

V MENDELEJEVOVĚ TABULCE O POLÍČKO DÁL

PETR HOLÝ

pholy382@seznam.cz

V loňském prosincovém pořadu „Hyde Park Civilizace“ mluvil Jean-Marie Lehn, nositel Nobelovy ceny za chemii, o tabulce prvků jako o hřišti chemiků¹. Přitom označil Mendělejevův periodický zákon za nejdůležitější objev, protože na jeho základě vytvořená tabulka obsahuje popis veškeré viditelné hmoty. Pokud si představíme prvky v tabulce jako hráče na chemickém hřišti, musíme při příležitosti letošního 150. výročí tohoto objevu vyzdvihnout, že už tehdy Dmitrij Ivanovič Mendělejev jako geniální trenér přidělil na tomto hřišti prvkům odpovídající posty a přitom počítal i s těmi, které tehdy ještě neměl k dispozici.

V nedávném úvodníku² jsem se věnoval lithiu a využití jeho zdrojů v České republice. Tento prvek se z pozice nenápadného subtilního hráče na levém křídle vypracoval na hvězdu současné energetické ofenzivy. Vedle něj, v tabulce jen o políčko dál, je prvek beryllium, který se dlouho do dění na chemickém hřišti příliš nezapojoval a až nyní si říká o větší herní zapojení.

Na rozdíl od lithia ve spojitosti s berylliem nedojde u nás k politickým sporům o způsobu využití surovinového pokladu. Na našem území jsou totiž jen nevýznamná ložiska berylliového minerálu berylu – hlinitokřemičitanu beryllnatého. Bezbarvé čiré beryly byly už ve starověku broušeny do čoček a název brýle jako optické pomůcky je pravděpodobně odvozen od berylu. Příměs chromu a vanadu dodává berylu nádhernou zelenou barvu a tato cenná odrůda je klasifikována jako smaragd. První sluneční brýle měl patrně císař Nero, který při sledování gladiátorských zápasů prý používal tento broušený drahokam.

Objev beryllia patří francouzskému chemikovi Vauquelinovi, který v únoru roku 1798 při alkalickém rozkladu berylu izoloval patrně ve formě oxidu nový prvek. Dal mu název glucine, protože jeho sloučeniny chutnaly sladce. První označení prvku tak bylo nejčastěji G1. Ze stejného důvodu se v 19. století pro tento prvek navrhoval český název „sladík“ (Presl 1828, Amerling 1852). Teprve později se prosadila značka Be odvozená od berylu. Kovové beryllium izolovali nezávisle Friedrich Wöhler v Berlíně a Antoine-Alexandere-Brutus Bussy v Paříži, oba v roce 1828 reakcí chloridu beryllnatého s kovovým draslíkem.

Dmitrij Ivanovič Mendělejev tedy prvek beryllium již znal. Zasloužil se o to, že díky jeho periodickému systému bylo beryllium správně v tabulce zařazeno. První chemické poznatky totiž ukazovaly na určitou chemickou podobnost s hliníkem a uvažovalo se tak o jeho trojmocnosti, z kterého by plynula relativní atomová hmotnost blízká

dusíku. Naproti tomu s mocenstvím 2 vycházela hodnota okolo 9, s kterou Be dokonale zapadalo v tabulce mezi lithium a bór. Při neznalosti atomové struktury se Mendělejev mohl opřít pouze o zákonitosti své tabulky. Určitá shoda vlastností beryllia a hliníku se nyní uvádí jako jeden z příkladů obecnějšího jevu zvaného diagonální podobnost.

Beryllium s atomovým číslem 4 patří do skupiny monoizotopických prvků, protože pouze jeden z těchto izotopů, ⁹Be, je stabilní. Jeho jádro vykazuje spin 3/2, což umožňuje měření berylliových NMR spekter. Izotop ¹⁰Be vzniká působením kosmického záření na atomy uhlíku a dusíku má poločas přeměny 1,39 milionu let. Extrémně dlouhý poločas rozpadu umožňuje využití tohoto izotopu pro datování některých i velmi starých geologických událostí, například tvorby některých usazenin a ledovcových vrstev.

Kovové beryllium se od svého souseda lithia markantně odlišuje ve všech fyzikálních vlastnostech. Je to šedý tvrdý kov (na stupnici tvrdosti mezi 5 a 6) s vysokými teplotami tání (1287 °C) i varu (2469 °C). Jeho hustota 1,85 g cm⁻³ je sice více než dvojnásobná oproti lithiu, ale o třetinu nižší než má hliník, méně než poloviční v porovnání s titanem a čtvrtinová vůči oceli. Protože beryllium je na vzduchu stálé, je to nejlehčí konstrukční kov. Mezi jeho další výhodné vlastnosti patří vysoká pevnost a pružnost. Pozoruhodná je také jeho vysoká měrná tepelná kapacita. Beryllium může absorbovat asi čtyřikrát více tepla než stejná hmotnost oceli. Hodí se proto jako materiál chladičů vysoce výkonných polovodičových součástek a v optoelektronice jako součást laserů a světla emitujících diod. Tato vlastnost při jeho nízké hustotě byla využita při konstrukci tepelného štítu prvních kosmických kabin Mercury. V zařízeních pro kosmický výzkum, kde se klade zvláštní důraz na nízkou hmotnost a konstrukční i chemickou stálost, našlo beryllium mnoho dalších uplatnění. Spitzerův vesmírný dalekohled, který pracuje v kosmu již 15 let, má hlavní zrcadlo dalekohledu vyrobené z beryllia. Dalekohled Jamese Webba, který má brzy nahradit dosluhující Hubbleův teleskop, má primární zrcadlo o průměru šest a půl metru složené z 18 šestiúhelníkových segmentů z pozlaceného beryllia. Berylliové slitiny v rámu oken a výztužných prvků umožnily významné „odtučnění“ amerických raketoplánů druhé generace. U vozítek Rover Spirit a Opportunity slitiny hliníku a beryllia byly hlavním konstrukčním materiálem přistávacích ramp na Marsu.

Beryllium je velmi vyhledávaným legujícím kovem v metalurgii, protože i jeho malý obsah snižuje hustotu a zvyšuje pevnost slitin. Beryllium se přidává do manganových, hliníkových a titanových slitin pro výrobu namáhaných součástí letadel a raket. Největší význam má slitina

mědi s 1–2 % beryllia – berylliový bronz, který má vynikající mechanické vlastnosti. Zhotovují se z něj např. nejspíšivější ruční nástroje pro práci ve výbušném prostředí, dále kluzná ložiska, pružinová pera a i některé kovové součásti lodí a ponorek, protože slitina dobře odolává působení mořské vody. Berylliový bronz je také materiálem pro namáhané konektory elektronických a elektrických zařízení v leteckém, automobilovém průmyslu, v lékařských přístrojích, telekomunikačních zařízeních a počítačích. Slitiny beryllia a mědi tvoří asi tři čtvrtiny světové spotřeby beryllia.

Beryllium má schopnost propouštět rentgenové paprsky, proto se používá jako materiál okének rentgenových lamp a rentgenových detektorů kovů. Ultratenká berylliová fólie má využití v RTG litografii při výrobě miniaturních integrovaných obvodů. V jaderné energetice se beryllium využívá jako materiál neutronových zrcadel a je součástí moderátorových tyčí. Při konstrukci jaderných zbraní pláště z beryllia okolo štěpného materiálu vytváří účinný neutronový reflektor, umožňující použít menší než teoretické kritické množství štěpného materiálu. Mimořádné vlastnosti beryllia byly také využity pro konstrukci vnitřního pláště experimentálního termonukleárního reaktoru ITER.

Téměř zázračné vlastnosti beryllia zatím nekorespondují s rozsahem jeho produkce. Důvodem je obtížnost výroby, nikoliv nedostatek jeho zdrojů (zastoupení beryllia v zemské kůře je přibližně stejné jako u cínu). Podle údajů americké vládní agentury bylo v roce 2017 vyrobeno pouhých 270 tun tohoto kovu. Na tom se podílejí jen tři země na světě – USA (90 %), dále Kazachstán a Čína. K nim hodlá přistoupit Rusko, které usiluje o vlastní zdroj po ztrátě kontroly nad kazašskou produkcí. Sibiřský chemický kombinát, který je součástí jaderného gigantu Rosatom, ve spolupráci s Tomskou polytechnickou univerzitou již zahájil pokusnou výrobu.

Výroba kovového beryllia je technologicky náročným procesem. Vychází se z berylu nebo bertranditu $\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$. V případě berylu se surovina taví s hexafluorokřemičitanem sodným a uhličitanem sodným. Z taveniny se vyluhuje tetrafluoroberyllnatan sodný Na_2BeF_4 , ze kterého se přidávkem NaOH vysráží nerozpustný hydroxid beryllnatý. Při zpracování bertranditu se působením kyseliny

sírové za horka získává roztok síranu beryllnatého, z kterého se pak sráží $\text{Be}(\text{OH})_2$. V obou postupech se dále hydroxid působením HF převede na fluorid. Vlastní výroba kovového beryllia se následně provádí elektrolýzou taveniny směsi fluoridů beryllnatého a sodného v atmosféře argonu při teplotě 350 °C. Alternativním způsobem je redukce BeF_2 roztaveným hořčíkem v elektrické peci při teplotě 950 °C.

Beryllium i jeho sloučeniny jsou vysoce toxické látky a řadí se mezi karcinogeny 2. kategorie. To je další faktor, bránící širšímu využití beryllia. Při dlouhodobém vdechování zvýšeného množství aerosolu a mikroskopických částic s obsahem beryllia vzniká plicní choroba – chronická berylióza, která obvykle přerůstá v plicní rakovinu. Největší zdravotní riziko pro organismus ale představuje příjem beryllnatých solí v potravě nebo pitné vodě. Při orálním použití vytěsňuje beryllium z organismu důležité biogenní prvky, zejména hořčík a vápník, což následně způsobuje poškození ledvin, jater a poruchy krevetvorby. Z tohoto důvodu je výskyt beryllia v pitné vodě a potravinách neustále monitorován.

Beryllium je od roku 2013 na seznamu kritických surovin pro EU (podobně je tomu i v USA) a je celosvětově považováno za kov budoucnosti. Dá se očekávat, že pro výhodné vlastnosti se jeho způsoby využití budou rozšiřovat, což si vynutí zvýšení jeho výroby a současně poroste i cena (cena berylliového bronzu se za posledních 5 let zvýšila 2,5krát). S předpokládaným růstem výroby beryllia a při jeho následném zpracování budou narůstat rizika tvorby jedovatých kapalných odpadů, šíření toxických mikročástic a možného znečištění zdrojů vody. Nás ovšem může poněkud uklidnit skutečnost, že vzhledem k naší nepatrné surovinové základně potenciální zdravotní nebezpečí z možného „berylliového boomu“ v našich končinách nehrozí.

LITERATURA

1. <https://www.ceskatelevize.cz/porady/10441294653-hyde-park-civilizace/218411058091215/>
2. Holý P.: Chem. Listy 112, 141 (2018).