
ІСТОРІЯ ХІМІЇ

УДК 546.11

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, І.Ю. Старко

Хронологія відкриттів, пов'язаних із Гідрогеном. Частина 2. Відкриття XIX – XXI століть

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

На основі аналізу багаточисельних літературних джерел наведено хронологію історичних відкриттів, пов'язаних з Гідрогеном (XIX-XXI століть). До відкриттів XIX століття належать: електроліз води (Ніколсон, Карлайль), створення першого двигуна внутрішнього згорання (де Ріваз), який працював на суміші водню і кисню, винайдення «лампи Деберейнера», виявлення Гідрогену на Сонці (Кірхгоф, Бунзен), відкриття розчинності водню у паладії (Грем), зрідження водню (Пікте, Ольшевський, Врублевський) тощо. До відкриттів XX століття належать: застосування методу гідрогенізації рослинних олій (Норман), введення шкали рН (Сьоренсен), відкриття синтезу амоніаку (Габер), відкриття орто- та параводню тощо. Окремі розділи присвячені історії відкриття ізотопів Гідрогену (Дейтерію та Тритію) та використання водню у повітроплаванні. Дана стаття містить також огляд сучасного стану та тенденцій розвитку робіт в області водневої енергетики, паливних елементів, металгідридних сполук як перспективних акумуляторів водню, описано дослідження, присвячені отриманню металічного водню.

Ключові слова: Гідроген, водень, протій, дейтерій, тритій, газ, гідрид-йон, гідроксоній, воднева енергетика, паливний елемент, металічний водень.

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, I.Yu. Starko

Timeline of Discoveries Related to Hydrogen. Part 2. Discoveries of the XIX – XXI Centuries

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Based on the analysis of numerous references the historical timeline of discoveries related to hydrogen (XIX -XXI centuries) it was considered. Prior to the opening of the nineteenth century include: electrolysis of water (Nicholson, Carlisle), creating the first internal combustion engine (de Rivaz), who worked on a mixture of hydrogen and oxygen, the invention of "lamp Döbereiner", detection of hydrogen in the Sun (Kirchhoff, Bunsen), opening the solubility of hydrogen in palladium (Graham), liquefaction of hydrogen (Pictet, Olszewski, Vrublyevskyy) and others. Prior to the opening of the twentieth century include: the use of the method of hydrogenation of vegetable oils (Norman), the introduction of a pH scale (Sørensen), synthesis of ammonia (Haber), the opening of ortho- and para-hydrogen and others. Separate chapters are devoted to the history of the discovery of isotopes of hydrogen (deuterium and tritium) and the use of hydrogen in aeronautics. This article provides an overview of the current state and trends of work in the field of hydrogen energy, fuel cells, metal hydride compounds as promising hydrogen batterie, described research on obtaining metallic hydrogen.

Key words: hydrogen, prothium, deuterium, tritium, gas, hydride ion, hydrogen energy, hydroxonium, fuel cells, metallic hydrogen.

Стаття постуила до редакції 19.09.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

I. Відкриття XIX століття

1. У 1800 р. Уільям Ніколсон та Ентоні Карлайль розклали воду на кисень і водень, пропускаючи через неї електричний струм. Вода стала першою речовиною, яку піддали електролізу [1].

З 1800 р. водень використовувався у водяному газі (суміші водню і карбон (II) оксиду) для освітлення і як добавка до міського газу (суміші метану, карбон (II) оксиду та водню) для опалення. Ці гази замінили природний газ як енергоносії у середині XX століття [1].

2. У 1803 р. англійський хімік та фізик Джон Дальтон (1766-1844) (рис. 1) висунув основні положення хімічної атомістики, стверджуючи, що матерія складається з атомів і що всі зразки тієї чи іншої сполуки складаються із комбінації атомів.

Для візуалізації своєї теорії Дальтон використовував власну систему символів, представлену в підручнику «Новий курс хімічної філософії», опубліковану у 1808 р. Продовжуючи дослідження, Дальтон через деякий час опублікував таблицю відносних атомних мас шести первнів – Гідрогену, Оксигену, Нітрогену, Карбону, Сульфуру, Фосфору, прийнявши масу Гідрогену за 1. На рис. 2 зображено символ Гідрогену, який використав Дальтон.



Рис. 1. Джон Дальтон (1766 – 1844).

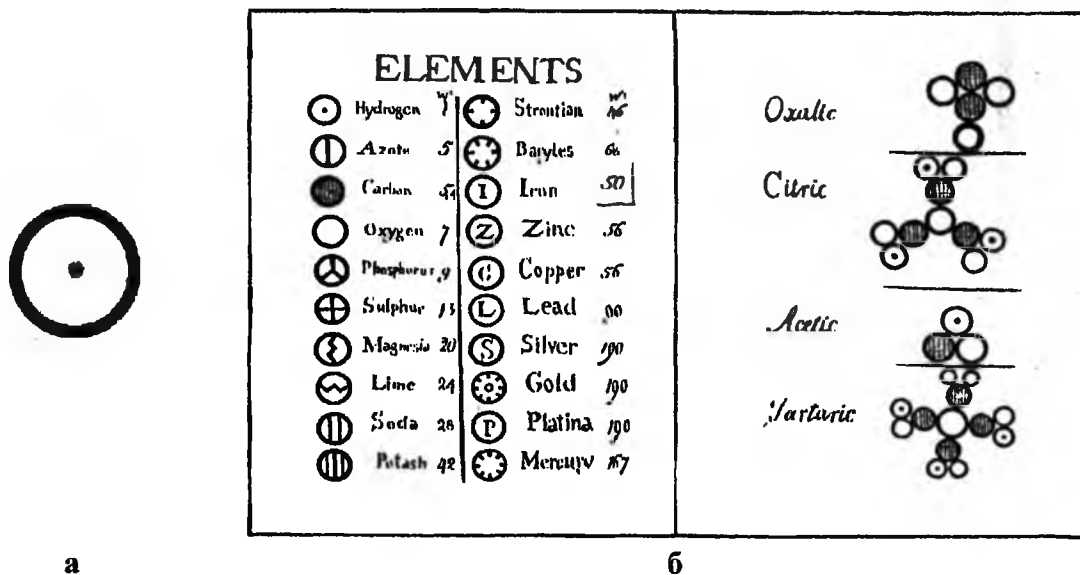


Рис. 2. Знак Гідрогену (а) та знаки хімічних первнів і сполук із вказаними атомними масами Джона Дальтона (б) («Новий курс хімічної філософії», 1808 р.).

3. У 1807 р. французький винахідник Франсуа Ісаак де Ріваз (1752-1829) побудував перший двигун внутрішнього згорання з електричним запалюванням, який працював на суміші водню і кисню [2] і описав його у французькому патенті, опублікованому в 1807 р. У 1808 р. він встановив його в примітивний робочий автомобіль (рис. 3).

У 1812-1815 рр. Г. Деві визнав Гідроген невід'ємною складовою частиною кислот всупереч Лавуазьє, який вважав таким Оксиген (звідси назва *oxygen*, від грецького οξύς γαινομαι – той, що народжує кислоту) [3].

4. У 1823 р. Йоганн Деберейнер (1780-1849) (рис. 4) винайшов першу кишенькову запальничку для запалювання сигар, яка отримала назву «лампа Деберейнера» (рис. 5, 6) [1]. Це був перший пристрій для отримання водню, впроваджений у масове виробництво (було продано більше 20000 таких запальничок). Водень, отриманий за реакцією цинку із сульфатною кислотою, проходив над губчастою платиною і миттєво реагував з киснем з утворенням води на поверхні металу. Внаслідок виділення тепла запалювався водень газової фази і з'являлося полум'я. Так зване каталітичне горіння

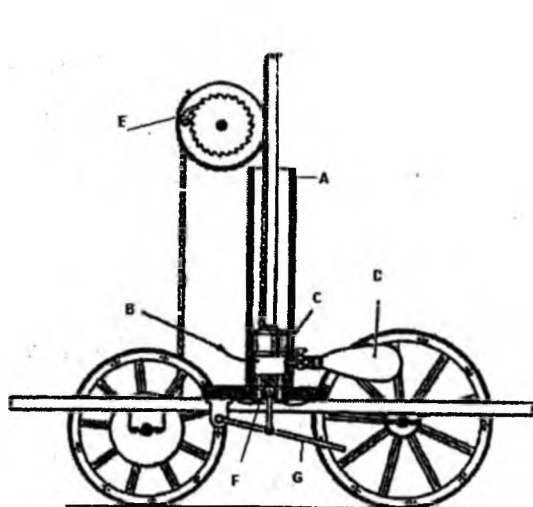


Рис. 3. Автомобіль де Ріваза, описаний у патенті 1807 року.



Рис. 4. Йоганн Вольфганг Деберейнер (1780 – 1849).

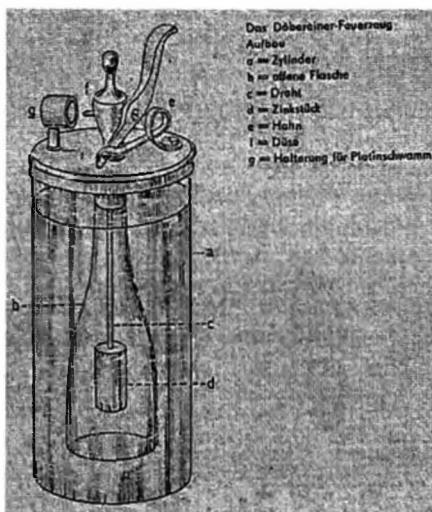


Рис. 5. Схема «Лампи Деберейнера» [8].



Рис. 6. «Лампа Деберейнера» (фото із приватної колекції, Німеччина) [8].

на поверхні металу-катализатора – це один з найважливіших фізичних ефектів взаємодії метал-водень, що лягло в основу виробництва наступних пристроїв. Враховуючи вартість платини, можна собі уявити, якою розкішшю була запальничка в ті часи. Тільки дуже багаті курці могли дозволити собі її, всі інші як і раніше обходилися сірниками. Крім того, «запальничка Деберейнера» була не дуже зручною, оскільки вона не була пристосована для того, щоб тримати її в руках. Запальничка була скоріше настільною. Тим не менш, вона вважалася справжньою ознакою високого статусу її власника [4-7].

5. У 1861 р. Гюстав Кірхгоф та Роберт Бунзен проаналізували спектр випромінювання Сонця і виявили Гідроген як основну складову Сонця (рис. 7) [9].

У 1866 р., після відкриття металу паладію у 1803 р. В. Воластоном, Томас Грем відкрив дивовижно високу розчинність водню у паладії [10]

слідом за А. Сент-Клер Девілем і Л. Трустом, які виявили в 1863 р. дифузію водню через нагріті до червоного кольору платину чи залізо [3]. І якщо на той час дане відкриття мало більше науковий інтерес, то на сьогодні це є основою для перспективних технологій зберігання водню у гідридах металів.

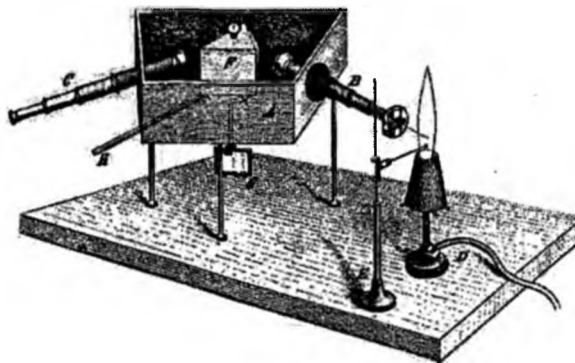


Рис. 7. Спектроскоп Кірхгофа-Бунзена [9].



Рис. 8. Рауль-П'єр Пікте (1846 – 1929).



Рис. 10. Джеймс Дьюар (1842 – 1923).



Рис. 9. Ольшевський К.С. (1846 – 1915).

У 1878 р. Гідроген був виявлений спектроскопічно в хромосфері Сонця англійським астрономом Джоєфом Норманом Лок'єром [3].

6. У *рідкий стан водень* вперше був перетворений у 1878 р. швейцарським фізиком Рауль-П'єром Пікте (1846-1929) (рис. 8) у Швейцарії, але йому не вдалося отримати водень у вигляді постійної рідини [11].

У 1884 р. польський вчений Ольшевський Кароль Станіслав (1846-1915) (рис. 9) у лабораторії у Кракові також добився зрідження водню, досягнувши рекордно низької температури -225°C (48 K), але не зміг зберегти рідину [12].

У 1885 р. польський фізико-хімік Зігмунд Врублевський визначає фізичні властивості водню:

критичну температуру $T_k=33\text{ K}$; критичний тиск $p_k=13,3\text{ атм}$; точку кипіння $T_{\text{кип}}=23\text{ K}$ [13]. І тільки 10 травня 1898 р. французький фізик Джеймс Дьюар (1842-1923) (рис. 10) [14] удосконалив процес настільки, що стало можливим отримувати рідкий водень у достатній для вивчення його властивостей кількості: за допомогою свого винаходу – *посудини Дьюара*¹ (рис. 11). У Королівському інституті Лондона шляхом регенеративного охолодження він отримав рідкий водень у кількості, достатній для спостереження меніска [15]. До цього інші дослідники спостерігали лише утворення туману і дрібних крапель водню. Газ водень охолоджували рідким азотом під тиском 180 атм, потім розширювали через клапан в ізолювану посудину, яку також охолоджували рідким азотом. Розширений водень давав 20 см³ рідкого водню, тобто використовувався близько 1 % водню. За допомогою своєї посудини Дьюар у 1899 р. зміг отримати *твердий водень*.

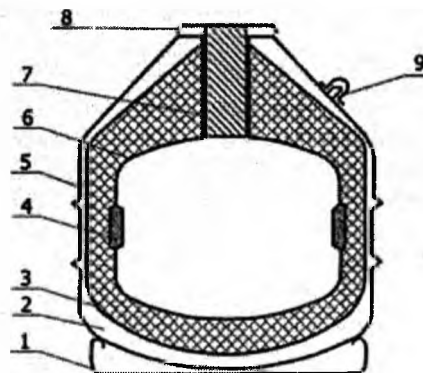


Рис. 11. Схема посудини Дьюара: 1 – підставка; 2 – вакуумна порожнина; 3 – теплоізоляція; 4 – адсорбент; 5 – зовнішня посудина; 6 – внутрішня посудина; 7 – горловина; 8 – кришка; 9 – трубка для створення вакууму.

¹Посудина Дьюара – посудина з подвійними стінками, між якими створено вакуум [не менш $1,33\text{ мН/м}^2$ (мПа) ($10^{-5}\text{ мм рт. ст.}$)], що забезпечує високу теплоізоляцію речовини, яка знаходиться всередині посудини [16].



Рис. 12. Гейке Камерлінг-Оннес (1853 – 1926).

А вже голландському фізику Гейке Камерлінг-Оннесу (1853-1926) (рис. 12) вдалося налагодити отримання рідкого водню у значних кількостях. Його заводська устава виробляла 4 літри рідкого водню за годину. Для створення устави було потрібно все мистецтво підготовлених Камерлінг-Оннесом техніків: механіків – для створення помп, складувів – для виготовлення прозорих судин, крізь стінки яких можна було б спостерігати за поведінкою речовин за низьких температур тощо [17].

7. Національне управління з авіації і дослідження космічного простору (НАСА) [англ. National Aeronautics and Space Administration (NASA)] є найбільшим користувачем рідкого водню у Світі. Вони славляться безпечним поводженням з воднем. Заснована у 1958 р. НАСА у США зробила значний внесок в історію водню. NASA використовує рідкий водень як паливо в космічних кораблях і виділяє величезні кошти на проекти, мета яких – розробка безпеки та поліпшення надійності всіх водневих систем.

8. У 1885 р. швейцарський фізик і математик Йоганн Якоб Бальмер (1825-1898) вказав, що довжини хвиль видимої частини спектра атома Гідрогену зв'язані між собою простою залежністю, вираженою формулою Бальмера. Це дозволяє визначити довжини хвиль всіх ліній спектральної серії Гідрогену, названої його ім'ям – *серією Бальмера* [18].

У 1859 р. російський учений Микола Миколайович Бекетов (1827-1911) виявив витіснення металів з розчинів їхніх солей воднем під тиском. Першою публікацією з даної теми було повідомлення «Замітка про дію водню за різних тисків на металеві розчини», зроблена на основі дослідів, виконаних у лабораторії Дюма в Сорбонні та повідане в лютому 1859 р. у Французькій академії наук. Через півстоліття відомий хімік Пауль



Рис. 13. Вільгельм Норман (1870 – 1939).

Вальдо скаже про цю статтю: «коротка, але чудова робота» [19].

У 1888 р. російський фізик й електротехнік Дмитро Олександрович Лачинов (1842-1902) першим запропонував електролітичний спосіб отримання і промислового виробництва водню і кисню [20].

II. Відкриття ХХ століття

1. У 1901 р. німецький хімік Вільгельм Норман (1870-1939) (рис. 13) застосував метод гідрогенізації для перетворення рідких рослинних олій у тверді жири. Цей процес був запатентований у Німеччині у 1902 р. та в Англії («Спосіб перетворення ненасичених жирних кислот або їх гліцеридів у насичені сполуки» у 1903 р., патент № 1515) (рис. 14). Суть цього процесу полягала у тому, що рослинні жири (олії) нагрівалися до певної температури за участю каталізатора (йони кальцію або нікелю). Вигнуті за формою молекули ненасичених жирних кислот розпрямлялися і склеювалися між собою. Таким чином, рослинний жир ставав твердим і перетворювався на маргарину. А вже через десять років відома нині своєю побутовою хімією американська компанія «Проктор енд Гембл» випустила на ринок «Crisco» – тверде масло для приготування страв, створене за технологією хіміка Нормана. Саме з 1911 р. розпочалася поступова, але неминуха експансія твердих масел та маргаринів на продуктовий ринок, які за собівартістю були відчутно дешевші від натуральних масел, і термін їх зберігання був довшим. Попит на таку продукцію був величезним. Саме на гідрогенізованих рослинних жирах виросла американська імперія швидкого харчування та напівфабрикатів. Лише через півсторіччя виникли підозри, що трансжири, які виникають в процесі гідрогенізації, мають негативний вплив на здоров'я людини [21].

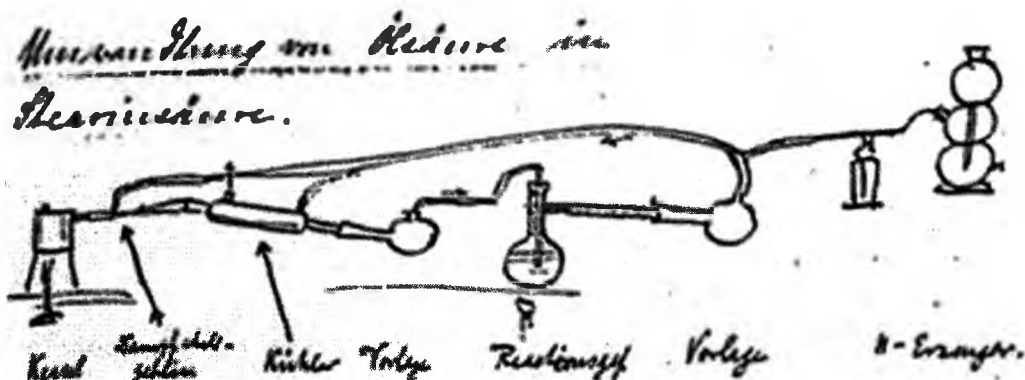


Рис. 14. Екскіз лабораторного пристрою, зроблений Норманом. Назва перекладається як «Перетворення олеїнової кислоти у стеаринову кислоту». Реагент знаходиться у круглодонній колбі в центрі рисунка, а нікелевий катализатор розміщений у шийці цієї посудини.



Рис. 15. Фріц Габер (1868 – 1934)



Рис. 16. Перша сторінка патенту, отриманого Фріцом Габером на синтез амоніаку із атмосферного азоту.

2. У 1908 р. німецький фізик Фрідріх Пашен (1865-1947) виявив у інфрачервоній частині спектру Гідрогену серію ліній, передбачену незадовго до цього Вальтером Рітцем; названу його ім'ям – *серією Пашена*.

У 1909 р. датський хімік Сьорен Сьоренсен (1868-1939) ввів у використання шкалу рН для визначення концентрації йонів Гідрогену. Свої дослідження він опублікував у двох статтях одночасно у Німеччині та Франції [22, 23].

У 1909 р. німецький хімік Фріц Габер (1868-1934) (рис. 15) відкрив каталітичний процес, який дозволив синтезувати амоніак (NH_3) з простих речовин водню та азоту (рис. 16). Він отримав Нобелівську премію з хімії за це відкриття. Проте Нобелівська премія Фріца Габера була предметом суперечок, тому що Габер був також і винахідником газу фосгену COCl_2 , який використовували під час Першої світової війни (від цього газу загинуло сотні тисяч солдатів). Відчуваючи докори сумління, дружина Габера покінчила життя самогубством. Карл Бош зумів розширити лабораторні масштаби габерівського синтезу до промислового виробництва. Після Першої світової війни інші промислово розвинені країни налагодили синтез амоніаку, внаслідок чого досить швидко зросло споживання водню [1].

У 1914 р. американський фізик Теодор Лайман (1874-1954) відкрив спектральну лінію в ультрафіолетовій частині спектра Гідрогену (*серія Лаймана*) [24].

У 1916 р. німецький фізик і математик Арнольд Зоммерфельд (1868-1951) уточнив модель атома Бора й створив теорію тонкої структури спектра Гідрогену.

У 1920 р. У. Латімер і У. Роудбуш (а також М. Хартінс у 1921 р.) вперше описали водневі зв'язки у воді [25].

У 1923 р. датський фізикохімік Йоханнес Ніколас Бренстед визначив кислоту як частинку, здатну втрачати протон: $\text{A} \leftrightarrow \text{B} + \text{H}^+$ [3, 26].

У 1924 р. Р. Мекке спектроскопічно відкрив орто- і параводень [27, 28], їх квантово-механічна інтерпретація дана німецьким фізиком Вернером Гейзенбергом (Хайзенбергом) у 1927 р. [29].

У 1929 р. Карл Фрідріх Бонгоффер і Пол Гартек вперше здійснили синтез параводню, розробили простий та чутливий метод для виявлення орто- та параводню і виявили низку характерних відмінностей обох модифікацій [30-33].

У 1930 р. німецький астроном Альбрехт Отто Йоганнес Унзолд (1905-1995) пояснив грануляцію сонячної поверхні як результат конвекції в шарі частково йонізації Гідрогену [34].

У 1931 р. В. Хібер і Ф. Лейтерт синтезували перший гідридокомплекс перехідного металу [3].

У 1932 р. американський фізикохімік Луїс Плак Гаммет (1894-1987) ввів функцію (шкалу) кислотності H_0 для визначення сили дуже сильних кислот [35].

У 1935 р. американський фізик-теоретик Юджин Вігнер та Хілард Гантінгтон передбачили існування металічного водню [36].

У 1946 р. вперше зафіксований сигнал ЯМР на протонах у зразках речовини американським фізиком Едвардом Мілсом Пьорселлом (1912-1997) та його співробітниками [37], за що у 1952 р. йому була присуджена Нобелівська премія з фізики.

У 1947 р. вперше синтезований $LiAlH_4$, який виявився дуже зручним відновником (американські хіміки А. Фінхольт, А. Бонд, Г. Шлезінгер) [38].

У 1951 р. американський фізик Едвард Мілс Пьорселл (1912-1997) вперше зареєстрував радіовипромінювання нейтрального Гідрогену в міжзоряному просторі на довжині хвилі 21 см (1420 Гц) [39]. Це явище було передбачене теоретично Гендріком Кристоффелем ван де Гулстом й іншими, і було вперше зареєстровано в 1951 р. трьома незалежними групами радіоастрономів – американською, голландською та австралійською. Проте, американська група першою повідомила про свої висновки. Пьорселл припустив, що це випромінювання може стати своєрідним «спостерегальним вікном» у астрономічних дослідженнях міжзоряного простору, – до цього часу вже скрізь вважалося, що міжзоряний простір містить хмари водню, але він не випромінює в оптичному діапазоні і тому недоступний для спостережень. У тому ж році Пьорселл спільно з Г. Юїнем встановили радіоантену на даху Лайманівської фізичної лабораторії в Гарварді, і космічне випромінювання було зафіксоване. Згодом радіотелескопи дозволили визначити загальну структуру нашої Галактики – Чумацького Шляху [40, 41].

У 1955 р. американський фізик Уїлліс Юджин Лемб (1913-2008) (рис. 17) одержав Нобелівську премію, за відкриття, що пов'язані з тонкою структурою спектру Гідрогену. Він також досліджував тонку структуру рівнів енергії атомів Гідрогену й Дейтерію методами радіоспектроскопії, виявив зсув рівнів енергії, названий його ім'ям – Лембів зсув. Відкриття мало величезне значення для квантової теорії матерії.

У 1960-х роках групами Дж. Ола і Р. Гіллеспі систематично вивчені надкислоти (в 10^7 - 10^{19} разів



Рис. 17. Уїлліс Юджин Лемб (1913 – 2008).

більш сильніші, ніж сульфатна кислота). А у 1966 р. у лабораторії Дж. Ола виник термін «магічна кислота» для неводної системи H_2SO_4/SbF_5 [3].

У 1976-1979 р.р. А. Сімон виявив міжвузольний атом Н в HNb_6I_{11} ; пізніше був виявлений інкапсульований (тобто розташований всередині поліедра) атом Н у поліядерних октаедричних карбонілах, наприклад у $[HRu_6(CO)_{18}]$ і $[HCo_6(CO)_{15}]$ [3].

У 1984 р. Г. Кубас відкрив стійкі комплекси перехідних металів з дігапто-дигідрогеном (η^2-H_2) [42]. Цей результат швидко призвів до відкриття цілого ряду подібних комплексів, таких як $Cr(H_2)(CO)_5$ [43] та $[Fe(H_2)(H)(dppe)_2]^+$ [44]. Були переглянуті раніше описані сполуки, наприклад, комплекс $RuH_4(PPh_3)_3$, описаний у 1968 р., був класифікований як дигідрогеновий комплекс.

Бурхливий розвиток фізики твердого тіла в ХХ столітті сприяв розвитку нових твердотільних пристроїв, у склад яких входить Гідроген. Прикладами є гідрогенчутливі сенсори [наприклад, паладій-металоксидні напівпровідникові структури (Pd-MOS-структури)] [45-47] та металічні системи, аморфізовані Гідрогеном [48-49].

У 1995 р. створено гідридні «розумні» дзеркала (це дзеркала, які здатні перемикатися між станом пропускання та станом відображення) [50].

III. Відкриття ХХІ століття

1. У 2000 р. продемонстровано надтекучість водню за 0,15 К [51].

У 2004 р. Єгор Бабаєв і Асле Судбо (Asle Sudbo) з Норвезького Університету Науки і Технології, а також Ніл Ешкрофт (Neil Ashcroft) з Корнельського Університету показали, що водень під дією високого тиску утворює металічну (тобто таку, яка містить вільні носії електричного заряду) рідину з протонів і електронів, здатну утворити

два надстани: надпровідний і надтекучий (нульовий електричний опір і нульова в'язкість) або металевий надтекучий (нульова в'язкість, але ненульовий електричний опір) [52].

2. У 2006 р. фізики створили неможливу, здавалося би, структуру – прозорий *твердий стоп молекулярного водню і молекулярного кисню* [53]. Учені помістили зразок води між алмазними наковальнями і створили в ньому тиск у 17225 МПа. Вода перетворилася на лід. Після цього автори досліду направили на установку високоенергетичні Х-промені. Радіація зруйнувала хімічні зв'язки між Оксигеном і Гідрогеном у воді, а потім Оксиген і Гідроген сформували молекули O_2 і H_2 . Вийшов кристалічний стоп з «несумісних» (визначення Венді Мао) у такому вигляді молекулярних водню і кисню. Властивості цього стопу тільки розпочали вивчати. Зокрема, зберігаючи тиск в устаті на рівні 10 тисяч атмосфер, його піддавали різним температурним змінам, Х- та лазерному опроміненню – матеріал залишався стабільним.

3. У 2008 р. вийшла спільна робота італійських і німецьких фізиків-теоретиків [54], в якій стверджується, що, завдяки електрон-фононному механізму утворення куперовських пар, критична температура переходу T_c молекулярного водню з *металевого в надпровідний стан* може досягати рекордного на даний момент значення 242 К. Правда, при цьому має бути величезний тиск – 450 ГПа, що приблизно в 4,5 млн. разів більше земного атмосферного тиску.

4. У 2009 р. з'явилась теоретична робота американо-російської команди вчених [55], в якій автори, використовуючи комп'ютерне моделювання, показали, що *гідриди літію* можуть допомогти вирішити проблему «металізації» водню (рис. 18).

Чисельні розрахунки, виконані вченими, свідчать про існування семи гідридів літію із загаль-

ною формулою LiH_n ($n =$ від 2 до 8) з металевим характером їх електричної провідності. У нормальних фізичних умовах ці сполуки «жити» не можуть, проте надсильне стиснення робить літєві гідриди метастабільними, а деякі з них – навіть квазістабільними речовинами. Як стверджують дослідники, щоби гідриди літію стали стійкими або майже стійкими металами, до них потрібно застосувати тиск приблизно 100 ГПа. Ця величина, по-перше, в 4 рази менша за ту, що вимагається для чистого водню, а по-друге, що саме головне, знаходиться в діапазоні тисків, які спокійно отримують статичним шляхом [55].

Пошук металічного водню триває ще із 1935 р., коли Вігнер та Хантінгтон передбачили його існування. У 2011 р. автори статті [56] повідомляли про перехід молекулярного водню у металевий стан за тиску ~ 270 ГПа і температури 300 К. Проте у 2012 р. інші дослідники [57] піддали ці дані сумніву.

IV. Водень у повітроплаванні

1. Оскільки водень – надзвичайно легкий газ (він у 14 разів легший за повітря), то коли ним надуть гумову кульку – вона злетить угору. Цю властивість водню використовували у XVIII столітті для наповнення повітряних куль і дирижаблів. Вперше це зробив фізик Жак Шарль (1746-1823) (рис. 19), тому кулі з воднем французи назвали *шарльєрами*. Він побудував першу повітряну кулю з паперу та заповнив її 25 м³ водню. Перша така куля, яка не несла ніякого вантажу, здійнялась із Марсового поля в Парижі 27 серпня 1783 р., піднялась на висоту близько 914 м і за 45 хвилин пролетіла 20 км. Водень для цієї мети добували за реакцією заліза та сульфатної кислоти. Після приземлення у передмісті Парижа, вона була зруйнована переляканими селянами [1].

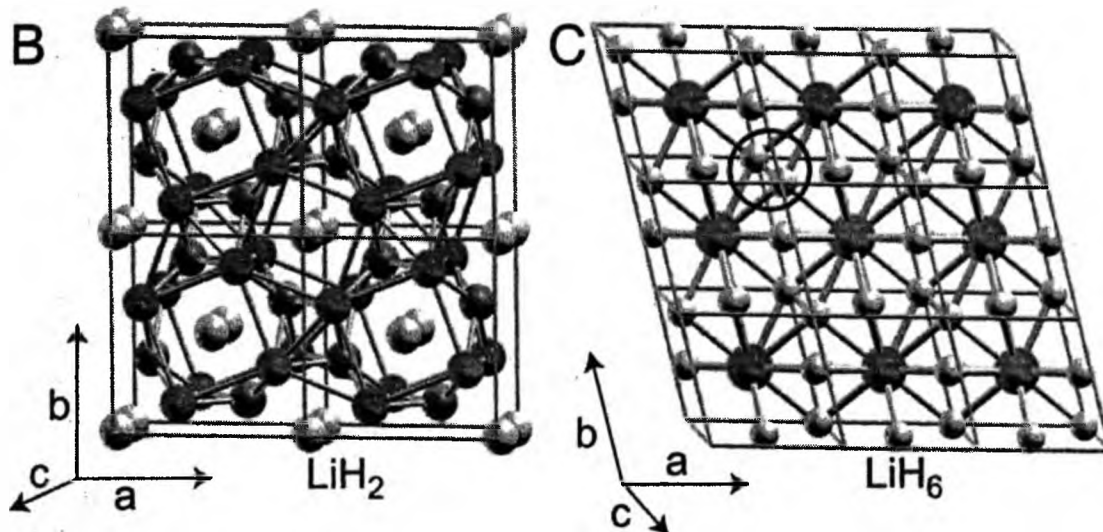


Рис. 18. Кристалічна ґратка металевих LiH_2 і LiH_6 під тиском 150 ГПа. Світлі кульки – атоми Літію, темні кульки – атоми Гідрогену. Можна сказати, що обидва гідриди літію являють собою стоп двох металів: перший метал утворюють хімічно зв'язані атоми літію і Гідрогену, другий – атоми, об'єднані в молекулу H_2 (на правому рисунку обведено одне з таких молекулярних об'єднань H_2).



Рис. 19. Жак Александр Сезар Шарль (1746-1823).



Рис. 21. Луї Бернар Гітон де Морво (1737 – 1816).

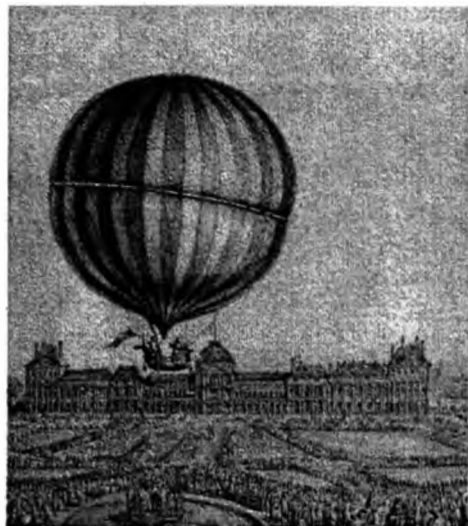


Рис. 20. Перший політ повітряної кулі наповненої воднем Жака Шарля та братів Робертів (1 грудня 1783).



Рис. 22. Битва під Флерюсом (на задньому плані аеростат «l'Entreprenant», наповнений воднем) – перше використання повітряної кулі з воднем у військових цілях, що вплинуло на результат битви.

У грудні 1783 р. Шарль у супроводі фізика Франсуа Робера у присутності 400 тисяч глядачів здійснили перший політ на повітряній кулі, заповненій воднем (рис. 20). Гей-Люссак (також разом з фізиком Жаном Батистом Біо) поставив у 1804 р. рекорд висоти, здійнявшись на 7000 метрів.

2. На той час водень використовували для наповнення аеростатів французької революційної армії. У 1790 р. французький хімік Луї Бернар Гітон де Морво (1737-1816) (рис. 21) першим налагодив виробництво водню для повітряних кулі і навіть організував корпус аеростатів, які були використані для спостереження за переміщенням військ супротивника. Коли на молоду республіку напали австрійські війська, французький спостерігач піднявся на аеростаті на недосяжну висоту і регулював вогнем артилерії. Французи виграли бій [58].

3. Битва під Флерюсом (фр. Fleurus) – одна з вирішальних битв за Нижні країни, що відбулася 26 червня 1794 р. у ході Війни першої коаліції, що стала частиною Французьких революційних воєн. За допомогою першого в історії використання аеростата «l'Entreprenant» французький маршал Жан-Батист Журдан зміг керувати французькими військами більш оперативніше, ніж саксонський принц Фрідріх-Йосія Кобург австрійськими та нідерландськими військами (рис. 22) [59].

4. Проте водень горючий. Саме його горючість стала основною причиною першої повітряної трагедії. Більше того, його суміші з повітрям вибухають, а суміш водню з киснем називають навіть «гримучим газом». І все ж привабливість водню як легкодоступного плавучого газу переважала не-

безпеку його займання на протязі 150 років повітроплавання. І ось 6 травня 1937 р. під час посадки в Лейкхерсті (штат Нью Джерсі, США) загорівся і впав на землю гігантський німецький *дирижабль «Гінденбург»* (LZ-129) (у ньому було 190 000 кубометрів водню), який здійснював трансатлантичний переліт з Німеччини (рис. 23). Загинуло 36 осіб. На цьому завершилося застосування водню у повітроплаванні, його замінюють гелієм або гарячим повітрям [60, 61].

У російсько-японську війну (1904-1905 р.р.) російський вчений **О.І. Горбов** (1859-1939) запропонував отримувати водень дією лугів на алюміній, а в період Першої світової війни – під час взаємодії лугів із кременієм. У військово-польових умовах ці методи мали величезну перевагу, оскільки алюміній та кременій легко транспортувались, а другий компонент – вода зовсім не потребувала перевезення і завжди була на місці приготування водню.

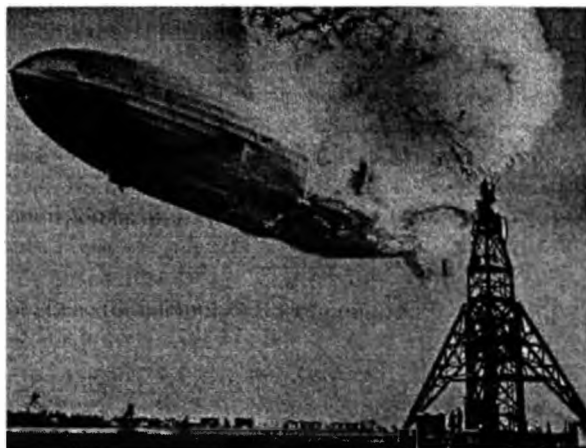


Рис. 23. Катастрофа найбільшого у світі німецького пасажирського дирижаблю «Гінденбург» (6 травня 1937 р.).



Рис. 24. Гарольд Клейтон Юрі (1893 – 1981).

V. Історія відкриття ізотопів Гідрогену

1. Водень є дивовижним первнем у тому плані, що його ізономи відрізняються низкою фізичних і хімічних властивостей. У свій час подібна відмінність надавала декому із вчених привід розглядати ізономи Гідрогену у якості самостійних первнів та шукати для них спеціальні місця у Періодичній системі. Тому історія відкриття ізотопів Гідрогену є особливо цікавою, будучи ніби своєрідним продовженням історії відкриття первня Гідрогену.

За основним ізоном Гідрогену закріпилась назва *«протій»*. Це єдиний випадок, коли ізономи одного і того ж первня мають різні назви і символи (H, D і T). Частка протію складає 99,99 %, решта – дейтерій; тритій міститься у надзвичайно малій кількості.

Виявити ізономи Гідрогену вчені безуспішно намагались у 20-х роках нашого століття, і поступово склалась думка, що Гідроген ізономів не має. У 1931 р. було зроблене припущення, що все ж у Гідрогені присутній важкий ізоном з масовим числом 2. А оскільки він повинен був бути вдвічі важчий за масою від свого легкого побратима, то вчені спробували виділити важкий Гідроген фізичними методами.

2. У 1932 р. американці Гарольд Юрі, Фердинанд Брікведде і Джордж Мьорфі проводили тривале випаровування рідкого водню і у залишку спектроскопічним методом знайшли шуканий важкий ізоном з атомною масою рівною 2 [62-65]. Дослідження проводили у Колумбійському університеті в США. За це відкриття **Г.К. Юрі** (1893-1981) (рис. 24) був нагороджений Нобелівською премією в 1934 р. Незабаром після цього, Дж.Н. Льюїс приготував важку воду, D₂O, електролізом води. На катоді йони Гідрогену H⁺ розряджаються швидше, ніж йони дейтерію D⁺. Після тривалого електролізу електроліт збагачується важкою водою. У атмосфері дейтерій був виявлений тільки у 1941 р. Назва *«дейтерій»* (лат. Deuterium, D) походить від гр. «дейтерос», що означає «другий, інший».

3. Коли в 1939 р. став відомий принцип дії атомної бомби і розпочались пошукові роботи ядерної зброї, науковці зрозуміли, що важка вода може бути використана як сповільнювач в ядерних реакторах для виробництва ядерного палива. Тому важка вода перетворилась з об'єкту наукового інтересу на стратегічний матеріал найвищого політичного значення. Ще у 1934 р. у Веморку (Норвегія), на заводі компанії Norsk Hydro була побудована перша промислова установка, здатна виробляти важку воду у якості побічного продукту виробництва добрив. Вона мала потужність 12 тонн за рік. Під час Другої світової війни, щоб запобігти розробці нацистами ядерної зброї, союзники вирішили знищити завод по виробництву важкої води. Мішенню диверсії стала електростан-

ція (60 МВт) на водоспаді Р'юкан у Телемарку (Норвегія). До початку німецького вторгнення у Норвегію 9 квітня 1940 р. «Друге бюро» (французька воєнна розвідка) вивезла 185 кг важкої води із заводу у нейтральну частину Норвегії. Фізик Фредерік Жоліо-Кюрі (1900-1958) отримав дозвіл на перевезення всього норвезького запасу, 185 кг, до Франції. Ця операція відбулася незадовго до німецької окупації Норвегії. Із Франції він був переданий до Англії. Німецькі спроби розробити атомну бомбу не вдавалися через відсутність важкої води, і виробництво у Р'юкан було перезапущене. Проте двічі воно знищувалось, спочатку британськими командними одиницями та членами Німецького руху опору, а пізніше знову британським повітряним нальотом [1].

4. Наступний ізотоп з масовим числом 3 – тритій (від гр. «tritos» – третій) – є радіоактивним і був відкритий у 1934 р. в Англії. «Надважкий Гідроген» ^3H (тритій) синтезували **Марк Оліфант** (1901-2000) (рис. 25), **Пол Гартек** (1902-1985) (рис. 26) та **Ернест Резерфорд** (1871-1937) (рис. 27) бомбардуванням дейтерованої ортофосфатної кислоти D_3PO_4 і $(\text{ND}_4)_2\text{SO}_4$ дейтронами за реакцією $^2\text{D} + ^2\text{D} = ^3\text{T} + ^1\text{H}$. [66, 67]. Ядро тритію є нестабільним і випромінює β -частинки. У 1939 р. Л. Альварес і Р. Корног виявили радіоактивність тритію, передбачену Т. Боннером у 1938 р. Тритій утворюється під час ядерних реакцій у верхніх шарах атмосфери. Природній вміст тритію дуже низький: концентрація тритію у атмосферному водні та у природних водах складала один атом на 10^{15} атомів протію та один атом на 10^{18} атомів протію відповідно [67]. Присутність тритію в атмосфері була доведена у 1950 р. Гартеком та Фалтінгсом [68], та у 1951 р. у природних водах Гроссе та ін. [69]. Атмосферні випробування ядерної зброї у 1950-х та 1960-х роках значно підвищили його вміст, оскільки Тритій є найважливішою складовою ядерної зброї.

5. 1 березня 1954 р. США підірвали першу 15-мегатонну водневу бомбу (найпотужнішу в історії американських ядерних випробувань) на крихітному атолі Бікіні на Маршалових островах. Бомба була у тисячу разів потужніша за скинуту на Хіросіму. Через три тижні з'ясувалося, що в цей час японська риболовецька шхуна, яка називалася «Lucky Dragon» («Щасливий дракон»), була неподалік (на відстані 129 км) від тестової зони. 23 члени її екіпажу постраждали від променевої хвороби. Вони були в числі тих 264 чоловік, які випадково зазнали радіації через вибух (хоча насправді цифра була значно більшою). Усе це викликало гучний міжнародний скандал [1, 70].

VI. Паливні елементи. Воднева енергетика

1. У 1839 р. англійський вчений сер Вільям Гров (1811-1839) (рис. 28) сконструював «газову



Рис. 25. Марк Оліфант (1901 – 2000).



Рис. 26. Пол Карл Марія Гартек (1902 – 1985).



Рис. 27. Ернест Резерфорд (1871 – 1937).



Рис. 28. Вільям Роберт Гров (1811 – 1896).

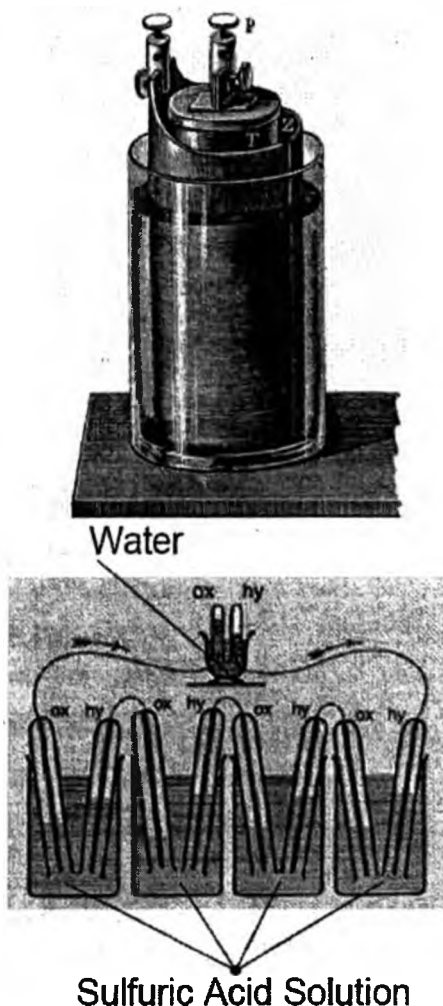


Рис. 29. Перший паливний елемент Грова, який складався із чотирьох гальванічних елементів (зовнішній вигляд та принцип дії). В якості електроліту використовувалася розведена сульфатна кислота, а в якості електродів – платина. У верхній частині скляних циліндрів електрод контактував з воднем (hy) і киснем (ox) відповідно. Струм, який виникав, знову використовувався для електролізу води [74].

вольтову батарею», яка була прототипом паливних елементів (рис. 29). Його експеримент ґрунтувався на факті, що проходження електричного струму через воду розкладає її на складові частини – водень та кисень. Тоді Гров провів зворотну реакцію – сполучення водню та кисню з метою вироблення електричної енергії та води [71]. Проте вчений не міг задовго до відкриття першого начала термодинаміки та введення поняття про енергію оцінити важливість своїх дослідів.

Термін «паливний елемент» був введений у науковий обіг пізніше, у 1889 р., Людвігом Мондом та Карлом Лангером, які, без сумніву, сконструювали справжній перший паливний воднево-кисневий елемент [72]. Вони встановили, що обернений до газів бік електродів повинен залишатися сухим. Подальший розвиток їхніх робіт затримався, оскільки вони не змогли знайти активних електродних матеріалів, дешевших за платину [73].

Проте перетворення паливних елементів у потужні джерела струму викликало чимало труднощів, і у 1866 р. був створений перший електромашинний генератор, який перетворював будь-який тип механічної енергії в електричну. Таким чином, паливні елементи втратили своє значення в якості генераторів електроенергії і надалі не вдосконалювалися аж до середини ХХ століття [1].

2. У 1938 році доктор Френсіс Томас Бекон (рис. 30), інженер Кембріджського університету, у Великій Британії розпочав своє дослідження водневих паливних елементів. До нього дослідники використовували пористі електроди із платини та сульфатну кислоту в електролітній ванні. Він замінив платинові електроди на більш дешевий нікель, а сульфатну кислоту на луг – гідроксид калію (в якому корозія електродів є значно меншою). Це був по суті перший лужний паливний елемент (ЛПЕ), названий «паливний елемент Бекона» [75].

Проте Бекону знадобилося 27 років, щоб удосконалити свій паливний елемент і в 1959 р. він продемонстрував 5-кіловатний паливний елемент, який здатний був забезпечити енергією зварювальний апарат. У жовтні того ж 1959 р. Harry Karl Ihrig



Рис. 30. Дослідник Томас Бекон поряд зі своїм паливним елементом.

продемонстрував трактор потужністю в 14,72 кВт, який став першим у світі транспортним засобом, що отримував живлення від паливного елемента.

Значно пізніше паливні елементи потужністю до 1 кВт стали використовуватися NASA у 1960-х роках для американських програм «Джеміні» та «Аполлон», у 80-і – 10 кВт для «Шаттла» та *світського «Бурану»*. Паливні елементи були використані для більш ніж 100 місій космічних апаратів NASA. NASA прорахували, що використовувати ядерний реактор було б занадто ризиковано, а звичайні акумулятори або сонячні батареї займають занадто багато простору. Крім того, водневі паливні елементи могли одночасно постачати корабель електроенергією, а екіпаж – водою. Паливні елементи також використовуються на підводних човнах [76].

Від 90-х років і донині триває розробка паливних елементів потужністю від 1 кВт до 10 МВт для стаціонарної автономної енергетики. Крім того, під сучасну пору розробляються портативні джерела електроенергії (потужність менше 100 Вт) для комп'ютерів, стільникових телефонів, фотоапаратів тощо. Як паливо у них використовується спирт – метанол, з якого одержують водень [77].

3. У 1970-х роках увага науковців була спрямована на нетрадиційні енергоносії. Розробляється концепція «водневої енергетики» (Дж. Бокріс, К. Марчетті, Д.П. Грегори, Т. Везіроглу та ін.). Хоча вперше використання водню як енергоносія описав у 1955 р. Едвард Юсті (1904-1986) (рис. 31) [78-80]. У цей час виходить ряд публікацій [81-84]. Зокрема, 1975 р. Джон Бокріс написав монографію «Energy, the solar hydrogen alternative» (Енергія, сонячно-воднева альтернатива). А в Україні вийшов переклад відомої книги Везіроглу Т.Н. (рис. 32) та ін. «Сонячно-воднева енергетика. Сила, яка здатна врятувати Землю» [85].

У 1990 р. почала функціонувати перша фабрика на сонячній енергії «Solar-Wasserstoff-Bayern» з виробництва водню. У 1993 р. побудований перший автобус на водневих паливних елементах. У 1999 р. у Гамбурзі (Німеччина) відкрито першу у світі заправочну водневу автомобільну станцію.

У 2001 р. відбулася демонстрація першого балону IV покоління для зберігання водню, стиснутого до 70 МПа.

Проте однією із проблем, яка перешкоджає широкому використанню водню як енергоносія, є пошук матеріалів для його зберігання та транспортування. Метал-гідридні батареї були першими матеріалами на основі Гідрогену, призначеними для зберігання енергії, тому що велика кількість

водню має бути збережена в одному з його електродів. Проривом у цій галузі науки та техніки було відкриття дешевого стопу металу LaNi_5 з чудовими можливостями для зберігання водню (Philips, Eindhoven) [87].

Проте матеріали для зберігання водню для застосування в автомобілях повинні мати більшу ємність зберігання водню. Пошуки ще тривають, проте проривом на шляху створення таких матеріалів є відкриття Богдановичем у 1996 р. титанвмісних алюмогідридів, які є перспективними акумуляторами водню [88].



Рис. 31. Едвард Юсті (1904 – 1986).



Рис. 32. Везіроглу Т. Неджат [86].

Література

1. A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, Hydrogen as a Future Energy Carrier (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008).
2. E. Eckermann, World History of the Automobile (Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 2001).
3. Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо, Химия элементов. В 2-х томах (БИНОМ, Москва, 2008).

4. P.M.D. Collins, *Platinum Metals Rev.*, 30 (3), 141 (1986).
5. J.W. Dobereiner, *Platinum Metals Rev.*, 9 (4), 136 (1965).
6. J.W. Döbereiner, *Zur Chemie des Platins in wissenschaftlicher und technischer Beziehung* (P. Balz, Stuttgart, 1836).
7. G.B. Kauffman, *Chem. Educator*, 4, 186 (1999).
8. R. Hoffmann, *American Scientist*, 86 (4), 326 (1998).
9. G. Kirchhoff, R. Bunsen, *Annalen der Physik und Chemie* (Poggendorff), 110 (6), 161 (1860).
10. T. Graham, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 156, 399 (1866).
11. Г.Г. Диогенов, *История открытия химических элементов (краткие очерки)* (Госуд.учеб.-педагог.изд-во Мин.просвещения РСФСР, Москва, 1960).
12. *Encyklopedia Polski* (Encyclopedia of Poland) (Ryszard Kluszczyński, Kraków, 1996).
13. M. Kucharski, Zygmunt Florenty Wroblewski. *Szkiec o zyciu i tworczości* (Uniwersytetu Jagiellonskiego, Krakow, 1997).
14. J. Dewar, *Collected Papers of Sir James Dewar* (University Press, Cambridge, 1927).
15. J. Dewar, *Proceedings of the Royal Society of London. Ser. A.*, 111 (759), (1926).
16. П.И. Воскресенский, *Техника лабораторных работ* (Химия, Москва, 1973).
17. Ю.А. Храмов, *Физики: биографический справочник* (Наука, Москва, 1983).
18. J.J. Balmer, *Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, 25, 80 (1885).
19. Н.О. Мчедлов-Петросян, *Вісник Харківського національного університету. Хімія*, 43 (976), 268 (2011).
20. В.Г. Хомяков, В.П. Машовец, Л.Л. Кузьмин, *Технология электрохимических производств* (Гос. науч.-тех. издательство химической литературы, Москва, 1949).
21. <http://www.dgfett.de/history/normann/laborbuch/index.php>.
22. Sørensen S. P. L., *Biochemische Zeitschrift*, 21, 131 (1909).
23. Sørensen S.P.L., *Enzymstudier II. Om Maalingen og Betydningen af Brintionkoncentrationen ved enzymatiske Processer. Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet*, 8, 1909, 1-153 + 373-7.
24. T. Lyman, *The Spectroscopy of the Extreme Ultra-Violet* (Longmans, Green and Co, New York, 1914).
25. W.M. Latimer, W.H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, 42 (7), 1419 (1920).
26. В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова, *Выдающиеся химики мира* (Высшая школа, Москва, 1991).
27. R. Mecke, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 28 (1), 261 (1924).
28. R. Mecke, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 31 (1), 709 (1925).
29. W. Heisenberg, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 41 (8-9), 239 (1927).
30. P. Häussinger, R. Lohmüller, A.M. Watson, *Hydrogen / in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 40 volumes.* – Weinheim: Wiley-VCH. John Wiley & Sons, Inc., 2002. – 30080 p.
31. K.F. Bonhoeffer, P. Harteck, *Naturwissenschaften*, 17 (11), 182 (1929).
32. K.F. Bonhoeffer, P. Harteck, *Naturwissenschaften*, 17 (18/19), 321 (1929).
33. K.F. Bonhoeffer, P. Harteck, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, 35 (9), 621 (1929).
34. A. Unsöld, *Ueber die Balmerserie des Wasserstoffs im Sonnenspektrum* (Springer, Berlin, 1930).
35. L.P. Hammett, A.J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (7), 2721 (1932).
36. E. Wigner, H.B. Huntington, *Journal of Chemical Physics*, 3 (12), 764 (1935).
37. E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound, *Phys. Rev.*, 69 (1-2), 37 (1946).
38. A.E. Finholt, Jr.A.C. Bond, H.I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (5), 1199 (1947).
39. H.I. Ewen, E.M. Purcell, *Nature*, 168 (4270), 356 (1951).
40. *Лауреаты Нобелевской премии, Энциклопедия* (Москва, 1992).
41. В.К. Воронов, Р.З. Сагдеев, *Основы магнитного резонанса* (Иркутск, 1995).
42. G.J. Kubas, R.R. Ryan, B.I. Swanson, *Journal of the American Chemical Society*, 106 (2), 451 (1984).
43. R.L. Sweany, *Journal of the American Chemical Society*, 107 (8), 2374 (1985).
44. R.H. Morris, J.F. Sawyer, M. Shiralian, *Journal of the American Chemical Society*, 107 (19), 5581 (1985).
45. I. Lundstrom, *Sensor and Actuators*, 1, 403 (1981).
46. H.M. Darnettun, L.-G. Petersson, D. Soderberg, *Applications of Surface Science*, 17 (3), 259 (1984).
47. J. Fogelberg, I. Lundstrom, L.G. Petersson, *Physica Scripta*, 35, 702 (1987).
48. K. Samwer, *Physics Reports*, 161 (1), 1 (1988).
49. K. Samwer, *Journal of the Less Common Metals*, 140, 25 (1988).
50. J.N. Huiberts, R. Griessen, J.H. Rector, R.J. Wijngaarden, J.P. Dekker, D.G. de Groot & N.J. Koeman, *Nature*, 380, 231 (1996).
51. W.L. Mao, H. Mao, Y. Meng, P.J. Eng, M.Y. Hu, *Science*, 314 (5799), 636 (2006).
52. S. Grebenev, B. Sartakov, J.P. Toennies, *Science*, 289 (5484), 1532 (2000).
53. E. Babaev, A. Sudbo, N.W. Ashcroft, *Nature*, 431, 666 (2004).

54. P. Cudazzo, G. Profeta, A. Sanna, A. Floris, A. Continenza, S. Massidda, E.K.U. Gross, *Physical Review Letters*, 100 (25), 257001 (2008).
55. E. Zurek, R. Hoffmann, N.W. Ashcroft, A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, *PNAS*, 106, 17640 (2009).
56. M.I. Eremets, I.A. Troyan, *Nature Materials*, 10 (12), 927 (2011).
57. W.J. Nellis, A.L. Ruoff, I.F. Silvera, *Journal of Physics: Condensed Matter*, (2012).
58. А.М. Голуб, *Загальна та неорганічна хімія. У 2-х томах. Т.1 (Вид-во Київського ун-ту, Київ, 1968).*
59. О.А. Старосельская-Никитина, *Очерки по истории науки и техники периода французской буржуазной революции 1789-1794 (АН СССР, Москва, 1946).*
60. J. Duggan, LZ 129 "Hindenburg": The Complete Story (Zeppelin Study Group, Ickenham, UK, 2002).
61. W.W. Luce, *The Hindenburg disaster of 1937 (Chelsea House, New York, 2008).*
62. H.C. Urey, F.G. Brickwedde, G.M. Murphy, *Phys. Rev.*, 39 (1), 164 (1932).
63. H.C. Urey, F.G. Brickwedde, G.M. Murphy, *Phys. Rev.*, 40 (1), 1 (1932).
64. G.D. Considine, P.H. Kulik, *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia. Three Volume Set, 10th edition. - V.1 (Wiley-Interscience. A John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008).*
65. G.B. Considine, *Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry. 5th edition (Wiley-Interscience. A John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2005).*
66. M.L.E. Oliphant, P. Harteck, O.M. Rutherford, *Proc. R. Soc. Lond.*, 144, 692 (1934).
67. M. Kakiuchi, *Hydrogen: Inorganic Chemistry / in King R.B. Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Second Edition. (John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, England; Hoboken, NJ, 2005).*
68. P. Harteck, V. Faltings, *Nature*, 166, 1109 (1950).
69. A.V. Grosse, W.M. Johnston, R.L. Wolfgang, W.F. Libby, *Science*, 113, 2923 (1951).
70. <http://www.nuclearclaimstribunal.com/testing.htm>.
71. W.R. Grove, *Phil. Mag.*, 14, 139 (1839).
72. L. Mond, C. Langer, *Proc. R. Soc. Lond.*, 46, 296 (1889).
73. Э. Юсти, А. Винзель, *Топливные элементы (Мир, Москва, 1964).*
74. W. Ostwald, *Elektrochemie (Von Veit & Comp., Leipzig, 1896).*
75. F.T. Bacon, *The High-Pressure Hydrogen-Oxygen Fuel Cell (Reinhold Publ, Corp., N.-Y., 1960).*
76. http://inventors.about.com/od/fstartinventions/a/Fuel_Cells.htm.
77. Г. Ковтун, Є. Полункін, *Паливний елемент – основа водневої енергетики, Вісн. НАН України*, 3, 78, (2006).
78. E.J. Justi, *Akad. Wiss. Lit. (Mainz, 1955).*
79. E. Justi, A. Winsel, *Naturwissenschaften*, 47 (13), 289 (1960).
80. E. Justi, *Naturwissenschaften*, 48 (16), 537 (1961).
81. J. Bockris, *Energy - The Solar Hydrogen Alternative (Australia and New Zealand Book Co., 1975).*
82. J. Bockris, E. Justi, *Wasserstoff, die Energie für alle Zeiten: Konzepte. Sonnen-Wasserstoff-Wirtschaft (Pfriemer, München, 1980).*
83. J. Bockris, T.H. Veziroğlu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 8 (5), 323 (1983).
84. J. Bockris, E.W. Justi, *Wasserstoff – die Energie für alle Zeiten (Gütersloh, Bauverlag, 1988).*
85. Д.О.М. Бокріс, Т.Н. Везіроглу, Д. Сміт, *Сонячно-воднева енергетика (Видавництво ІПМ НАНУ, Київ, 2006).*
86. <http://www.iahe.org>.
87. H.J.H. Van Deutekom, P. Eindhoven, *Patent file 7702259 (The Netherlands, 1977).*
88. B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *Journal of Alloys and Compounds*, 253-254, 1 (1997).

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Старко Ірина Юрївна – студентка 4 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.