Реферат на тему :

“Характеристика Цезия,

как металла”

Ученика 10б класса Парамонова Егора

**ЦЕЗИЙ** (Cesium) Cs, химический элемент 1-й (Ia) группы Периодической системы. Щелочной элемент. Атомный номер 55, относительная атомная масса 132,9054.

В природном цезии не удалось обнаружить какие-либо иные изотопы, кроме стабильного 133Cs. Известно 33 радиоактивных изотопа цезия с массовыми числами от 114 до 148. В большинстве случаев они недолговечны: периоды полураспада измеряются секундами и минутами, реже – несколькими часами или днями. Однако три из них распадаются не так быстро – это 134Cs, 137Cs и 135Cs с периодами полураспада 2 года, 30 лет и 3·106 лет. Все три изотопа образуются при распаде урана, тория и плутония в атомных реакторах или в ходе испытаний ядерного оружия.

Степень окисления +1.

В 1846 в пегматитах о.Эльба в Тирренском море был открыт силикат цезия – поллуцит. При изучении этого минерала неизвестный в то время цезий был принят за калий. Содержания калия вычислялось по массе соединения платины, с помощью которого элемент переводили в нерастворимое состояние. Так как калий легче цезия, то подсчет результатов химического анализа показывал нехватку около 7%. Эта загадка была разрешена только после открытия спектрального метода анализа немецкими учеными Робертом Бунзеном и Густавом Кирхгоффом в 1859. Бунзен и Кирхгофф открыли цезий в 1861. Первоначально он был найден в минеральных водах целебных источников Шварцвальда. Цезий стал первым из элементов, открытых методом спектроскопии. Его название отражает цвет наиболее ярких линий в спектре (от латинского caesius – небесно-голубой).

Первооткрывателям цезия не удалось выделить этот элемент в свободном состоянии. Металлический цезий был впервые получен только через 20 лет, в 1882, шведским химиком К.Сеттербергом (Setterberg C.) при электролизе расплавленной смеси цианидов цезия и бария, взятых в отношении 4:1. Цианид бария добавлялся для снижения температуры плавления, однако работать с цианидами было трудно ввиду их высокой токсичности, а барий загрязнял конечный продукт, да и выход цезия был весьма мал. Более рациональный способ был найден в 1890 известным русским химиком Н.Н.Бекетовым, предложившим восстанавливать гидроксид цезия металлическим магнием в потоке водорода при повышенной температуре. Водород заполнял прибор и препятствовал окислению цезия, который отгонялся в специальный приемник, однако и в этом случае выход цезия не превышал 50% от теоретического.

**Цезий в природе и его промышленное извлечение.** Содержание цезия в земной коре оценивается в 2,6·10–4%. Он распространен примерно так же, как бром, гафний и уран.

Цезий относится к редким элементам. Он встречается в рассеянном состоянии (порядка тысячных долей процента) во многих горных породах; ничтожные количества этого металла были обнаружены и в морской воде. В большей концентрации (до нескольких десятых процента) он содержится в некоторых калиевых и литиевых минералах, главным образом, в лепидолите. В отличие от рубидия и большинства других редких элементов, цезий образует собственные минералы – поллуцит, авогадрит и родицит.

Родицит крайне редок. Его часто относят к литиевым минералам, так как в его состав (М2O·2Al2O3·3B2O3, где М2O – сумма оксидов щелочных металлов) лития обычно входит больше, чем цезия. Авогадрит (K,Cs)[BF4] тоже редок. Больше всего цезия содержится в поллуците (Cs,Na)[AlSi2O6]·*n*H2O (содержание Cs2O составляет 29,8–36,7% по массе).

Данные по мировым ресурсам цезия очень ограничены. Их оценки основаны на поллуците, добываемом в качестве побочного продукта вместе с другими пегматитовыми минералами.

По добыче поллуцита лидирует Канада. В месторождении Берник-Лейк (юго-восточная Манитоба) сосредоточено 70% мировых запасов цезия (ок. 73 тыс. т). Поллуцит добывают также в Намибии и Зимбабве, ресурсы которых оценивают в 9 тыс. т и 23 тыс. т цезия, соответственно. В России месторождения поллуцита находятся на Кольском п-ове, в Восточных Саянах и Забайкалье. Имеются они также в Казахстане, Монголии и Италии (о. Эльба).

Чтобы вскрыть этот минерал и перевести ценные компоненты, в растворимую форму его обрабатывают при нагревании концентрированными минеральными кислотами. Если поллуцит разлагают соляной кислотой, то из полученного раствора действием SbCl3 осаждают Cs3[Sb2Cl9], который затем обрабатывают горячей водой или раствором аммиака. При разложении поллуцита серной кислотой получают алюмоцезиевые квасцы CsAl(SO4)2·12H2O.

Используют и другой способ: поллуцит спекают со смесью оксида и хлорида кальция, спек выщелачивают в автоклаве горячей водой, раствор выпаривают досуха с серной кислотой, а остаток обрабатывают горячей водой. После отделения сульфата кальция из раствора выделяют соединения цезия.

Современные методы извлечения цезия из поллуцита основаны на предварительном сплавлении концентратов с избытком извести и небольшим количеством плавикового шпата. Если процесс вести при 1200° C, то почти весь цезий возгоняется в виде оксида Cs2O. Этот возгон загрязнен примесью других щелочных металлов, однако он растворим в минеральных кислотах, что упрощает дальнейшие операции. Металлический цезий извлекают, нагревая до 900° С смеси (1:3) измельченный поллуцит с кальцием или алюминием.

Но, в основном, цезий получают как пробочный продукт при производстве лития из лепидолита. Лепидолит предварительно сплавляют (или спекают) при температуре около 1000° С с гипсом или сульфатом калия и карбонатом бария. В этих условиях все щелочные металлы превращаются в легкорастворимые соединения – их можно выщелачивать горячей водой. После выделения лития остается переработать полученные фильтраты, и здесь самая трудная операция – отделение цезия от рубидия и громадного избытка калия.

Для разделения цезия, рубидия и калия и получения чистых соединений цезия применяют методы многократной кристаллизации квасцов и нитратов, осаждения и перекристаллизации Cs3[Sb2Cl9] или Cs2[SnCl6]. Используют также хроматографию и экстракцию. Для получения соединений цезия высокой чистоты применяют полигалогениды.

Бóльшую часть производимого цезия выделяют в ходе получения лития, поэтому когда в 1950-х литий начали использовать в термоядерных устройствах и широко применять в автомобильных смазках, добыча лития, как и цезия возросла и соединения цезия стали доступнее, чем прежде.

Данные по мировому производству и потреблению цезия и его соединений не публикуются с конца 1980-х. Рынок цезия небольшой, и его ежегодное потребление оценивается всего лишь в несколько тысяч килограммов. В результате нет торговли и официальных рыночных цен.

**Характеристика простого вещества, промышленное получение и применение металлического цезия.** Цезий – золотисто-желтый металл, один из трех интенсивно окрашенных металлов (наряду с медью и золотом). После ртути – это самый легкоплавкий металл. Плавится цезий при 28,44° С, кипит при 669,2° С. Его пары окрашены в зеленовато-синий цвет.

Легкоплавкость цезия сочетается с большой легкостью. Несмотря на довольно большую атомную массу элемента, его плотность при 20° С составляет всего 1,904 г/см3. Цезий много легче своих соседей по Периодической таблице. Лантан, например, имеющий почти такую же атомную массу, по плотности превосходит цезий в три с лишним раза. Цезий всего вдвое тяжелее натрия, в то время как их атомные массы относятся, как 6:1. По-видимому, причина этого кроется в электронной структуре атомов цезия (один электрон на последнем *s*-подуровне), приводящей к тому, что металлический радиус цезия очень велик (0,266 нм).

У цезия есть еще одно весьма важное свойство, связанное с его электронной структурой, – он теряет свой единственный валентный электрон легче, чем любой другой металл; для этого необходима очень незначительная энергия – всего 3,89 эВ, поэтому, например, получение плазмы из цезия требует гораздо меньших энергетических затрат, чем при использовании любого другого химического элемента.

По чувствительности к свету цезий превосходит все другие металлы. Цезиевый катод испускает поток электронов даже под действием инфракрасных лучей с длиной волны 0,80 мкм. Максимальная электронная эмиссия наступает у цезия при освещении зеленым светом, тогда как у других светочувствительных металлов этот максимум проявляется лишь при воздействии фиолетовых или ультрафиолетовых лучей.

Химически цезий очень активен. На воздухе он мгновенно окисляется с воспламенением, образуя надпероксид CsO2 с примесью пероксида Cs2O2. Цезий способен поглощать малейшие следы кислорода в условиях глубокого вакуума. С водой он реагирует со взрывом с образованием гидроксида CsOH и выделением водорода. Цезий взаимодействует даже со льдом при –116° C. Его хранение требует большой осторожности.

Цезий взаимодействует и с углеродом. Только самая совершенная модификация углерода – алмаз – в состоянии противостоять цезию. Жидкий расплавленный цезий и его пары разрыхляют сажу, древесный уголь и даже графит, внедряясь между атомами углерода и давая довольно прочные соединения золотисто-желтого цвета. При 200–500° С образуется соединение состава C8Cs5, а при более высоких температурах – C24Cs, C36Cs. Они воспламеняются на воздухе, вытесняют водород из воды, а при сильном нагревании разлагаются и отдают весь поглощенный цезий.

Даже при обычной температуре реакции цезия с фтором, хлором и другими галогенами сопровождаются воспламенением, а с серой и фосфором – взрывом. При нагревании цезий соединяется с водородом. С азотом в обычных условиях цезий не взаимодействует. Нитрид Cs3N образуется в реакции с жидким азотом при электрическом разряде между электродами, изготовленными из цезия.

Цезий растворяется в жидком аммиаке, алкиламинах и полиэфирах, образуя синие растворы, обладающие электронной проводимостью. В аммиачном растворе цезий медленно реагирует с аммиаком с выделением водорода и образованием амида CsNH2.

Сплавы и интерметаллические соединения цезия сравнительно легкоплавки. Аурид цезия CsAu, в котором между атомами золота и цезия реализуется частично ионная связь, является полупроводником *n*-типа.

Наилучшее решение задачи получения металлического цезия было найдено в 1911 французским химиком А.Акспилем. По его методу, до сих пор остающемуся наиболее распространенным, хлорид цезия восстанавливают металлическим кальцием в вакууме:

2CsCl + Ca  CaCl2 + 2Cs

при этом реакция идет практически до конца. Процесс ведут при давлении 0,1–10 Па и температуре 700–800° С. Выделяющийся цезий испаряется и отгоняется, а хлористый кальций полностью остается в реакторе, так как в этих условиях летучесть соли ничтожна (температура плавления CaCl2 равна 773° С). В результате повторной дистилляции в вакууме получается абсолютно чистый металлический цезий.

Описаны и многие другие способы получения металлического цезия из его соединений. Металлический кальций можно заменить его карбидом, однако при этом температуру реакции приходится повышать до 800° С, поэтому конечный продукт загрязняется дополнительными примесями. Проводят также электролиз расплава галогенида цезия с использованием жидкого свинцового катода. В результате получают сплав цезия со свинцом, из которого металлический цезий выделяют дистилляцией в вакууме.

Можно разлагать азид цезия или восстанавливать цирконием его дихромат, однако эти реакции иногда сопровождаются взрывом. При замене дихромата цезия хроматом процесс восстановления протекает спокойно, и хотя выход не превышает 50%, отгоняется очень чистый металлический цезий. Этот способ применим для получения небольших количеств металла в специальном вакуумном приборе.

Мировое производство цезия сравнительно невелико.

Металлический цезий – компонент материала катодов для фотоэлементов, фотоэлектронных умножителей, телевизионных передающих электронно-лучевых трубок. Фотоэлементы со сложным серебряно-цезиевым фотокатодом особенно ценны для радиолокации: они чувствительны не только к видимому свету, но и к невидимым инфракрасным лучам и, в отличие, например, от селеновых, работают безинерционно. В телевидении и кино широко распространены сурьмяно-цезиевые фотоэлементы; их чувствительность даже после 250 часов работы падает всего на 5–6%, они надежно работают в интервале температур от –30° С до +90° С. Из них составляют так называемые многокаскадные фотоэлементы; в этом случае под действием электронов, вызванных лучами света в одном из катодов, наступает вторичная эмиссия – электроны испускаются добавочными фотокатодами прибора. В результате общий электрический ток, возникающий в фотоэлементе, многократно усиливается. Усиление тока и повышение чувствительности достигаются также при заполнении цезиевых фотоэлементов инертным газом (аргоном или неоном).

Металлический цезий служит для изготовления специальных выпрямителей, во многих отношениях превосходящих ртутные. Его используют в качестве теплоносителя в ядерных реакторах, компонента смазочных материалов для космической техники, геттера в вакуумных электронных приборах. Металлический цезий проявляет и каталитическую активность в реакциях органических соединений.

Цезий используется в атомных стандартах времени. «Цезиевые часы» необыкновенно точны. Их действие основано на переходах между двумя состоянием атома цезия с параллельной и антипараллельной ориентацией собственных магнитных моментов ядра атома и валентного электрона. Этот переход сопровождается колебаниями со строго постоянными характеристиками (длина волны 3,26 см). В 1967 Международная генеральная конференция по мерам и весам установила: «Секунда – время, равное 9 192 631 770 периодам излучения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния атома цезия-133».

В последнее время большое внимание уделяется цезиевой плазме, всестороннему изучению ее свойств и условий образования, возможно, она станет использоваться в плазменных двигателях будущего. Кроме того, работы по исследованию цезиевой плазмы тесно связаны с проблемой управляемого термоядерного синтеза. Многие считают, что целесообразно создавать цезиевую плазму, используя тепловую энергию атомных реакторов.

Хранят цезий в стеклянных ампулах в атмосфере аргона или стальных герметичных сосудах под слоем обезвоженного вазелинового масла. Утилизируют остатки металла обработкой пентанолом.

**Соединения цезия.** Цезий образует бинарные соединения с большинством неметаллов. Гидриды и дейтериды цезия легко воспламеняются на воздухе, а также в атмосфере фтора и хлора. Неустойчивы, а иногда огнеопасны и взрывчаты соединения цезия с азотом, бором, кремнием и германием. Галогениды и соли большинства кислот более стабильны.

*Соединения с кислородом*. Цезий образует девять соединений с кислородом, имеющих состав от Cs7O до CsO3.

Оксид цезия Cs2O образует коричнево-красные кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Его получают медленным окислением недостаточным (2/3 от стехиометрического) количеством кислорода. Остаток непрореагировавшего цезия отгоняют в вакууме при 180–200° С. Оксид цезия в вакууме при 350–450° С возгоняется, а при 500° С разлагается:

2Cs2O = Cs2O2 + 2Cs

Энергично реагирует с водой, давая гидроксид цезия.

Оксид цезия является компонентом сложных фотокатодов, специальных стекол и катализаторов. Установлено, что при получении синтола (синтетической нефти) из водяного газа и стирола из этилбензола, а также при некоторых других синтезах добавление к катализатору незначительного количества оксида цезия (вместо оксида калия) повышает выход конечного продукта и улучшает условия процесса.

Гигроскопичные бледно-желтые кристаллы пероксида цезия Cs2O2 можно получить окислением цезия (или его раствора в жидком аммиаке) дозированным количеством кислорода. Выше 650° С пероксид цезия разлагается с выделением атомарного кислорода и энергично окисляет никель, серебро, платину и золото. Пероксид цезия растворяется в ледяной воде без разложения, а выше 25° С реагирует с ней:

2Cs2O2 + 2H2O = 4CsOH + O2

В кислотах он растворяется с образованием пероксида водорода.

При сжигании цезия на воздухе или в кислороде образуется золотисто-коричневый надпероксид цезия CsO2. Выше 350° С он диссоциирует с выделением кислорода. Надпероксид цезия – очень сильный окислитель.

Пероксид и надпероксид цезия служат источниками кислорода и используются для его регенерации в космических и подводных кораблях.

Полуторный оксид «Cs2О3» образуется в виде темного парамагнитного порошка при осторожном термическом разложении надпероксида цезия. Его можно также получить окислением металла, растворенного в жидком аммиаке, или контролируемым окислением пероксида. Предполагается, что он является динадпероксидом-пероксидом [(Cs+)4(O22–)(O2–)2].

Оранжево-красный озонид CsО3 можно получить при действии озона на безводный порошок гидроксида или пероксида цезия при низкой температуре. При стоянии озонид медленно разлагается на кислород и надпероксид, а при гидролизе он сразу превращается в гидроксид.

Цезий образует также субоксиды, в которых формальная степень окисления элемента существенно ниже +1. Оксид состава Cs7O имеет бронзовую окраску, его температура плавления равна 4,3° С, активно реагирует с кислородом и водой. В последнем случае образуется гидроксид цезия. При медленном нагревании Cs7O разлагается на Cs3O и цезий. Фиолетовые кристаллы Cs11O3 плавятся с разложением при 52,5° С. Красно-фиолетовый Cs4O разлагается выше 10,5° С. Нестехиометрическая фаза Cs2+*x*O меняет состав вплоть до Cs3O, который разлагается при 166° С.

*Гидроксид цезия* CsOH образует бесцветные кристаллы, которые плавятся при ° С. Температуры плавления гидратов еще ниже, например моногидрат CsOH·H2O плавится с разложением при 2,5° С, а тригидрат CsOH·3H2O – даже –5,5° С.

Гидроксид цезия служит катализатором синтеза муравьиной кислоты. С этим катализатором реакция идет при 300° С без высокого давления. Выход конечного продукта очень велик – 91,5%.

*Галогениды цезия* CsF, CsCl, CsBr, CsI (бесцветные кристаллы) плавятся без разложения, выше температуры плавления летучи. Термическая устойчивость понижается при переходе от фторида к иодиду; бромид и иодид в парах частично разлагаются на простые вещества. Галогениды цезия хорошо растворимы в воде. В 100 г воды при 25° С растворяется 530 г фторида цезия, 191,8 г хлорида цезия, 123,5 г бромида цезия, 85,6 г иодида цезия. Из водных растворов кристаллизуются безводные хлорид, бромид и иодид. Фторид цезия выделяется в виде кристаллогидратов состава CsF·*n*H2O, где *n* = 1, 1,5, 3.

При взаимодействии с галогенидами многих элементов галогениды цезия легко образуют комплексные соединения. Некоторые из них, например Cs3[Sb2Cl6], используют для выделения и аналитического определения цезия.

Фторид цезия применяют для получения фторорганических соединений, пьезоэлектрической керамики, специальных стекол. Хлорид цезия – электролит в топливных элементах, флюс при сварке молибдена.

Бромид и иодид цезия широко используются в оптике и электротехнике. Кристаллы этих соединений прозрачны для инфракрасных лучей с длиной волны от 15 до 30 мкм (CsBr) и от 24 до 54 мкм (CsI). Обычные призмы из хлорида натрия пропускают лучи с длиной волны 14 мкм, а из хлорида калия – 25 мкм, поэтому применение бромида и иодида цезия вместо хлоридов натрия и калия сделало возможным снятие спектров сложных молекул в отдаленной инфракрасной области.

Если при изготовлении флуоресцирующих экранов для телевизоров и научной аппаратуры ввести между кристалликами сульфида цинка примерно 20% иодида цезия, экраны будут лучше поглощать рентгеновские лучи и ярче светиться при облучении электронным пучком.

Сцинтилляционные приборы для регистрации тяжелых заряженных частиц, содержащие монокристаллы иодида цезия, активированного таллием, обладают наибольшей чувствительностью из всех приборов подобного назначения.

**Цезий-137.** Изотоп 137Cs образуется во всех атомных реакторах (в среднем 6 ядер 137Cs из 100 ядер урана).

При нормальных условиях эксплуатации АЭС выбросы радионуклидов, в том числе радиоактивного цезия, незначительны. Подавляющее количество продуктов ядерного деления остается в топливе. По данным дозиметрического контроля, концентрация цезия в районах расположения АЭС почти не превышает концентрацию этого нуклида в контрольных районах.

Сложные ситуации возникают после аварий, когда во внешнюю среду поступает огромное количество радионуклидов и загрязнению подвергаются большие территории. Поступление цезия-137 в атмосферу было отмечено при аварии на Южном Урале в 1957 г., где произошел тепловой взрыв хранилища радиоактивных отходов, при пожаре на радиохимическом заводе в Уинденейле в Великобритании в 1957, при ветровом выносе радионуклидов из поймы оз. Карачай на Южном Урале в 1967. Катастрофой стала авария на Чернобыльской атомной электростанции в 1986, на долю цезия-137 пришлось около 15% общего радиационного заражения. Основной источник поступления радиоактивного цезия в организм человека – загрязненные нуклидом продукты питания животного происхождения.

Радионуклид 137Cs можно использовать и с пользой для человека. Он применяется в дефектоскопии, а также в медицине для диагностики и лечения. Цезием-137 заинтересовались специалисты в области рентгенотерапии. Этот изотоп разлагается сравнительно медленно, теряя за год только 2,4% своей исходной активности. Он оказался пригодным для лечения злокачественных опухолей. Цезий-137 имеет определенные преимущества перед радиоактивным кобальтом-60: более длительный период полураспада и менее жесткое -излучение. В связи с этим приборы на основе 137Cs долговечнее, а защита от излучения менее громоздка. Однако, эти преимущества становятся реальными лишь при отсутствии примеси 134Cs с более коротким периодом полураспада и более жестким  -излучением.

Из растворов, полученных при переработке радиоактивных отходов ядерных реакторов, 137Cs извлекается методами соосаждения с гексацианоферратами железа, никеля, цинка или фторовольфраматом аммония. Используют также ионный обмен и экстракцию.