бумага, а также устойчивые по отношению к температурам смазочные масла. Другие сочетания органических и неорганических соединений, которым предстоит приобрести большое практическое значение, описаны Симонсом в главе «Фтороуглероды». В этих соединениях водородные атомы, которые обычно окружают углеродный «скелет» органических соединений, замещены на фтор. В результате этого образуются материалы, обнаруживающие многие ценные свойства углеводородов, однако отличающиеся от них своей устойчивостью. Фтороводороды, как утверждает Симонс, не горят, не разлагаются и не размягчаются... Они являются идеальным конструктивным материалом.

Почему составленная Фишером глава о каучуке, отнесена к «новым» соединениям? Слово «каучук» может быть ныне применено ко многим новым материалам, создаваемым в химической лаборатории, равно как и к давно известному продукту, извлекаемому из каучукового дерева. Но и природный каучук в настоящее время химии научились синтезировать.

В главе о каучуке описываются различные виды известных в настоящее время каучуков, и то многообразие свойств, которыми они обладают.

Может показаться странным, что эта книга заканчивается главой, в которой описаны «моющие вещества». Однако это обстоятельство очень ярко символизирует зависимость нашей жизни от химической промышленности.

Действительно, синтетические моющие вещества, описанные Кушнером и Гоффманом, нашли различные применения, которые распространяются далеко за пределы кухонной раковины и прачечного дела.

Часть первая

Н О В Ы Е Р Е А К Ц И И

Виллард Ф. Либби

ХИМИЯ «ГОРЯЧИХ» АТОМОВ

Одно из первых понятий, которое усваивает студент, начинающий изучение химии, состоит в том, что химические свойства атома зависят только от электронов, вращающихся вокруг ядра, и никоим образом не от самого ядра. Действительное, классическое определение изотопов гласит, что все изотопы данного элемента с точки зрения химической активности совершенно идентичны, несмотря на то, что их ядра различны. Как во всех обобщениях, так и в данном случае, это утверждение не совсем верно. Истина заключается в том, что химические свойства атома могут также в значительной степени испытывать влияние превращений, происходящих в ядре, если это ядро отличается радиоактивностью. Своеобразное химическое действие, производимое радиоактивными атомами, положило начало новой увлекательной отрасли исследований, называемой химией «горячих» атомов.

Необычные химические реакции, осуществляемые горячими атомами, были отмечены вскоре после открытия радиоактивности. Но серьезное изучение химии горячих атомов началось только в 1934 г., когда Сцилард и Чалмерс в Англии открыли метод, который был назван по их именам методом Сциларда — Чалмерса. Этот метод позволял применять такие реакции для получения концентрированных препаратов некоторых радиоактивных соединений, необходимых для исследовательских целей. Однако лишь в конце второй мировой войны, когда химики начали работать с большими количествами радиоактивных

материалов, эта тема начала приобретать широкий интерес. Со времени войны отчеты об исследованиях в этой таинственной области стали поступать из лабораторий всех передовых в научном отношении стран мира.

Однако реакции в этой области, подвергшиеся действительно серьезному изучению, столь немногочисленны, а наблюдаемые явления столь необычны, что, может быть, лучшим подходом к этому вопросу будет подробное рассмотрение какой-нибудь одной типичной реакции этого вида. Эта глава будет в основном посвящена описанию результатов одного типа ядерных превращений, хорошо иллюстрирующих своеобразный характер явлений, которые при этом наблюдаются.

В качестве примера мы рассмотрим поведение радиоактивного йода в соединении йодистого этила $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$. Начнем с обычного жидкого состояния этого соединения и превратим некоторые из атомов йода, заключающихся в нем, в радиоактивную разновидность тех же атомов йода путем облучения их нейтронами, полученными в реакторе, в котором протекает цепная реакция, или в циклотроне. Нейтроны сами по себе не проявляют никаких химических свойств, ибо они образованы из чистого ядерного вещества, не связанного с внешними электронами, обуславливающими, как известно, химические свойства атомов. Вследствие отсутствия у них внешних электронов и вследствие того, что они сами по себе электронейтральны, их способность проникать через разные тела изумительна. Они с легкостью проникают через несколько дюймов твердого материала до тех пор, пока им, наконец, не удастся по пути вступить во взаимодействие с некоторыми из мельчайших атомных ядер. (В среднем площадь сечения ядра равна не более чем одной стомиллионной доле того атома, для которого это ядро является центром.) Однако такое взаимодействие может и не произойти, если нейтроны движутся с очень большой скоростью, приобретенной ими при их первоначальном возникновении в реакторе или в циклотроне. Когда движение нейтронов, находящихся между окружающими их атомами, замедляется до так называемой термической скорости (приблизительно до скорости ружейной пули), с которой все атомы и молекулы движутся при комнатной температуре, они легко захватываются нормальными атомами.

Предположим, что мы подвергаем действию источника нейтронов стеклянную колбу с жидким йодистым этилом. Нейтроны проникнут через стекло, и некоторая часть их будет захвачена атомами йода. Когда ядро нормального йода (ат. вес 127) захватит один нейтрон, оно превратится в радиоактивный изотоп йода (ат. вес 128). Этот новый вид атома йода чрезвычайно неустойчив и в течение менее чем одной триллионной доли секунды он испускает γ -излучение с огромной энергией, измеряемой несколькими миллионами электроновольт (эв).

Чтобы понять, каково количество выделяющейся при этом энергии, вспомним, что теплота химической реакции горения атома углерода соответствует только 4 эв. Отдав столь огромное количество энергии, изотоп йода-128 переходит в более низкое энергетическое состояние. Он еще остается неустойчивым, атом еще продолжает свой распад, и постепенно с периодом полураспада в 25 мин. атом йода-128 превращается в атом изотопа ксенона-128, испуская при этом β -частицу. Эта реакция в данном случае уже не представляет для нас интереса. Отметим только, что именно благодаря радиации, которую атом испускает на этой стадии, мы имеем возможность открыть и измерить образование атомов йода-128.

Реакция, которая нас интересует, заключается в захвате нейтрона йодом и в немедленном испускании йодом γ -излучения высокой энергии. Испускание этой энергии сообщает атому йода-128 в молекуле йодистого этила значительную «энергию отдачи», подобно тому, как вылет пули из ружья вызывает «отдачу» приклада ружья. Энергия отдачи в атоме, согласно вычислению, доходит до 200 эв.

Однако химическая энергия связи, с которой атом йода связан в молекуле йодистого этила, равна 3 или 4 эв. Энергия «отдачи» настолько больше силы химической связи, что каждый атом йода-128 выбрасывается из своей молекулы со значительной силой.

Химия горячих атомов рассматривает особые химические реакции, в которые вступают при вылете из молекул атомы йода, отличающиеся значительной скоростью. Ввиду того, что атомы йода-128 радиоактивны, нам сравнительно легко проследить их последующее поведение.

Для того чтобы проследить, что может случиться с выброшенными из молекулы атомами йода, перемешаем подвергнутый облучению йодистый этил с водным раствором сульфита. Йодистый этил в воде нерастворим. Однако некоторое количество свободного йода, выброшенного из молекул йодистого этила, может взаимодействовать с сульфитом, и благодаря этому атомы йода перейдут в водный раствор в виде ионов йодида. Если налить обе жидкости в склянку, смесь разделяется на два слоя. При взбалтывании свободные атомы йода в слое йодистого этила будут иметь возможность соприкасаться с сульфитом, после чего обеим жидкостям дают вновь расслоиться. Теперь радиоактивный йод может быть обнаружен в водном слое. После окончательного завершения опыта окажется, что 60% радио-йода действительно окажется извлеченными водным слоем. Однако

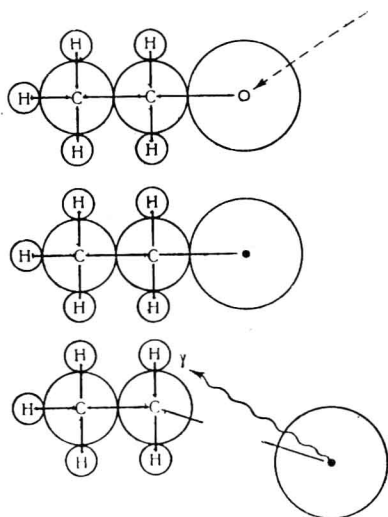


Рис. 1. Молекулы йодистого этила состоят из пяти атомов водорода, двух атомов углерода и одного атома йода. Когда нейтрон проникает в ядро атома йода (верхняя часть рисунка), ядро становится радиоактивным (середина рисунка). Затем оно распадается, испуская γ -излучение, и атом йода испытывает такую сильную «отдачу», что его связь с молекулой оказывается порванной (нижняя часть рисунка).

остальные 40% еще смогут быть обнаружены в слое йодистого этила как его составная часть.

Что произошло с этими 40%? Возможно ли, что несмотря на большую энергию отдачи, они вовсе не были выброшены из молекул йодистого этила? Этот вопрос может быть решен, если мы изменим условия опыта. Если вместо того, чтобы облучать жидкий йодистый этил, мы

подвергнем его испарению и будем облучать нейтронами его пары, а затем эти пары сконденсируем и смешаем конденсат с раствором сульфита, то окажется, что на этот раз уже почти весь радиоактивный йод перешел в водный слой. Это почти окончательно доказывает, что все горячие атомы должны были быть уже в первом случае выброшены из йодистого этила.

Однако в таком случае, каким же образом 40% радиоактивных атомов в первом варианте опыта вернулись обратно в йодистый этил? Известно, что молекулы обыкновенного йода, двигаясь с термическими скоростями, не взаимодействуют с йодистым этилом. Остается заключить, что в жидком йодистом этиле горячие атомы йода с их высокой энергией отдачи могут каким-то образом пробить себе дорогу во внутренние области молекул йодистого этила и вызвать течение реакций, которые при обычных условиях протекать не могут.

Какие виды молекул могут быть созданы горячими атомами¹ в результате таких реакций? Для этого существуют три возможности: 1) энергетический йод мог выбить один из водородных атомов в молекуле $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{J}$ и образовать либо $\text{CH}_2\text{J}^*\text{CH}_2\text{J}$, либо $\text{CH}_3\text{CHJ}\text{J}^*$; 2) он мог разорвать связь между обоими углеродными атомами, расколов молекулу надвое с образованием либо CH_3J^* , либо $\text{CH}_2\text{J}\text{J}^*$; наконец, 3) он мог просто выбить нормальный атом йода и заместить его с образованием $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{J}^*$.

Чтобы определить, какие из этих соединений действительно образуются, к облученной жидкости добавляют необлученные пробы всех возможных соединений и извлекают их путем фракционированной перегонки. Каждая фракция унесет с собой то же самое соединение, которое могло образоваться при действии горячего атома в первоначальной жидкости, и количество образованного описанным выше методом соединения может быть точно определено путем измерений в счетчике Гейгера. Фактические измерения, сделанные этим методом, показали, что большая часть радиоактивного йода обнаруживается в виде $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{J}^*$.

Другими словами, реакция представляет собой простую замену нерадиоактивного йода в молекуле йодистого

¹ Радиоактивные атомы обозначены звездочками.

этила на горячий атом йода. Из 40% горячих атомов, возвращающихся обратно в молекулу йодистого этила, семь замещают атом йода, а восьмой атом, в большинстве случаев, выбивает водородный атом и образует соединение $C_2H_4JJ^*$.

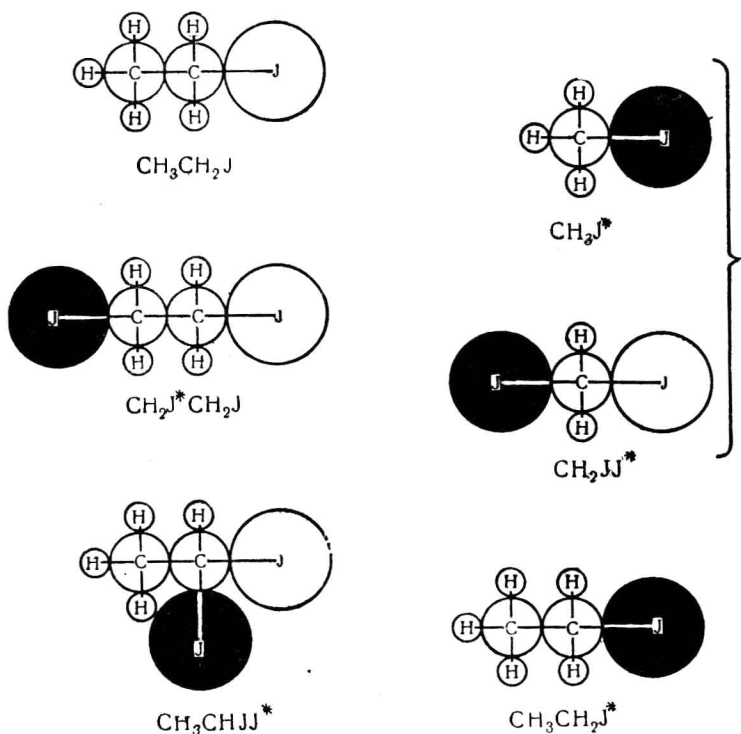


Рис. 2. Могут образоваться пять комбинаций, когда проявляющий отдачу радиоактивный атом йода взаимодействует с молекулой йодистого этила (верхняя формула слева). Радиоактивные атомы обозначены черными кругами.

Почему же горячий атом йода предпочтительно замещает атом йода, а не атом водорода? Это легко объяснить при помощи простой теории столкновений. Тем атомом в молекуле йодистого этила, который по своей массе наиболее сходен с массой атакующего атома йода, является, ко-