H-Pd

Популярная библиотека химических элементов



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Популярная библиотека химических элементов

Книга первая

ВОДОРОД — ПАЛЛАДИЙ

Издание 3-е,
исправленное и дополненное,
в двух книгах



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1983

П 57

«Популярная библиотека химических элементов» содержит сведения обо всех элементах, известных человечеству. Сегодня их 107, причем некоторые получены искусственно.

Как неодинаковы свойства каждого из «кирпичей мироздания», так же неодинаковы их истории и судьбы. Одни элементы, такие, как медь, железо, сера, углерод, известны с доисторических времен. Возраст других измеряется только веками, несмотря на то, что ими, еще не открытыми, человечество пользовалось в незапамятные времена. Достаточно вспомнить о кислороде, открытом лишь в XVIII веке. Третьи открыты 100—200 лет назад, но лишь в наше время приобрели первостепенную важность. Это уран, алюминий, бор, литий, бериллий. У четвертых, таких, как, например, европий и скандий, рабочая биография только начинается. Пятые получены искусственно методами ядерно-физического синтеза: технеций, плутоний, менделевий, курчатовий... Словом, сколько элементов, столько индивидуальностей, столько историй, столько неповторимых сочетаний свойств.

В первую книгу вошли материалы о 46 первых, по порядку атомных номеров, элементах, во вторую — обо всех остальных.

18.2

Ответственный редактор
академик
И. В. ПЕТРЯНОВ-СОКОЛОВ

Составители
В. В. СТАНЦО, М. Б. ЧЕРНЕНКО

П $\frac{1802000000\text{-}104}{054(02)\text{-}83}$ 40-82 НП

© Издательство «Наука», 1983 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

"Я знаю, люди состоят из атомов, частиц, как радуги из светящихся пылинок или фразы из букв. Стоит изменить порядок, и наш смысл меняется" (А. Вознесенский). С небольшой поправкой на поэтическую вольность этот тезис можно принять.

"Элементы химические — совокупности атомов, обладающих одинаковым зарядом ядра; образуют все многообразие простых и сложных веществ". Таково строгое энциклопедическое определение элементов.

Вероятно, почти о каждом из 107 известных ныне элементов написаны научные монографии. Не раз предпринимались попытки рассказать популярно обо всех элементах сразу, в одной книге, адресованной массовому читателю. В результате получались "ножницы": с одной стороны — сугубо научные монографии, представляющие интерес и понятные лишь узкому кругу специалистов, а с другой — книги, построенные по принципу „путевых очерков". Авторы их, несомненно, руководствовались самыми добрыми намерениями, но физически не могли втиснуть в строго ограниченное издательствами количество печатных листов все самое интересное и самое важное обо всех химических элементах. К тому же, вряд ли есть на земле человек, который хорошо знал бы все элементы.

В настоящее издание "Популярной библиотеки химических элементов" вошли материалы обо всех химических элементах, открытых до 1 января 1983 г.; здесь читатель найдет сведения об истории открытия, физических и химических свойствах, важнейших соединениях, методах получения, областях применения и потенциальных возможностях каждого из элементов в эпоху научно-технической революции.

"Популярная библиотека химических элементов" предназначена прежде всего тем, кто учится, и тем, кто учит: школьникам-старшеклассникам и студентам, учителям, преподавателям вузов и техникумов. Это издание может

быть также полезно широкому кругу химиков и инженерно-технических работников как средство предварительного ознакомления с каждым конкретным элементом. Прежде всего это касается редких, рассеянных и искусственно полученных элементов.

В книге помимо основных сведений о каждом элементе содержится информация о неожиданных применениях элементов и соединений, минералах, изотопах, любопытных или курьезных фактах из истории элементов. В историческую часть многих разделов включены фрагменты документов, писем и высказываний выдающихся ученых о роли того или иного элемента в жизни человечества. Особенно широко, что естественно для такой книги, представлены работы первооткрывателя периодической системы элементов гениального русского химика Дмитрия Ивановича Менделеева.

В основу "Популярной библиотеки химических элементов" — и первых изданий, и этого тоже — положены публикации научно-популярного журнала Академии наук СССР "Химия и жизнь".

Первое издание "Библиотеки" (1971—1974) было предпринято в связи со 100-летием периодического закона химических элементов.

Во втором (1977 г.) издании были обновлены практически все материалы. Включены были также материалы о вновь открытых элементах № 106 и 107.

Нынешнее — третье — издание в основном аналогично второму, внесены лишь частные уточнения и дополнения. Названия соединений, как и в предыдущих изданиях, даны в соответствии с русской номенклатурой неорганических соединений. Для молодых читателей, привыкших к оксидам, гидроксидам, пероксидам и прочим атрибутам международной номенклатуры, напомним, что закисью и окисью называются оксиды соответственно в низшей и высшей степенях окисления, а гидроокиси — то же самое, что гидроксиды, перекиси — пероксиды и т. д.

В издание впервые включен справочный аппарат: таблицы "Константы и свойства", таблицы перевода единиц измерения в интернациональную систему СИ, именной указатель. Эти материалы помещены в конце второй книги.

ЗАКОН МЕНДЕЛЕЕВА — ЗАКОН ПРИРОДЫ

1 марта 1969 г. исполнилось 100 лет со дня открытия одного из величайших законов современного естествознания — периодического закона химических элементов.

В этот день в 1869 г., молодой, тогда мало известный русский ученый Дмитрий Иванович Менделеев разослал многим ученым-химикам разных стран небольшой печатный листок, скромно озаглавленный: «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве».

Современники еще не подозревали, что в науке совершилось великое историческое событие: в необозримый хаос разрозненных сведений о природе и свойствах химических элементов и их соединений вошли ясность и порядок, преобразовав древнюю химию из эмпирического искусства в строгую и точную науку.

История — сурова. Она придирчиво сортирует все, что найдено и создано человеком. Очень немногое она хранит в течение века. Удивительная и привычная простота и четкость менделеевской таблицы из школьного учебника наших дней скрывает теперь от нас ту непостижимую, гигантскую, кропотливую работу по освоению и переработке всего, что было найдено и познано до Менделеева, которую пришлось ему выполнить, чтобы стала возможной и осуществимой гениальная интуитивная догадка о существовании в мире закона периодичности свойств элементов.

Вопрос о методе работы гения, конечно, очень интересен и важен. Много серьезных научных исследований было посвящено истории открытия Менделеева. Если поверить ему самому, то все было очень просто: нужно было только расположить все элементы в ряд по возрастанию их атомных весов — и периодическая повторяемость их химических свойств сразу себя наглядно проявила. Для этого достаточно быть хорошим химиком, знать химию.

Так ли это было на самом деле? Вряд ли. Скромность великого ученого может ввести в заблуждение.

Мы теперь знаем 107 элементов — от водорода до 107-го, еще безымянного. В 1869 г. на своем первом листочке Менделеев разместил всего только 63 элемента, но уже и тогда оставил четыре пустых места. А из всех этих известных тогда элементов достаточно хорошо изученными, такими, у которых были надежно определены атомные веса (как мы их знаем теперь), можно считать всего только 48 элементов... Атомный вес всех остальных элементов был известен химикам времен Менделеева неточно или неверно. Совокупность всех знаний об элементах в то время не могла привести «хорошего химика» к периодичности.

Расположив элементы в ряд по возрастанию неверных (о чем тогда никто не знал) значений атомных весов, ни один химик в мире не мог бы обнаружить никакой общей закономерности в их свойствах, тем более что о существовании еще не известных элементов в те времена вообще никто не мог подозревать.

У Менделеева были предшественники. Много больших и славных ученых, заслуженно ставших известными за свои попытки установить закономерность в мире химических элементов, искали истину. Они много сделали для подготовки открытия великого закона природы, много важных отдельных закономерностей было ими подмечено. Но великая тайна осталась для них недоступной.

Все они хорошо знали химию, но этого было мало. Они не подозревали, что во всей необъятной сложности сведений, накопленных наукой, есть «пустые места» и грубые ошибки. Эти пустые места и грубые ошибки нельзя было преодолеть без периодического закона — а закон нельзя было вывести, пока были пустые места и грубые ошибки. Его нельзя было открыть, опираясь только на известное. Нужна была прозорливость гения, способного почувствовать великий порядок в видимом хаосе уже познанных свойств вещества. Нужна была непостижимая способность к обобщению, чтобы в бесконечном многообразии увидеть всеобъемлющую простоту закона. Нужна была могучая интуиция, продвигающая познание за пределы известного. Нужна и великая научная смелость. В науку должен был прийти Менделеев.



ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ
МЕНДЕЛЕЕВ

Фотография 1869 г.

Немало законов природы открыто человеком. Они различны и по объему познанного, и по тому, в каких областях познания мира они действенны. Их трудно сравнивать между собой. Но есть все же непреложный критерий сравнения: законы можно сравнивать по самому главному — по возможности предсказания нового, предвидения неизвестного.

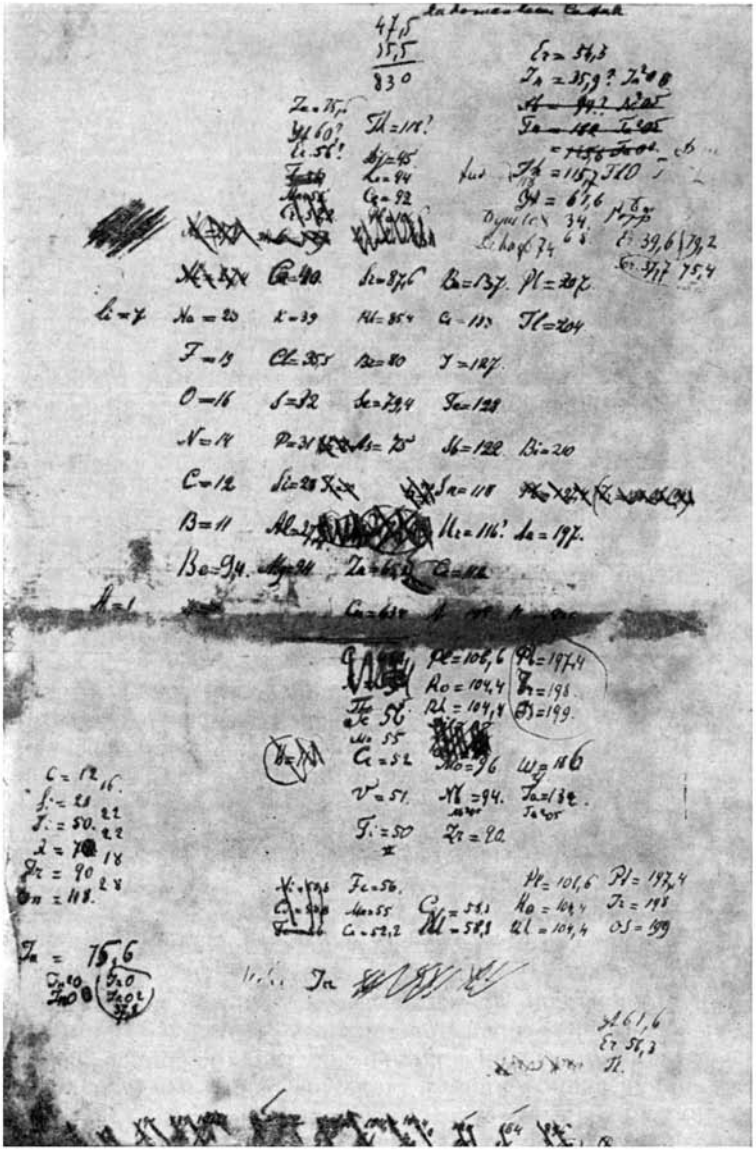
Закон Менделеева в этом не имеет равных себе. Даже при самой первой формулировке закона — при составлении первого варианта периодической таблицы — Менделеев должен был основывать размещение элементов в таблице на предсказаниях, вытекающих из самого периодического закона. Это — яркий пример диалектической логики познания.

Для того чтобы расположить химические элементы на самом первом листочке в соответствии с периодическим законом и построить свою первую периодическую таблицу, Менделеев оставил в ней **пустые** места и принял **новые** значения атомных весов для многих элементов. По существу уже это было предсказанием.

Эти пустые места и исправленные значения атомных весов, определяющие положение химических элементов в системе, были абсолютно недопустимы с точки зрения химика прошлого столетия и абсолютно необходимы для установления периодического закона.

Чтобы решиться на столь далеко идущие предсказания, каждое из которых должно быть доказано, нужна страстная вера в истинность, в свою правоту, нужны непревзойденная решимость и смелость. Это и отличает Менделеева от всех его предшественников, которые не соглашались с ним или оспаривали приоритет открытия. Никто из них не смог подняться до возможности предсказания. Лотар Мейер, видный немецкий исследователь, ближе других подошедший к обнаружению естественного закона химических элементов, критикуя взгляды Менделеева, считал, что вообще «было бы поспешно изменять доныне принятые атомные веса на основании столь непрочного исходного пункта», имея в виду периодический закон.

Почти 40 лет работал Менделеев над открытием периодического закона и над его развитием. Основываясь на своей уверенности в его истинности, в том, что это подлинный закон природы, Менделеев сам предсказал существование **двенадцати** новых неизвестных науке элементов,



Первый набросок таблицы Менделеева, 1869 г.

о которых никто в мире до него и подозревать не мог. Он не только подробно описал свойства некоторых элементов и свойства их соединений, но даже предсказал те способы, при помощи которых они впоследствии будут найдены. Интересно, что уже в первом издании «Основ химии» Менделеев предусмотрел **пять** свободных мест за ураном в конце таблицы, как будто почти за 100 лет предвидел открытие трансуранов.

Уже только предсказания Менделеева стали великой задачей для химии на будущее. Указан был путь направленного поиска. Химики после Менделеева знали, где и как искать неизвестное. Он научил химию предвидеть. Много больших ученых, пользуясь методом Менделеева, следовали его примеру и тоже предсказывали и описывали неизвестные, еще не найденные элементы. Все предсказанное на основе периодического закона самим Менделеевым и его последователями — все новые элементы, все подтвердилось. История науки не знает другого подобного триумфа.

Но не только в открытии нового заключался научный завет, оставленный Менделеевым науке. Он поставил перед наукой еще более грандиозную задачу.

Менделеев открыл новый закон природы. Вместо разрозненных, не связанных между собою веществ перед наукой встала единая стройная система, объединившая в единое целое все элементы Вселенной. Открытие взаимной связи между всеми элементами, между их физическими и химическими свойствами поставило научно-философскую проблему огромной важности: эта взаимная связь, это единство должны быть объяснены.

Исследования Менделеева дали прочный и надежный фундамент попыткам объяснить строение атома: после открытия периодического закона стало ясно, что атомы всех элементов должны быть построены «по единому плану», что в их устройстве должна быть отображена периодичность свойств элементов.

Только та модель атома могла иметь право на признание и развитие, которая приближала бы науку к пониманию загадки положения элемента в таблице Менделеева. Величайшие ученые нашего столетия, решая эту большую проблему, раскрыли строение атома — так закон Менделеева оказал огромное влияние на развитие всех современных знаний о природе вещества.

Все успехи химии наших дней, успехи атомной и ядерной физики, включая атомную энергетику и синтез искусственных элементов, стали возможными лишь благодаря периодическому закону. В свою очередь успехи атомной физики, появление новых методов исследования, развитие квантовой механики расширили и углубили сущность периодического закона.

За истекшее столетие закон Менделеева — подлинный закон природы — не только не устарел и не утратил своего значения. Наоборот, развитие науки показало, что его значение до конца еще не познано и не завершено, что оно много шире, чем мог предполагать его творец, чем думали до недавнего времени ученые. Недавно установлено, что закону периодичности подчиняется не только строение внешних электронных оболочек атома, но и тонкая структура атомных ядер. По-видимому, и те закономерности, которые управляют сложным и во многом непонятым миром элементарных частиц, также имеют в своей основе периодический характер.

И теперь, спустя долгие годы, по-прежнему справедливы полные достоинства слова самого Менделеева: «...вышеизложенное содержит далеко не все то, что увидели до сих пор через телескоп периодического закона в безграничной области химических эволюций, и тем паче не все то, что можно еще увидеть».

Столетие со дня открытия периодического закона наша страна и весь мир отмечали как торжественный научный праздник в честь Дмитрия Ивановича Менделеева, великого русского химика, гениального ученого и мыслителя, великого патриота, заслуги которого перед наукой, перед промышленностью, перед родиной и всем человечеством только в наше время могут быть осознаны во всем их величии.

И. В. ПЕТРЯНОВ-СОКОЛОВ

1969 г.

ВОДОРОД



Обычно, чтобы подчеркнуть значение того или иного элемента, говорят: если бы его не было, то случилось бы то-то и то-то. Но, как правило, это не более чем риторический прием. А вот водорода может когда-нибудь действительно не стать, потому что он непрерывно сгорает в недрах звезд, превращаясь в инертный гелий. И когда запасы водорода иссякнут, жизнь во Вселенной станет невозможной — и потому, что погаснут солнца, и потому, что не станет воды...

Водород и Вселенная

Когда-то люди обожествляли Солнце. Но теперь оно стало объектом точных исследований, и мы редко задумываемся о том, что само наше существование целиком и полностью зависит от происходящих на нем процессов.

Каждую секунду Солнце излучает в космическое пространство энергию, эквивалентную примерно 4 млн. т массы. Эта энергия рождается в ходе слияния четырех ядер водорода, протонов, в ядро гелия; реакция идет в несколько стадий, а ее суммарный результат записывается вот таким уравнением

$$4\,{}_1^1H^+ \rightarrow {}_2^4He^{2+} + 2e^+ + 26{,}7 \text{ Мэв}.$$

Много это или мало — 26,7 Мэв на один элементарный акт? Очень много: при «сгорании» 1 г протонов выделяется в 20 млн. раз больше энергии, чем при сгорании 1 г каменного угля. На Земле такую реакцию еще никто не наблюдал: она идет при температуре и давлении, существующих лишь в недрах звезд и еще не освоенных человеком.

Мощность, эквивалентную ежесекундной убыли массы в 4 млн. т, невозможно представить: даже при мощнейшем термоядерном взрыве в энергию превращается всего около 1 кг вещества. Но если отнести всю излучаемую Солнцем энергию к его полной массе, то выяснится невероятное: удельная мощность Солнца окажется ничтожно малой — много меньше, чем мощность такого «тепловыделяющего



Генри Кавендиш (1731—1810) — английский химик и физик, один из основоположников химии газов. В 1766 г. он получил в чистом виде водород и углекислый газ и измерил их плотность; спустя 23 года определил точный состав воздуха и воды. Труды Кавендиша по электричеству не нашли признания при жизни ученого — лишь через 69 лет после смерти Кавендиша были опубликованы его интересные работы в этой области

устройства», как сам человек. И расчеты показывают, что Солнце будет светить, не ослабевая, еще по меньшей мере 30 млрд. лет.

Что и говорить, на наш век хватит.

Наше Солнце по меньшей мере наполовину состоит из водорода. Всего на Солнце обнаружено 69 химических элементов, но водород — преобладает. Его в 5,1 раза больше, чем гелия, и в 10 тыс. раз (не по весу, а по числу атомов) больше, чем всех металлов, вместе взятых. Этот водород расходуется не только на производство энергии. В ходе термоядерных процессов из него образуются новые химические элементы, а ускоренные протоны выбрасываются в околосолнечное пространство.

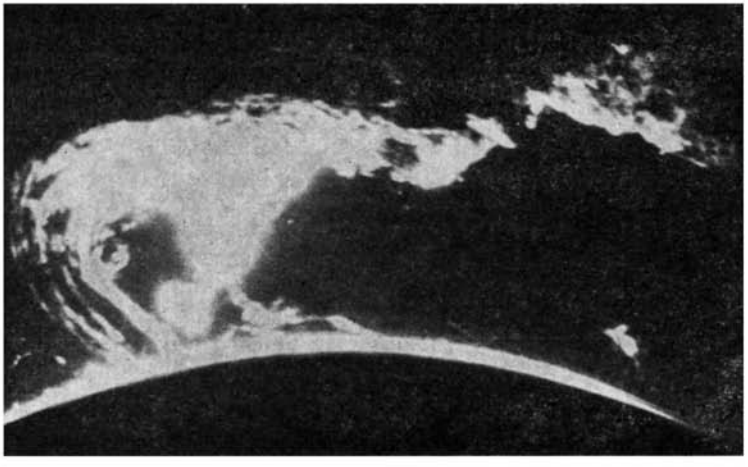
Последнее явление, получившее название «солнечного ветра», было открыто сравнительно недавно во время исследования космического пространства с помощью искусственных спутников. Оказалось, что особенно сильные порывы этого «ветра» возникают во время хромосферных вспышек. Достигнув Земли, поток протонов, захваченный ее магнитным полем, вызывает полярные сияния и нарушает радиосвязь, а для космонавтов «солнечный ветер» представляет серьезную опасность.

Но только ли этим ограничивается воздействие на Землю потока ядер солнечного водорода? По-видимому, нет. Во-первых, поток протонов рождает вторичное космическое излучение, достигающее поверхности Земли; во-вторых, магнитные бури могут влиять на процессы жизнедеятельности; в-третьих, захваченные магнитным полем Земли ядра водорода не могут не сказываться на ее массообмене с космосом.

Судите сами: сейчас в земной коре из каждых 100 атомов 17 — это атомы водорода. Но свободного водорода на Земле практически не существует: он входит в состав воды, минералов, угля, нефти, живых существ... Только вулканические газы иногда содержат немного водорода, который в результате диффузии рассеивается в атмосфере. А так как средняя скорость теплового движения молекул водорода из-за их малой массы очень велика — она близка ко второй космической скорости,— то из слоев атмосферы эти молекулы улетают в космическое пространство.

Но если Земля теряет водород, то почему она не может его получать от того же Солнца? Раз «солнечный ветер» — это ядра водорода, которые захватываются магнитным полем Земли, то почему бы им на ней не остаться?

Более половины массы Солнца состоит из водорода. Этот элемент служит топливом, позволяющим Солнцу светить миллиарды лет



Ведь в атмосфере Земли есть кислород; реагируя с залетевшими ядрами водорода, он свяжет их, и космический водород рано или поздно выпадет на поверхность планеты в виде обыкновенного дождя. Более того, расчет показывает, что масса водорода, содержащегося в воде всех земных океанов, морей, озер и рек, точно равна массе протонов, занесенных «солнечным ветром» за всю историю Земли. Что это — простое совпадение?

...Мы должны сознавать, что наше Солнце, наше водородное Солнце,— это лишь заурядная звезда во Вселенной, что существует неисчислимое множество подобных звезд, удаленных от Земли на сотни, тысячи и миллионы световых лет. И кто знает — может быть именно в диапазоне радиоизлучения межзвездного водорода (запомните — 21 сантиметр!) человечеству впервые удастся связаться с инопланетными цивилизациями... Как говорится, поживем — увидим.

Водород и жизнь

Еще раз о том, что нелепо говорить: «Если бы в природе не было того-то, то не было бы того и этого». Дело в том, что картина мира, которую мы имеем возможность сейчас наблюдать, сложилась именно в результате того, что существует в действительности...

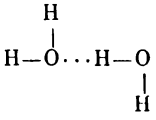
Скажем, писатели любят населять планеты, где вместо воды — фтористый водород или аммиак, а основой жизни служит не углерод, а кремний. Но почему же «кремниевая» жизнь не существует на нашей планете, где кремния хоть отбавляй? Не потому ли, что кремний — просто неподходящая основа для жизни?

Однако если и углероду, и кислороду изощренная человеческая фантазия иногда все же находит замену, то ничто не сможет заменить водород. Дело в том, что у всех элементов есть аналоги, а у водорода — нет. Ядро этого атома — элементарная частица, и это не может не сказываться на свойствах атома.

Любой атом, за исключением атома водорода, в обычных условиях не может лишиться всех электронов: у него остается хотя бы еще одна электронная оболочка, и эта оболочка, несущая отрицательные заряды, экранирует ядро. А вот ион водорода — это «голый», положительно заряженный протон, и он может притягиваться к электрон-

ным оболочкам других атомов, испытывая при этом не особенно сильное отталкивание от ядра.

И вот что получается. Скажем, в молекуле воды обе валентности атома кислорода насыщены и, казалось бы, между двумя молекулами никакой дополнительной связи возникнуть не может. Но когда атом водорода одной молекулы воды приближается к атому кислорода другой молекулы, то между протоном и электронной оболочкой кислорода начинает действовать сила дополнительного притяжения, и образуется особая, так называемая водородная связь

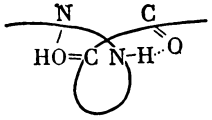


Такие связи раз в двадцать слабее обычных, но все же роль их огромна. Взять, к примеру, ту же самую воду: многие ее удивительные свойства определяются именно необычайно развитыми водородными связями. Попробуйте хотя бы предсказать ее температуру плавления, основываясь на константах соединений водорода с соседями кислорода по периодической системе — азотом и фтором или аналогами — серой и селеном.

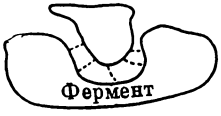
Аммиак плавится при −77,7° С, фтористый водород при — 92,3° С; следовательно, вода, вроде бы, должна иметь промежуточную температуру плавления около −85° С. Селенистый водород плавится при −64° С, сероводород при −82,9° С; следовательно, точка плавления воды, как аналогичного производного с меньшим молекулярным весом, должна быть еще ниже... Но нет, ее действительная температура плавления оказывается почти на сотню градусов выше предсказанной теоретически, и виной тому — слабые, но многочисленные межмолекулярные водородные связи, которые кислород в силу специфического строения электронной оболочки способен образовывать в значительно большей мере, чем азот, фтор, сера или селен.

Водородные связи лежат в основе самых тонких явлений жизнедеятельности. Например, именно благодаря этим связям ферменты способны специфически распознавать вещества, реакции которых они ускоряют. Дело в том, что белковая цепь каждого фермента имеет строго определенную пространственную конфигурацию, закреп-

ленную множеством внутримолекулярных водородных связей между группировками атомов C=O и N—H



В свою очередь молекула вещества имеет группировки, способные давать водородные связи с определенным участком молекулы фермента — так называемым активным центром



В результате внутримолекулярные связи в этом веществе ослабевают, и фермент буквально «раскусывает» молекулу



Но этим не ограничивается роль слабых водородных связей в процессах жизнедеятельности. Именно благодаря этим связям происходит точное копирование молекулы ДНК, передающей из поколения в поколение всю генетическую информацию; водородные связи определяют специфичность действия многих лекарственных препаратов; ответственны они за вкусовые ощущения, и за способность наших мышц сокращаться... Одним словом, в живой природе атом водорода действительно незаменим.

Водород и наука

В самом конце XVIII и начале XIX в. химия вступила в период установления количественных закономерностей: в 1803 г. Джон Дальтон сформулировал закон кратных отношений (вещества реагируют между собой в весовых отношениях, кратных их химическим эквивалентам). Тогда же им была составлена первая в истории химической нау-

ки таблица относительных атомных весов элементов. В этой таблице на первом месте оказался водород, а атомные веса других элементов выражались числами, близкими к целым.

Особое положение, которое с самого начала занял водород, не могло не привлечь внимания ученых, и в 1811 г. химики смогли ознакомиться с гипотезой Уильяма Праута, развившего идею философов древней Греции о единстве мира и предположившего, что все элементы образованы из водорода как из самого легкого элемента. Прауту возражал Йенс Якоб Берцелиус, как раз занимавшийся уточнением атомных весов: из его опытов следовало, что атомные веса элементов не находятся в целочисленных отношениях к атомному весу водорода. «Но,— возражали сторонники Праута,— атомные веса определены еще недостаточно точно» — и в качестве примера ссылались на эксперименты Жана Стаса, который в 1840 г. исправил атомный вес углерода с 11,26 (эта величина была установлена Берцелиусом) на 12,0.

И все же привлекательную гипотезу Праута пришлось на время оставить: вскоре тот же Стас тщательными и не подлежащими сомнению исследованиями установил, что, например, атомный вес хлора равен 35,45, т. е. никак не может быть выражен числом, кратным атомному весу водорода...

Но вот в 1869 г. Дмитрий Иванович Менделеев создал свою периодическую классификацию элементов, положив в ее основу атомные веса элементов как их наиболее фундаментальную характеристику. И на первом месте в системе элементов, естественно, оказался водород.

С открытием периодического закона стало ясно, что химические элементы образуют единый ряд, построение которого подчиняется какой-то внутренней закономерности. И это не могло вновь не вызвать к жизни гипотезу Праута — правда, в несколько измененной форме: в 1888 г. Уильям Крукс предположил, что все элементы, в том числе и водород, образованы путем уплотнения некоторой первичной материи, названной им протилом. А так как протил, рассуждал Крукс, по-видимому, имеет очень малый атомный вес, то отсюда понятно и возникновение дробных атомных весов.

Против этой гипотезы Менделеев возражал: «...дайте что-либо индивидуализированное и станет легко понять

возможность видимого многообразия. Иначе — единое как же даст множество?» То есть, по мнению создателя периодической системы, один сорт частиц не может служить основой для построения системы элементов, обладающих столь разнообразными свойствами.

Но вот что любопытно. Самого Менделеева необычайно занимал вопрос: а почему периодическая система должна начинаться именно с водорода? Что мешает существованию элементов с атомным весом, меньше единицы? И в качестве такого элемента в 1905 г. Менделеев называет... «мировой эфир». Более того, он помещает его в нулевую группу над гелием и рассчитывает его атомный вес — 0,000001! Инертный газ со столь малым атомным весом должен быть, по мнению Менделеева, всепроникающим, а его упругие колебания могли бы объяснить световые явления...

Увы, этому предвидению великого ученого не было суждено сбыться. Но Менделеев был прав в том отношении, что элементы не построены из тождественных частиц: мы знаем теперь, что они построены из протонов, нейтронов и электронов.

Но позвольте, воскликнете вы, ведь протон — это ядро атома водорода. Значит Праут был все-таки прав?

Да, он действительно был по-своему прав. Но это была, если можно так выразиться, преждевременная правота, потому что в то время ее нельзя было ни по-настоящему подтвердить, ни по-настоящему опровергнуть...

Впрочем, сам водород сыграл в истории развития научной мысли еще немалую роль. В 1913 г. Нильс Бор сформулировал свои знаменитые постулаты, объяснившие на основе квантовой механики особенности строения атома и внутреннюю сущность закона периодичности. И теория Бора была признана потому, что рассчитанный на ее основе спектр водорода полностью совпал с наблюдаемым.

И все же история идеи, высказанной более 150 лет назад, еще не окончена. Одна из головоломнейших задач, стоящих перед сегодняшней наукой, заключается в том, чтобы найти закономерность в свойствах так называемых элементарных частиц, которых сейчас насчитывается уже много десятков. Ученые делают попытки свести их в своеобразную периодическую систему, но разве это не указывает на то, что все-таки существуют какие-то «кирпичи мироздания», из которых и построены все элементарные

частицы,— и атомы, и молекулы, и мы с вами, в конце концов?

Физики предположили, что такие частицы существуют, и назвали их кварками. Правда, кварки оказались довольно своеобразными кирпичами мироздания: в свободном виде их получить нельзя. Почему — это уже другой разговор. Для нас сейчас важно, что мысль о частицах, из которых построено все, осталась такой же привлекательной, как и два тысячелетия, и полтора века назад.

Идея единства мира живет и развивается, и наступит время, когда она получит свое логическое завершение.

Водород и практика

Сразу же оговоримся: в отличие от «науки», как области чистых идей, «практикой» мы назовем все, что служит практической деятельности человека — пусть это даже будет деятельность ученого-экспериментатора.

Химик имеет дело с водородом прежде всего как с веществом, обладающим свойствами идеального восстановителя.

Но откуда взять водород? Конечно, проще всего из баллона. Из зеленого баллона с красной надписью «Водород» и с вентилем с «левой» резьбой (горючий газ!). Но если баллона под руками нет?

Водород можно получать взаимодействием металлов с кислотами:

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow.$$

Но этот водород не может быть идеально чистым, потому что нужны идеально чистые металл и кислота. Чистый водород получал еще Лавуазье, пропуская пары воды через раскаленный на жаровне ружейный ствол:

$$4H_2O + 3Fe \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow.$$

Но и этот способ не слишком удобен, хотя в современной лаборатории можно обойтись кварцевой трубкой, наполненной железными стружками и нагреваемой в электропечи.

Электролиз! Дистиллированная вода, в которую для повышения электропроводности добавлено немного серной кислоты, разлагается при прохождении постоянного тока:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

К вашим услугам — водород почти идеальной чистоты, его нужно только освободить от мельчайших капелек воды. (В промышленности в воду добавляют щелочь, а не кислоту — чтобы не разрушалась металлическая аппаратура.)

А теперь будем медленно пропускать этот водород через воду, в которой взмучен хлористый палладий. Почти сразу начнется восстановление, и осадок почернеет — получится палладиевая чернь

$$PdCl_2 + H_2 \rightarrow Pd + 2HCl.$$

Палладиевая чернь — прекрасный катализатор для гидрирования разнообразных органических соединений. А катализатор тут нужен потому, что молекулярный водород весьма инертен: даже с кислородом при обычных условиях он реагирует необычайно медленно. Ведь сначала молекула водорода должна диссоциировать на атомы, а для этого на каждый моль водорода (т. е. всего на 2 г!) нужно затратить 104 ккал. А вот на поверхности катализатора этот процесс идет с гораздо меньшими затратами энергии, водород резко активизируется.

Пожалуй, не стоит много говорить о роли катализаторов в современной химической технологии: в их присутствии проводится подавляющее большинство процессов. И важнейший среди них — синтез аммиака из водорода и атмосферного азота:

$$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3.$$

При этом водород добывают или из воды и метана по так называемой реакции конверсии

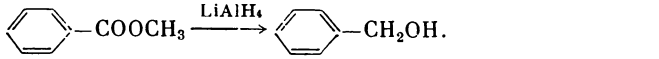
$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2,$$

или расщепляя природные углеводороды по реакции, обратной реакции гидрирования:

$$CH_3{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2.$$

Синтетический аммиак незаменим в производстве азотных удобрений. Но водород нужен не только для получения аммиака. Превращение жидких растительных жиров в твердые заменители животного масла, преобразование твердых низкокачественных углей в жидкое топливо и многие другие процессы происходят с участием элементного водорода. Выходит, что водород — это пища и для человека, и для растений, и для машин...

Но вернемся в лабораторию. Здесь водород применяют не только в чистом виде, но и в виде его соединений с металлами — например алюмогидрида лития $LiAlH_4$, боргидрида натрия $NaBH_4$. Эти соединения легко и специфически восстанавливают определенные группировки атомов в органических веществах:



Изотопы водорода — дейтерий (^2H или D) и тритий (^3H или T) — позволяют изучать тончайшие механизмы химических и биохимических процессов. Эти изотопы используют как «метки», потому что атомы дейтерия и трития сохраняют все химические свойства обычного легкого изотопа — протия — и способны подменять его в органических соединениях. Но дейтерий можно отличить от протия по массе, а тритий — и по радиоактивности. Это позволяет проследить судьбу каждого фрагмента меченой молекулы.

Водород и будущее

Слова «дейтерий» и «тритий» напоминают нам о том, что сегодня человек располагает мощнейшим источником энергии, высвобождающейся при реакции

$$^2_1H + {}^3_1H \rightarrow {}^4_2He + {}^1_0n + 17{,}6 \text{ Мэв}.$$

Эта реакция начинается при 10 млн. градусов и протекает за ничтожные доли секунды при взрыве термоядерной бомбы, причем выделяется гигантское по масштабам Земли количество энергии.

Водородные бомбы иногда сравнивают с Солнцем. Однако мы уже видели, что на Солнце идут медленные и стабильные термоядерные процессы. Солнце дарует нам жизнь, а водородная бомба — сулит смерть...

Но когда-нибудь настанет время — и это время не за горами,— когда мерилом ценности станет не золото, а энергия. И тогда изотопы водорода спасут человечество от надвигающегося энергетического голода: в управляемых термоядерных процессах каждый литр природной воды будет давать столько же энергии, сколько ее дают сейчас 300 л бензина. И человечество будет с недоумением вспоминать, что было время, когда люди угрожали друг другу животворным источником тепла и света...

ПРОТИЙ, ДЕЙТЕРИЙ, ТРИТИЙ... Физические и химические свойства изотопов всех элементов, кроме водорода, практически одинаковы: ведь для атомов, ядра которых состоят из нескольких протонов и нейтронов, не так уж и важно — одним нейтроном меньше или одним нейтроном больше. А вот ядро атома водорода — это один-единственный протон, и если к нему присовокупить нейтрон, масса ядра возрастет почти вдвое, а если два нейтрона — втрое. Поэтому легкий водород (протий) кипит при минус 252,6° С, а температура кипения его изотопов отличается от этой величины на 3,2° (дейтерий) и 4,5° (тритий). Для изотопов это очень большое различие!

Удивительные изотопы распространены в природе неодинаково: один атом дейтерия приходится примерно на 7000, а один атом бета-радиоактивного трития — на миллиард миллиардов атомов протия. Искусственным путем получен еще один, крайне неустойчивый изотоп водорода — ^{4}H.

ТОЧНОСТЬ — ПРЕЖДЕ ВСЕГО. Относительная масса легкого изотопа водорода определена прямо-таки с фантастической точностью: 1,007276470 (если принять массу изотопа углерода ^{12}C равной 12,0000000). Если бы с такой точностью была измерена, к примеру, длина экватора, то ошибка не превысила бы 4 см!

Но зачем нужна такая точность? Ведь каждая новая цифра требует от экспериментаторов все больших и больших усилий... Секрет раскрывается просто: ядра протия, протоны, принимают участие во многих ядерных реакциях. А если известны массы реагирующих ядер и массы продуктов реакции, то, пользуясь формулой $E=mC^2$, можно рассчитать ее энергетический эффект. А так как энергетические эффекты даже ядерных реакций сопровождаются лишь незначительным изменением массы, то и приходится эти массы измерять как можно точнее.

ПЕРВАЯ ИЛИ СЕДЬМАЯ? Какое место должен занимать водород в периодической системе? Казалось бы, нелепый вопрос: конечно, первое! Да, но в какую группу его поместить? Долгое время водород располагали над литием, поскольку у него один валентный электрон, как и у всех одновалентных металлов. (Кстати, и теплопроводность водорода для газа необычайно велика — молекулы водорода движутся значительно быстрее молекул других газов и поэтому интенсивнее переносят тепло.)

В современной таблице элементов водород помещают в VII группу, над фтором. Дело в том, что логика закона периодичности требует, чтобы заряд ядер элементов-аналогов первых трех периодов различался на восемь единиц; поэтому водород (порядковый

номер 1) нужно рассматривать как аналог фтора (порядковый номер 9), а не как аналог лития (порядковый номер 3). И все же нужно помнить, что аналогия тут не полная: хотя водород, как и фтор, способен давать соединения с металлами (гидриды), ион водорода — это протон, голая элементарная частица, и его вообще нельзя сравнивать ни с какими другими ионами.

ЩЕЛОЧЬ ИЛИ КИСЛОТА? Вещества, отщепляющие в растворах ион водорода, протон, называются кислотами, а присоединяющие этот ион — щелочами. Концентрация протонов характеризует реакцию среды: в 1 л нейтрального водного раствора, как и в 1 л чистой воды, содержится 10^{-7} грамм-ионов водорода; если концентрация протонов выше, среда приобретает кислую реакцию, а если ниже — щелочную. (Логарифм этой концентрации, взятый с противоположным знаком,— «водородный показатель», или pH.)

Однако следует помнить, что свободных протонов в водных растворах нет и не может быть: ядро атома водорода настолько мало, что оно как бы внедряется в электронную оболочку воды и образует особое соединение — ион оксония:

$$H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+.$$

Впрочем, дело тут обстоит скорее наоборот — не ион оксония образуется потому, что протон отщепляется от кислоты, а кислота диссоциирует потому, что образуется ион оксония. Поэтому схему диссоциации, скажем, хлористого водорода, следует записать так:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-.$$

Это значит, что вода при растворении в ней хлористого водорода ведет себя как щелочь (она присоединяет протон); если же в ней растворяется, например, аммиак, то вода выступает уже в роли кислоты:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-.$$

Одним словом — все в мире относительно...

ЧУДЕСА ОККЛЮЗИИ. Представьте себе такой опыт. В приборе для электролиза воды катод изготовлен в виде пластинки. Вы включаете ток, и... пластинка сама собой начинает изгибаться! Секрет этого фокуса заключается в том, что пластинка изготовлена из палладия и с одной стороны покрыта слоем лака. При электролизе на нелакированной стороне пластинки выделяется водород и тотчас же растворяется в металле; а так как при этом объем палладия увеличивается, то возникает усилие, изгибающее пластинку.

Но подождите,— скажете вы,— разве газы растворяются в металлах? Вообще говоря, в этом явлении, называемом окклюзией, нет ничего удивительного. Удивительно другое: в одном объеме палладия растворяется до 850 объемов водорода! Это немногим меньше того количества аммиака, какое может раствориться в одном объеме воды,— а уж какой газ растворяется в воде лучше! Водород же растворяется в воде очень слабо — около 0,02 объема на объем воды.

IN STATU NASCENDI. При сгорании водорода в чистом кислороде развивается температура до 2800° С — такое пламя легко плавит кварц и большинство металлов. Но с помощью водорода можно достичь и еще более высокой температуры, если использовать его не как источник, а как переносчик и концентратор энергии.

Вот как это делается. Струю водорода пропускают через пламя вольтовой дуги. Под действием высокой температуры его молекулы распадаются, диссоциируют на атомы, поглощая большое количество энергии. Образовавшийся атомарный водород соединяется в молекулы не мгновенно: ведь атомы должны прежде отдать запасенную энергию. И если струя атомарного водорода направлена на какую-нибудь твердую поверхность, то именно на ней и происходит соединение атомов в молекулы: выделяется энергия диссоциации, и температура поверхности повышается до 3500—4000° С. С помощью такой атомарно-водородной горелки можно обрабатывать даже самые тугоплавкие металлы.

Атомарный водород рождается не только в пламени дуги: он образуется даже при реакции кислот с металлами. В момент своего выделения (по-латыни — in statu nascendi) водород обладает повышенной активностью, и химики используют его для восстановления органических веществ.

СКОЛЬКО ВСЕГО ВОДОРОДОВ? Мы уже говорили о четырех разновидностях водорода — его изотопах. И все же в природе существует гораздо больше разных «водородов», если говорить не только об атомах этого элемента, но и о его молекулах. Дело в том, что при нормальных условиях молекулярный водород представляет собой смесь двух необычных изомеров — так называемых орто- и параводорода, которые отличаются ориентацией магнитных моментов ядер составляющих их атомов. У ортоводорода эти моменты имеют одинаковую ориентацию, а у параводорода — противоположную; орто- и параизомеры отличаются и своими физическими свойствами. А так как подобные же изомеры есть и у дейтерия, и у трития и так как могут существовать молекулы HD, HT и DT, каждая из которых тоже, по-видимому, может существовать

в виде орто- и параизомеров, то это значит, что существует двенадцать разновидностей молекулярного водорода.

Но и это еще не все. Не так давно ученым удалось получить антиводород — атом, построенный из антипротона и позитрона, а вслед за ним в ускорителях высоких энергий были получены ядра антидейтерия и антитрития. А еще есть мезоатомы, в которых протон или электрон заменены тем или иным мезоном. Их тоже можно рассматривать как своеобразные изотопы водорода...

ПЕРВЫЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ВОДОРОД. С водородом, как мы знаем, сегодня связаны по меньшей мере три надежды: на термоядерную энергию, на передачу энергии почти без потерь (в сверхпроводящих устройствах при температуре жидкого водорода, а не жидкого гелия) и — как на горючее, безвредное для окружающей среды. И все эти надежды связывают прежде всего с металлическим водородом, т. е. таким водородом, который представляет собой твердое тело, обладающее высокой электропроводностью и другими свойствами металла. Компактный металлический водород должен быть наиболее удобным водородом-топливом. Кроме того, есть теоретические предпосылки, согласно которым металлический водород может существовать и при обычной температуре, оставаясь при этом сверхпроводником.

Металлический водород пытались (и продолжают пытаться) получить разными способами, подвергая обыкновенный твердый водород статическим или динамическим нагрузкам. Первое сообщение о возможном успехе при решении этой важной и сложной проблемы было опубликовано в феврале 1975 г. группой ученых Института физики высоких давлений АН СССР (во главе с академиком Л. Ф. Верещагиным). Осадив на охлажденные до 4,2 К алмазные наковальни тонкий слой водорода и воздействовав на него очень высоким давлением, наблюдали необычное явление.

Электрическое сопротивление водорода уменьшилось в миллионы раз — он перешел в металлическое состояние. Это произошло под статическим давлением порядка 3 млн. атм. Когда же давление начали снижать, то уже примерно при троекратном уменьшении давления (1 млн. атм) происходил обратный переход водорода из металлического состояния в обычное, диэлектрическое. Впрочем, этот факт исследователи не воспринимали как фатальную неудачу, означающую невозможность существования металлического водорода при нормальном давлении. Они надеются, что металлический водород как-то удастся «закалить» и со временем сделать доступным для ученых разных специальностей. И для техники, видимо, тоже.

ГЕЛИЙ



Гелий — подлинно благородный газ. Заставить его вступить в какие-либо реакции пока не удалось. Молекула гелия одноатомна.

По легкости этот газ уступает только водороду, воздух в 7,25 раза тяжелее гелия.

Гелий почти нерастворим в воде и других жидкостях. И точно так же в жидком гелии заметно не растворяется ни одно вещество.

Твердый гелий нельзя получить ни при каких температурах, если не повышать давление.

В истории открытия, исследования и применения этого элемента встречаются имена многих крупных физиков и химиков разных стран. Гелием интересовались, с гелием работали: Жансен (Франция), Локьер, Рамзай, Крукс, Резерфорд (Англия), Пальмиери (Италия), Кеезом, Камерлинг-Оннес (Голландия), Фейнман, Онсагер (США), Капица, Кикоин, Ландау (Советский Союз) и многие другие крупные ученые.

Неповторимость облика атома гелия определяется сочетанием в нем двух удивительных природных конструкций — абсолютных чемпионов по компактности и прочности. В ядре гелия, гелия-4, насыщены обе внутриядерные оболочки — и протонная, и нейтронная. Электронный дублет, обрамляющий это ядро, тоже насыщенный. В этих конструкциях — ключ к пониманию свойств гелия. Отсюда проистекают и его феноменальная химическая инертность и рекордно малые размеры его атома.

Огромна роль ядра атома гелия — альфа-частицы в истории становления и развития ядерной физики. Если помните, именно изучение рассеяния альфа-частиц привело Резерфорда к открытию атомного ядра. При бомбардировке азота альфа-частицами было впервые осуществлено взаимопревращение элементов — то, о чем веками мечтали многие поколения алхимиков. Правда, в этой реакции не ртуть превратилась в золото, а азот в кислород, но это сделать почти так же трудно. Те же альфа-частицы оказались причастны к открытию нейтрона и получению первого искусственного изотопа. Позже с помощью альфа-частиц

были синтезированы кюрий, берклий, калифорний, менделевий.

Мы перечислили эти факты лишь с одной целью — показать, что элемент № 2 — элемент весьма необычный.

Земной гелий

Гелий — элемент необычный, и история его необычна. Он был открыт в атмосфере Солнца на 13 лет раньше, чем на Земле *. Точнее говоря, в спектре солнечной короны была открыта ярко-желтая линия D, а что за ней скрывалось, стало достоверно известно лишь после того, как гелий извлекли из земных минералов, содержащих радиоактивные элементы.

В земной коре насчитывается 29 изотопов, при радиоактивном распаде которых образуются альфа-частицы — высокоактивные, обладающие большой энергией ядра атомов гелия.

В основном земной гелий образуется при радиоактивном распаде урана-238, урана-235, тория и нестабильных продуктов их распада. Несравнимо меньшие количества гелия дает медленный распад самария-147 и висмута. Все эти элементы порождают только тяжелый изотоп гелия — ^{4}He, чьи атомы можно рассматривать как останки альфа-частиц, захороненные в оболочке из двух спаренных электронов — в электронном дублете. В ранние геологические периоды, вероятно, существовали и другие, уже исчезнувшие с лица Земли естественно радиоактивные ряды элементов, насыщавшие планету гелием. Одним из них был ныне искусственно воссозданный нептуниевый ряд.

По количеству гелия, замкнутого в горной породе или минерале, можно судить об их абсолютном возрасте. В основе этих измерений лежат законы радиоактивного распада: так, половина урана-238 за 4,52 млрд. лет превращается в гелий и свинец.

Гелий в земной коре накапливается медленно. Одна тонна гранита, содержащая 2 г урана и 10 г тория, за миллион лет продуцирует всего 0,09 мг гелия — половину кубического сантиметра. В очень немногих богатых ураном

* В 1881 г. об открытии гелия в вулканических газах сообщил итальянский ученый Пальмиери. Однако его сообщение (впоследствии подтвержденное) мало кто из ученых принял всерьез. Вторично земной гелий был открыт Рамзаем в 1895 г.





Гелий на Солнце открыли француз Ж. Жансен, проводивший свои наблюдения в Индии 19 августа 1868 г. и англичанин Дж. Локьер — 20 октября того же года. Письма обоих ученых пришли в Париж в один день и были зачитаны на заседании Парижской Академии наук 26 октября с интервалом в несколько минут. Академики, пораженные столь странным совпадением, приняли постановление выбить в честь этого события золотую медаль

и ториевом минералах содержание гелия довольно велико — несколько кубических сантиметров гелия на грамм. Однако доля этих минералов в естественном производстве гелия близка к нулю, так как они очень редки.

Природные соединения, в составе которых есть альфа-активные изотопы,— это только первоисточник, но не сырье для промышленного получения гелия. Правда, некоторые минералы, обладающие плотной структурой — самородные металлы, магнетит, гранат, апатит, циркон и другие,— прочно удерживают заключенный в них гелий. Однако большинство минералов с течением времени подвергаются процессам выветривания, перекристаллизации и т. д., и гелий из них уходит.

Высвободившиеся из кристаллических структур гелиевые пузырьки отправляются в путешествие по земной коре. Очень незначительная часть их растворяется в подземных водах. Для образования более или менее концентрированных растворов гелия нужны особые условия, прежде всего большие давления. Другая часть кочующего гелия через поры и трещины минералов выходит в атмосферу. Остальные молекулы газа попадают в подземные

ловушки, в которых скапливаются в течение десятков, сотен миллионов лет. Ловушками служат пласты рыхлых пород, пустоты которых заполняются газом. Ложем для таких газовых коллекторов обычно служат вода и нефть, а сверху их перекрывают газонепроницаемые толщи плотных пород.

Так как в земной коре странствуют и другие газы (главным образом метан, азот, углекислота), и притом в гораздо больших количествах, то чисто гелиевых скоплений не существует. Гелий в природных газах присутствует как незначительная примесь. Содержание его не превышает тысячных, сотых, редко — десятых долей процента. Большая (1,5—10%) гелиеносность метано-азотных месторождений — явление крайне редкое.

Природные газы оказались практически единственным источником сырья для промышленного получения гелия. Для отделения от прочих газов используют исключительную летучесть гелия, связанную с его низкой температурой сжижения. После того как все прочие компоненты природного газа сконденсируются при глубоком охлаждении, газообразный гелий откачивают. Затем его очищают от примесей. Чистота заводского гелия достигает 99,995%.

Запасы гелия на Земле оцениваются в $5 \cdot 10^{14}$ м^3; судя же по вычислениям, его образовалось в земной коре за 2 млрд. лет в десятки раз больше. Такое расхождение теории с практикой вполне объяснимо. Гелий — легкий газ и, подобно водороду (хотя и медленнее), он улетучивается из атмосферы в мировое пространство. Вероятно, за время существования Земли гелий нашей планеты неоднократно обновлялся — старый улетучивался в космос, а вместо него в атмосферу поступал свежий — «выдыхаемый» Землей.

В литосфере гелия по меньшей мере в 200 тыс. раз больше, чем в атмосфере; еще больше потенциального гелия хранится в «утробе» Земли — в альфа-активных элементах. Но общее содержание этого элемента в Земле и атмосфере невелико. Гелий — редкий и рассеянный газ. На 1 кг земного материала приходится всего 0,003 мг гелия, а содержание его в воздухе — 0,00052 объемного процента. Столь малая концентрация не позволяет пока экономично извлекать гелий из воздуха.

Гелий во Вселенной

Недра и атмосфера нашей планеты бедны гелием. Но это не значит, что его мало повсюду во Вселенной. По современным подсчетам 76% космической массы приходится на водород и 23% на гелий; на все прочие элементы остается только 1%! Таким образом, мировую материю можно назвать водородно-гелиевой. Эти два элемента главенствуют в звездах, планетарных туманностях и межзвездном газе.

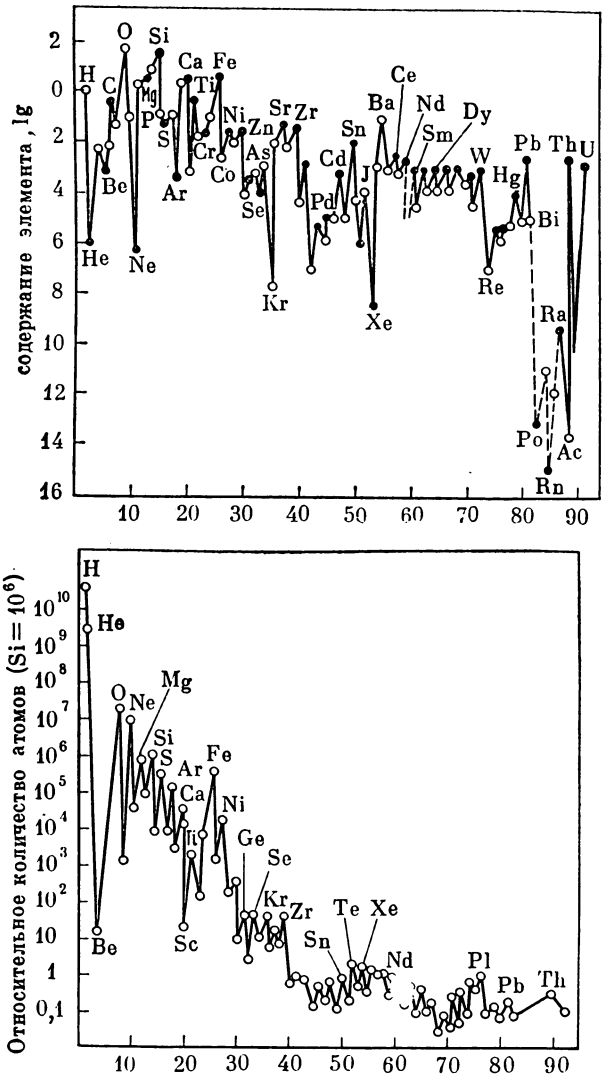
Вероятно, все планеты солнечной системы содержат радиогенный (образовавшийся при альфа-распаде) гелий, а крупные — и реликтовый гелий из космоса. Гелий обильно представлен в атмосфере Юпитера: по одним данным его там 33%, по другим — 17%. Это открытие легло в основу сюжета одного из рассказов известного ученого и писателя-фантаста А. Азимова. В центре повествования — план (возможно, осуществимый в будущем) доставки гелия с Юпитера, а то и заброски на ближайший спутник этой планеты — Юпитер V — армады кибернетических машин на криотронах (о них — ниже). Погрузившись в жидкий гелий атмосферы Юпитера (сверхнизкие температуры и сверхпроводимость — необходимые условия для работы криотронов), эти машины превратят Юпитер V в мозговой центр солнечной системы...

Происхождение звездного гелия было объяснено в 1938 г. немецкими физиками Бете и Вейцзекером. Позже их теория получила экспериментальное подтверждение и уточнение с помощью ускорителей элементарных частиц. Суть ее в следующем.

Ядра гелия синтезируются при звездных температурах из протонов в результате термоядерных процессов, высвобождающих 175 млн. киловатт-часов энергии на каждый килограмм гелия.

Разные циклы реакций могут привести к синтезу гелия.

В условиях не очень горячих звезд, таких, как наше Солнце, преобладает, по-видимому, протопно-протонный цикл. Он складывается из трех последовательно сменяющихся превращений. Вначале соединяются на огромных скоростях два протона с образованием дейтрона — конструкции из протона и нейтрона; при этом отделяются позитрон и нейтрино. Далее соединяются дейтрон с протоном



Кривые распространенности элементов на Земле (вверху) и в космосе. «Космическая» кривая отражает исключительную роль водорода и гелия в мироздании и особое значение гелиевой группировки в строении атомного ядра. Наибольшую относительную распространенность имеют те элементы и те их изотопы, массовое число которых делится на четыре: ^{16}O, ^{20}Ne, ^{24}Mg и т. д.

в легкий гелий с испусканием гамма-кванта. Наконец, реагируют два ядра ^3He, преобразуясь в альфа-частицу и два протона. Альфа-частица, обзаведясь двумя электронами, станет потом атомом гелия.

Тот же конечный результат дает более быстрый углеродно-азотный цикл, значение которого в условиях Солнца не очень велико, но на более горячих, чем Солнце, звездах роль этого цикла усиливается. Он складывается из шести ступеней — реакций.

Углерод играет здесь роль катализатора процесса слияния протонов. Энергия, выделяемая в ходе этих превращений, такая же, как и при протонно-протонном цикле — 26,7 Мэв на один атом гелия.

Реакция синтеза гелия — основа энергетической деятельности звезд, их свечения. Следовательно, синтез гелия можно считать праотцом всех реакций в природе, первопричиной жизни, света, тепла и метеорологических явлений на Земле.

Гелий не всегда бывает конечным продуктом звездных синтезов. По теории профессора Д. А. Франк-Каменецкого, при последовательном слиянии ядер гелия образуются ^8Be, ^{12}C, ^{16}O, ^{20}Ne, ^{24}Mg, а захват этими ядрами протонов приводит к возникновению других ядер. Для синтеза ядер тяжелых элементов вплоть до трансурановых требуются исключительные сверхвысокие температуры, которые развиваются на неустойчивых «новых» и «сверхновых» звездах.

Известный советский химик А. Ф. Капустинский называл водород и гелий протоэлементами — элементами первичной материи. Не в этой ли первичности скрыто объяснение особого положения водорода и гелия в периодической системе элементов, в частности того факта, что первый период по существу лишен периодичности, характерной для прочих периодов?

Самый, самый...

Атом гелия (он же молекула) — прочнейшая из молекулярных конструкций. Орбиты двух его электронов совершенно одинаковы и проходят предельно близко от ядра. Чтобы оголить ядро гелия, нужно затратить рекордно большую энергию — 78,61 эв. Отсюда — феноменальная химическая пассивность гелия, истинно инертного газа.

За последние 20 лет химикам удалось получить сотни химических соединений тяжелых благородных газов. Однако инертность гелия остается, как и прежде, вне подозрений.

Вычисления показывают, что если бы и был найден путь получения, скажем фторида или окисла гелия, то при образовании они поглотили бы так много энергии, что получившиеся молекулы были бы «взорваны» этой энергией изнутри.

Молекулы гелия неполярны. Силы межмолекулярного взаимодействия между ними крайне невелики — меньше, чем в любом другом веществе. Отсюда — самые низкие значения критических величин, наинизшая температура кипения, наименьшие теплоты испарения и плавления. Что касается температуры плавления гелия, то при нормальном давлении ее вообще нет. Жидкий гелий при сколь угодно близкой к абсолютному нулю температуре не затвердевает, если, помимо температуры, на него не действует давление в 25 или больше атмосфер. Второго такого вещества в природе нет.

Нет также другого газа, столь ничтожно растворимого в жидкостях, особенно полярных, и так мало склонного к адсорбции, как гелий. Это наилучший среди газов проводник электричества и второй, после водорода, проводник тепла. Его теплоемкость очень велика, а вязкость мала.

Поразительно быстро проникает гелий сквозь тонкие перегородки из некоторых органических полимеров, фарфора, кварцевого и боросиликатного стекла. Любопытно, что сквозь мягкое стекло гелий диффундирует в 100 раз медленнее, чем сквозь боросиликатное. Гелий может проникать и через многие металлы. Полностью непроницаемы для него лишь железо и металлы платиновой группы, даже раскаленные.

На принципе избирательной проницаемости основан один из методов извлечения гелия из природного газа.

Исключительный интерес проявляют ученые к жидкому гелию. Во-первых, это самая холодная жидкость, в которой к тому же не растворяется заметно ни одно вещество. Во-вторых, это самая легкая из жидкостей с минимальной величиной поверхностного натяжения.

При температуре 2,172 К происходит скачкообразное изменение свойств жидкого гелия. Образующаяся разновидность условно названа гелием II. Гелий II кипит сов-

сем не так, как прочие жидкости, он не бурлит при кипении, поверхность его остается совершенно спокойной. Гелий II проводит тепло в 300 млн. раз лучше, чем обычный жидкий гелий (гелий I). Вязкость гелия II практически равна нулю, она в тысячу раз меньше вязкости жидкого водорода. Поэтому гелий II обладает сверхтекучестью — способностью вытекать без трения через капилляры сколь угодно малого диаметра.

Другой стабильный изотоп гелия ^{3}He переходит в сверхтекучее состояние при температуре, отстоящей от абсолютного нуля всего на сотые доли градусов. Сверхтекучие гелий-4 и гелий-3 называют квантовыми жидкостями: в них проявляются квантовомеханические эффекты еще до их отвердевания. Этим объясняется весьма детальная изученность жидкого гелия. Да и производят его ныне немало — сотни тысяч литров в год. А вот твердый гелий почти не изучен: велики экспериментальные трудности исследования этого самого холодного тела. Бесспорно, пробел этот будет заполнен, так как физики ждут много нового от познания свойств твердого гелия: ведь он тоже квантовое тело.

Инертный, но очень нужный

В конце прошлого века английский журнал «Панч» поместил карикатуру, на которой гелий был изображен хитро подмигивающим человечком — жителем Солнца. Текст под рисунком гласил: «Наконец-то меня изловили и на Земле! Это длилось достаточно долго! Интересно знать, сколько времени пройдет, пока они догадаются, что делать со мной?»

Действительно, прошло 34 года со дня открытия земного гелия (первое сообщение об этом было опубликовано в 1881 г.), прежде чем он нашел практическое применение. Определенную роль здесь сыграли оригинальные физико-технические, электрические и в меньшей мере химические свойства гелия, потребовавшие длительного изучения. Главными же препятствиями были рассеянность и высокая стоимость элемента № 2. Оттого практике гелий был недоступен.

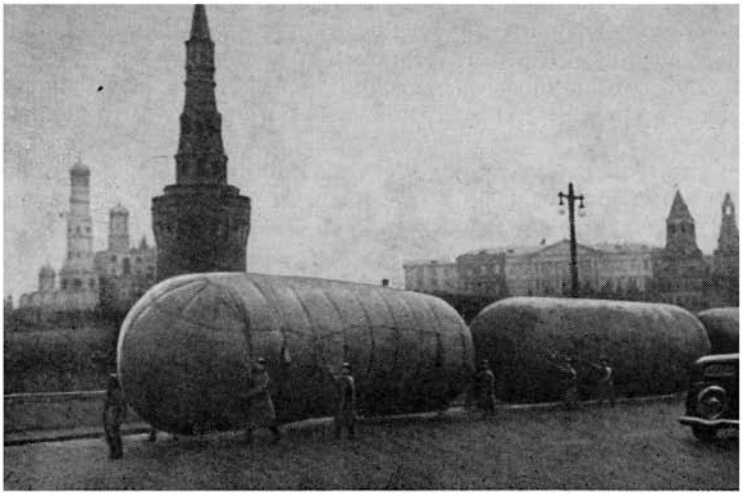
Первыми гелий применили немцы. В 1915 г. они стали наполнять им свои дирижабли, бомбившие Лондон. Вскоре легкий, но негорючий гелий стал незаменимым наполни-

телем воздухоплавательных аппаратов. Начавшийся в середине 30-х годов упадок дирижаблестроения повлек некоторый спад в производстве гелия, но лишь на короткое время. Этот газ все больше привлекал к себе внимание химиков, металлургов и машиностроителей.

Многие технологические процессы и операции нельзя вести в воздушной среде. Чтобы избежать взаимодействия получаемого вещества (или исходного сырья) с газами воздуха, создают специальные защитные среды; и нет для этих целей более подходящего газа, чем гелий.

Инертный, легкий, подвижный, хорошо проводящий тепло гелий — идеальное средство для передавливания из одной емкости в другую легковоспламеняемых жидкостей и порошков; именно эти функции выполняет он в ракетах и управляемых снарядах. В гелиевой защитной среде проходят отдельные стадии получения ядерного горючего. В контейнерах, заполненных гелием, хранят и транспортируют тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. С помощью особых течеискателей, действие которых основано на исключительной диффузионной способности гелия, выявляют малейшие возможности утечки в атомных

Аэростаты, защищавшие в годы войны небо наших городов, обычно заполняли водородом, реже — гелием



реакторах и других системах, находящихся под давлением или вакуумом.

Последние годы ознаменованы повторным подъемом дирижаблестроения, теперь на более высокой научно-технической основе. В ряде стран построены и строятся дирижабли с гелиевым наполнением грузоподъемностью от 100 до 3000 т. Они экономичны, надежны и удобны для транспортировки крупногабаритных грузов, таких, как плети газопроводов, нефтеочистительные установки, опоры линий электропередач и т. п. Наполнение из 85% гелия и 15% водорода огнебезопасно и только на 7% снижает подъемную силу в сравнении с водородным наполнением.

Начали действовать высокотемпературные ядерные реакторы нового типа, в которых теплоносителем служит гелий.

В научных исследованиях и в технике широко применяется жидкий гелий. Сверхнизкие температуры благоприятствуют углубленному познанию вещества и его строения — при более высоких температурах тонкие детали энергетических спектров маскируются тепловым движением атомов.

Уже существуют сверхпроводящие соленоиды из особых сплавов, создающие при температуре жидкого гелия сильные магнитные поля (до 300 тыс. эрстед) при ничтожных затратах энергии.

При температуре жидкого гелия многие металлы и сплавы становятся сверхпроводниками. Сверхпроводниковые реле — криотроны все шире применяются в конструкциях электронно-вычислительных машин. Они просты, надежны, очень компактны. Сверхпроводники, а с ними и жидкий гелий становятся необходимыми для электроники. Они входят в конструкции детекторов инфракрасного излучения, молекулярных усилителей (мазеров), оптических квантовых генераторов (лазеров), приборов для измерения сверхвысоких частот.

Конечно, этими примерами не исчерпывается роль гелия в современной технике. Но если бы не ограниченность природных ресурсов, не крайняя рассеянность гелия, он нашел бы еще множество применений. Известно, например, что при консервировании в среде гелия пищевые продукты сохраняют свой первоначальный вкус и аромат. Но «гелиевые» консервы пока остаются «вещью в себе»,

потому что гелия не хватает и применяют его лишь в самых важных отраслях промышленности и там, где без него никак не обойтись. Поэтому особенно обидно сознавать, что с горючим природным газом через аппараты химического синтеза, топки и печи проходят и уходят в атмосферу намного бо́льшие количества гелия, чем те, что добываются из гелиеносных источников.

Сейчас считается выгодным выделять гелий только в тех случаях, если его содержание в природном газе не ме́ньше 0,05%. Запасы такого газа все время убывают, и не исключено, что они будут исчерпаны еще до конца нашего века. Однако проблема «гелиевой недостаточности» к этому времени, вероятно, будет решена — частично за счет создания новых, более совершенных методов разделения газов, извлечения из них наиболее ценных, хотя и незначительных по объему фракций, и частично благодаря управляемому термоядерному синтезу. Гелий станет важным, хотя и побочным, продуктом деятельности «искусственных солнц».

ИЗОТОПЫ ГЕЛИЯ. В природе существуют два стабильных изотопа гелия: гелий-3 и гелий-4. Легкий изотоп распространен на Земле в миллион раз меньше, чем тяжелый. Это самый редкий из стабильных изотопов, существующих на нашей планете. Искусственным путем получены еще три изотопа гелия. Все они радиоактивны. Период полураспада гелия-5 — $2{,}4 \cdot 10^{-21}$ секунды, гелия-6 — 0,83 секунды, гелия-8 — 0,18 секунды. Самый тяжелый изотоп, интересный тем, что в его ядрах на один протон приходится три нейтрона, впервые получен в Дубне в 60-х годах. Попытки получить гелий-10 пока были неудачны.

ПОСЛЕДНИЙ ТВЕРДЫЙ ГАЗ. В жидкое и твердое состояние гелий был переведен самым последним из всех газов. Особые сложности сжижения и отверждения гелия объясняются строением его атома и некоторыми особенностями физических свойств. В частности, гелий, как и водород, при температуре выше — 250° С, расширяясь, не охлаждается, а нагревается. С другой стороны, критическая температура гелия крайне низка. Именно поэтому жидкий гелий впервые удалось получить лишь в 1908, а твердый — в 1926 г.

ГЕЛИЕВЫЙ ВОЗДУХ. Воздух, в котором весь азот или большая его часть заменена гелием, сегодня уже не новость. Его широко используют на земле, под землей и под водой.

Гелиевый воздух втрое легче и намного подвижнее обычного воздуха. Он активнее ведет себя в легких — быстро подводит кислород и быстро эвакуирует углекислый газ. Вот почему гелиевый воздух дают больным при расстройствах дыхания и некоторых операциях. Он снимает удушья, лечит бронхиальную астму и заболевания гортани.

Дыхание гелиевым воздухом практически исключает азотную эмболию (кессонную болезнь), которой при переходе от повышенного давления к нормальному подвержены водолазы и специалисты других профессий, работа которых проходит в условиях повышенного давления. Причина этой болезни — довольно значительная, особенно при повышенном давлении, растворимость азота в крови. По мере уменьшения давления он выделяется в виде газовых пузырьков, которые могут закупорить кровеносные сосуды, повредить нервные узлы... В отличие от азота, гелий практически нерастворим в жидкостях организма, поэтому он не может быть причиной кессонной болезни. К тому же гелиевый воздух исключает возникновение «азотного наркоза», внешне сходного с алкогольным опьянением.

Рано или поздно человечеству придется научиться подолгу жить и работать на морском дне, чтобы всерьез воспользоваться минеральными и пищевыми ресурсами шельфа. А на больших глубинах, как показали опыты советских, французских и американских исследователей, гелиевый воздух пока незаменим. Биологи доказали, что длительное дыхание гелиевым воздухом не вызывает отрицательных сдвигов в человеческом организме и не грозит изменениями в генетическом аппарате: гелиевая атмосфера не влияет на развитие клеток и частоту мутаций. Известны работы, авторы которых считают гелиевый воздух оптимальной воздушной средой для космических кораблей, совершающих длительные полеты во Вселенную.

НАШ ГЕЛИЙ. В 1980 г. группа ученых и специалистов во главе с И. Л. Андреевым была удостоена Государственной премии за создание и внедрение технологии получения гелиевых концентратов из сравнительно бедных гелиеносных газов. На Оренбургском газовом месторождении построен гелиевый завод, ставший главным нашим поставщиком «солнечного газа» для нужд разных отраслей.

ГЕЛИЕВЫЙ КОМПЛЕКС. В 1978 г. академику В. А. Легасову с сотрудниками при распаде ядер трития, включенных в молекулу аминокислоты глицина, удалось зарегистрировать парамагнитный гелийсодержащий комплекс, в котором наблюдалось сверхтонкое взаимодействие ядра гелия-3 с неспаренным электроном. Это пока наибольшее достижение в химии гелия.

ЛИТИЙ



Элемент № 3, названный литием (от греческого λιτος — камень), открыт в 1817 г.

Шведский химик И. А. Арфведсон, ученик знаменитого Берцелиуса, анализировал минерал, найденный в железном руднике Уто. Он быстро установил, что этот минерал — типичный алюмосиликат, и выяснил, сколько в нем кремния, алюминия и кислорода — на долю этих трех распространеннейших элементов приходилось 96% веса минерала.

Теперь оставалось выяснить химическую природу веществ, составляющих оставшиеся 4%. Эти вещества, будучи отделенными от Si, Al и O_2 и растворенными в воде, придавали раствору щелочные свойства. На этом основании Арфведсон предположил, что в минерале есть некий щелочной металл. Одна из солей этого металла растворялась в воде в шесть раз лучше, чем аналогичные соли калия и натрия. А поскольку в то время были известны лишь два щелочных металла, Арфведсон решил, что открыл новый элемент, подобный натрию и калию.

С виду минерал, в котором нашли новый элемент, был камень как камень, и потому Берцелиус предложил Арфведсону назвать новый элемент литием. Тот, видимо, не стал спорить, ибо это название сохранилось до наших дней. В большинстве европейских языков, как и в латыни, элемент № 3 называется Lithium.

На этом история элемента № 3 не заканчивается. Это очень своеобразный элемент, и не только потому, что литий — первый среди металлов по легкости и удельной теплоемкости, а также по положению в ряду напряжений металлов. Говорить о том, что история лития продолжается. можно хотя бы потому, что некоторые соединения лития, да и сам металл в последнее время приобрели исключительную важность для судеб всего мира.

Поэтому слово «история» в подзаголовках этой статьи нам кажется оправданным.



Иоганн Август Арфведсон (1792—1841) — шведский химик, первооткрыватель лития. В 1817 г., занимаясь анализом минерала петалита $LiAl[Si_4O_{10}]$, ученый обнаружил присутствие в минерале «огнепостоянной щелочи до сих пор неизвестной природы». Берцелиус предложил назвать ее литионом, поскольку это была первая щелочь, найденная в «царстве минералов». Отсюда и произошло название литий

Древнейшая история

Когда-то давным-давно, в доисторические времена, происходил синтез элементов Вселенной. Несколько позже, но тоже в неопределенно далеком прошлом шли процессы формирования нашей планеты. На этой стадии литий проник более чем в 150 минералов, из них около 30 стали собственными минералами лития. Промышленное значение приобрели только пять: сподумен $LiAl[Si_2O_6]$, лепидолит $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}]$ $(F, OH)_2$, петалит — минерал, в котором литий обнаружен впервые, $LiAl[Si_4O_{10}]$, амблигонит $LiAl[PO_4]$ (F, OH) и циннвальдит $KLi(Fe, Mg)Al \cdot [Si_3AlO_{10}]$ $(F, OH)_2$.

Географически промышленные запасы элемента № 3 распределились довольно равномерно: промышленные месторождения минералов лития есть на всех континентах. Важнейшие из них находятся в Канаде, США, СССР, Испании, Швеции, Бразилии, Австралии, а также в странах Южной Африки.

Древняя история

Слово «древняя» здесь употребляется весьма условно — речь пойдет о временах, не столь отдаленных.

Человечество знакомо с литием чуть больше полутора веков, и этот раздел нашего рассказа охватит годы с 1817

по 1920. Это время познания лития как химического индивидуума, время получения и исследования его многих соединений и не очень широкого применения некоторых из них.

Вскоре после открытия Арфведсона новым элементом заинтересовались многие химики. В 1818 г. немецкий химик Л. Гмелин установил, что соли лития окрашивают бесцветное пламя в карминово-красный цвет. Вскоре сам Арфведсон обнаружил литий в сподумене, позже ставшем важнейшим минералом элемента № 3, и в лепидолите. В 1825 г. Йенс Якоб Берцелиус нашел литий в водах германских минеральных источников. Вскоре выяснилось, что этот элемент есть и в морской воде ($7 \cdot 10^{-6}$%).

Металлический литий впервые получил выдающийся английский ученый Хэмфри Дэви в 1818 г. Тогда и выяснилось, что литий очень легок, почти вдвое легче воды, и что он обладает ярким металлическим блеском. Но этот блеск серебристо-белого лития можно увидеть только в том случае, если металл получают в вакууме: как и все щелочные металлы, литий быстро окисляется кислородом воздуха и превращается в окись — бесцветные кристаллы кубической формы. Li_2O легко, но менее энергично, чем окислы других щелочных металлов, соединяется с водой, превращаясь в щелочь — LiOH. И эти кристаллы бесцветны. В воде гидроокись лития растворяется хуже, чем гидроокиси калия и натрия. Как бесцветные кристаллы, выглядят и литиевые соли галогеноводородных кислот.

Иодид, бромид и хлорид лития весьма гигроскопичны, расплываются на воздухе и очень хорошо растворяются в воде. Фторид лития, в отличие от них, в воде растворяется очень слабо и практически совсем не растворяется в органических растворителях. Еще в прошлом веке это вещество начали применять в металлургии как компонент многих флюсов.

В значительных количествах металлический литий первыми получили в 1855 г. (независимо друг от друга) немецкий химик Р. Бунзен и англичанин О. Матиссен. Как и Дэви, они получали литий электролизом, только электролитом в их опытах служил расплав не гидроокиси, а хлорида лития. Этот способ до сих пор остается главным промышленным способом получения элемента № 3. Правда, теперь в электролитическую ванну помещают смесь LiCl и KCl и подбирают такие характеристики тока, чтобы на

катоде осаждался только литий. Выделяющийся на аноде хлор — ценный побочный продукт.

Есть и другие способы получения металлического лития, но всерьез конкурировать с электролитическим они пока не могут.

Еще в XIX в. были получены соединения лития с почти всеми элементами периодической системы и с некоторыми органическими веществами. Но практическое применение нашли лишь немногие из них. В 1912—1913 гг. мировое производство лития и его соединений не превышало 40—50 т.

В 1919 г. вышла брошюра В. С. Сырокомского «Применение редких элементов в промышленности». Есть в ней, в частности, и такие строки: «Главнейшее применение литий находит в данный момент в медицине, где углекислый и салициловокислый литий служат средством для растворения мочевой кислоты, выделяющейся в организме человека при подагре и некоторых других болезнях...»

История средних веков

«Средние века» истории лития — это всего три десятилетия, 20, 30, 40-е годы нашего века. В эти годы литий и его соединения пришли во многие отрасли промышленности, в первую очередь в металлургию, в органический синтез, в производство силикатов и аккумуляторов.

Литий имеет сродство к кислороду, водороду, азоту. Последнее особенно важно, так как ни один элемент не реагирует с азотом так активно, как литий. Эта реакция, хотя и медленно, идет уже при комнатной температуре, а при 250° С ход ее значительно ускоряется. Литий стал эффективным средством для удаления из расплавленных металлов растворенных в них газов. Небольшими добавками лития легируют чугун, бронзы, монель-металл*, а также сплавы на основе магния, алюминия, цинка, свинца и некоторых других металлов.

Установлено, что литий в принципе улучшает и свойства сталей — уменьшает размеры «зерен», повышает прочность, но трудности введения этой добавки (литий практически нерастворим в железе и к тому же он закипает

* Монель-металл — «природный» сплав, выплавляемый из медно-никелевых руд.

при температуре 1317° С) помешали широкому внедрению лития в производство легированных сталей.

Соединения лития нужны и в силикатной промышленности. Они делают стеклянную массу более вязкой, что упрощает технологию, и, кроме того, придают стеклу бо́льшую прочность и сопротивляемость атмосферной коррозии. Такие стекла, в отличие от обычных, частично пропускают ультрафиолетовые лучи, поэтому их применяют в телевизионной технике. А в производстве оптических приборов довольно широко стали использовать кристаллы фтористого лития, прозрачные для ультракоротких волн длиной до 1000 Å.

В химической промышленности стали применять металлический литий и литийорганические соединения. В частности, мелкодисперсный элементный литий намного ускоряет реакцию полимеризации изопрена, а бутиллитий — дивинила.

По химическим свойствам литий напоминает не только (и не столько) другие щелочные металлы, но и магний. Литийорганические соединения применяют там же, где и магнийорганические (в реакциях Гриньяра), но соединения элемента № 3 — более активные реагенты, чем соответствующие гриньяровские реактивы.

В годы второй мировой войны стало стратегическим материалом одно соединение лития, известное еще в прошлом веке. Речь идет о гидриде лития — бесцветных кристаллах, приобретающих при хранении голубоватую окраску.

Из всех гидридов щелочных и щелочноземельных металлов гидрид лития — самое устойчивое соединение. Однако, как и прочие гидриды, LiH бурно реагирует с водой. При этом образуются гидроокись лития и газообразный водород. Это соединение стало служить легким (оно действительно очень легкое — плотность 0,776) и портативным источником водорода — для заполнения аэростатов и спасательного снаряжения при авариях самолетов и судов в открытом море. Из килограмма гидрида лития получается 2,8 м³ водорода...

Примерно в то же время стал быстро расти спрос еще на одно соединение элемента № 3 — его гидроокись. Как оказалось, добавка этого вещества к электролиту щелочных аккумуляторов примерно на одну пятую увеличивает их емкость и в 2—3 раза — срок службы.

К началу второй мировой войны производство литиевых концентратов в капиталистических странах достигло 3 тыс. т. Для такого рассеянного элемента, как литий, это много. Но эта же цифра покажется весьма скромной, если сравнить ее с данными 1978 года: более 25 000 т в пересчете на Li_2CO_3. Этот бурный рост объясняется прежде всего тем, что во второй половине XX века литий стал «атомным» металлом и, если можно так выразиться, разносторонне атомным.

Новая история

К этому времени уже во многих странах работали ядерные реакторы или, как их тогда называли, атомные котлы. Конструкторов этих котлов по многим причинам не устраивала вода, которую приходилось применять в качестве теплоносителя.

Появились реакторы, в которых избыточное тепло отводилось расплавленными металлами, в первую очередь натрием и калием.

Но по сравнению с этими металлами у лития много преимуществ. Во-первых, он легче. Во-вторых, у него больше теплоемкость. В-третьих, меньше вязкость. В-четвертых, диапазон жидкого состояния — разница между температурами плавления и кипения — у лития значительно шире. Наконец, в-пятых, коррозионная активность лития намного меньше, чем натрия и калия.

Одних этих преимуществ было бы вполне достаточно для того, чтобы сделать литий «атомным» элементом. Но оказалось, что ему суждено стать одним из незаменимых участников реакции термоядерного синтеза.

...Пожалуй, строительство завода по разделению изотопов лития — единственный в своем роде факт из истории американского предпринимательства. Контракт на строительство этого завода заключил банкрот, и тем не менее строительство велось буквально в бешеном темпе. Банкротом был не кто иной, как Комиссия по атомной энергии. Средства, отпущенные на создание «сверхбомбы», были израсходованы полностью, но ничего реального у физиков не получалось. Было это в июле 1951 г. А о том, что при реакции соединения ядер тяжелых изотопов водорода — дейтерия и трития — должна высвободиться энергия, во много раз бóльшая, чем при распаде ядер урана, знали на-

много раньше. Но на пути этого превращения лежало одно неразрешимое, казалось, противоречие.

Для того чтобы смогли слиться ядра дейтерия и трития, нужна температура порядка 50 млн. градусов. Но для того чтобы реакция пошла, нужно еще, чтобы атомы столкнулись. Вероятность такого столкновения (и последующего слияния) тем больше, чем плотнее «упакованы» атомы в веществе. Расчеты показали, что это возможно только в том случае, если вещество находится хотя бы в жидком состоянии. А изотопы водорода становятся жидкостями лишь при температурах, близких к абсолютному нулю.

Итак, с одной стороны, необходимы сверхвысокие температуры, а с другой — сверхнизкие. И это — в одном и том же веществе, в одном и том же физическом теле!

Водородная бомба стала возможной только благодаря разновидности гидрида лития — дейтериду лития-6. Это соединение тяжелого изотопа водорода — дейтерия и изотопа лития с массовым числом 6.

Дейтерид лития-6 важен по двум причинам: он — твердое вещество и позволяет хранить «сконцентрированный» дейтерий при плюсовых температурах, и, кроме того, второй его компонент — литий-6 — это сырье для получения самого дефицитного изотопа водорода — трития. Собственно, ^6Li — единственный промышленный источник получения трития:

$$^6_3Li + ^1_0n \rightarrow ^3_1H + ^4_2He.$$

Нейтроны, необходимые для этой ядерной реакции, дает взрыв атомного «капсюля» водородной бомбы, он же создает условия (температуру порядка 50 млн. градусов) для реакции термоядерного синтеза.

В США идею использовать дейтерид лития-6 первым предложил доктор Э. Теллер. Но, по-видимому, советские ученые пришли к этой идее раньше: ведь не случайно первая термоядерная бомба в Советском Союзе была взорвана почти на полгода раньше, чем в США, и тем самым был положен конец американской политике ядерного и термоядерного шантажа.

Для атомной техники важно еще одно моноизотопное соединение лития — ^7LiF. Оно применяется для растворения соединений урана и тория непосредственно в реакторах.

Кстати, как теплоноситель в реакторах применяется именно литий-7, имеющий малое сечение захвата тепловых нейтронов, а не природная смесь изотопов элемента № 3.

Вот уже много лет ученые во всем мире работают над проблемой управляемого, мирного термоядерного синтеза, и рано или поздно эта проблема будет решена. Тогда «демилитаризуется» и литий. (Этот странный оборот — производное заголовка зарубежной статьи, попавшейся несколько лет назад на глаза одному из авторов этого рассказа: статья называлась «Литий милитаризуется».) Но независимо от того, как скоро это произойдет, бесспорна справедливость другого высказывания. Оно заимствовано нами из «Краткой химической энциклопедии»:

«По значимости в современной технике литий является одним из важнейших редких элементов».

Надеемся, что в справедливости этого высказывания у вас нет сомнений.

ИЗОТОПЫ ЛИТИЯ. Природный литий состоит из двух изотопов с массовыми числами 6 и 7. По способности захватывать тепловые нейтроны (поперечное сечение захвата) ядра этих изотопов отличаются очень сильно. Тяжелый изотоп ^{7}Li имеет сечение захвата 0,033 барна, он практически прозрачен для нейтронов. Зато литий-6 активно поглощает тепловые нейтроны, его сечение захвата — около тысячи (точнее, 912) барн. Несмотря на то что в природе легкого лития в 12 раз меньше, чем тяжелого, сечение захвата природного лития довольно велико — 71 барн. Понятно, что «виновник» этого — изотоп ^{6}Li. Интересная деталь: стоимость изотопов лития совсем не пропорциональна их распространенности. В начале этого десятилетия в США относительно чистый литий-7 стоил почти в 10 раз дороже лития-6 очень высокой чистоты.

Искусственным путем получены еще два изотопа лития. Время их жизни крайне невелико: у лития-8 период полураспада равен 0,841 секунды, а у лития-9 — 0,168 секунды.

ПОХОЖ И НЕ ПОХОЖ. Как и прочие щелочные металлы, литий активен, мягок (режется ножом), всегда и во всех случаях проявляет строго постоянную валентность 1+. А отличается он тем, что значительно легче остальных щелочных металлов реагирует с азотом, углеродом, водородом; зато с водой он взаимодействует менее активно: хотя и вытесняет из нее водород, но не воспламеняет его. Не только фторид, о котором рассказано в основной статье, но и карбонат, и ортофосфат лития плохо растворяются в воде — соответствующие соединения прочих щелочных металлов

очень хорошо растворимы. И еще: литий — единственный щелочной металл, способный к образованию комплексных соединений.

ОКИСЬ И ПЕРЕКИСЬ. С кислородом литий соединяется даже при обычной температуре, а при нагревании он воспламеняется и горит голубоватым пламенем. И в том и в другом случае образуется окись лития Li_2O — тугоплавкое вещество, малорастворимое в воде. Другое соединение лития с кислородом — перекись лития Li_2O_2 — в реакции между этими элементами никогда не образуется, его получают иным способом — при взаимодействии перекиси водорода с насыщенным спиртовым раствором гидрата окиси лития. При этом из раствора выпадает вещество такого состава: $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$. Если этот кристаллогидрат перекисей водорода и лития выдержать в вакууме над фосфорным ангидридом, то образуется свободная перекись лития.

Тот факт, что это соединение получается только «окольными путями», свидетельствует, что образование перекисных соединений для лития нехарактерно.

ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ВОЗДУХА. Литиевые соли галогеноводородных кислот (кроме LiF) очень хорошо растворяются в воде. Но не это их главное достоинство. Растворы этих солей способны поглощать из воздуха аммиак, амины и другие примеси и, кроме того, при изменении температуры они обратимо поглощают пары воды. Это свойство позволило применить хлорид и бромид лития в установках для кондиционирования воздуха.

КАК ПОЛУЧАЮТ ЛИТИЙ. Сказать, что литий получают электролизом — значит, почти ничего не сказать. Электролиз — лишь последняя стадия производства этого рассеянного элемента. Даже в сподумене и амблигоните — самых богатых литием минералах — содержание окиси элемента № 3 редко превышает 7%.

Один из распространенных методов извлечения лития из сподумена — обработка раздробленного минерала серной кислотой. При этом образуются окиси кремния и алюминия и растворимый в воде сульфат лития. Его выщелачивают водой и превращают сначала в карбонат, а затем в хлорид, который идет на электролиз.

ЛИТИЙ И КРЕМНИЙ. Силицид лития — соединение, полученное еще в прошлом веке, но его формула, а следовательно, и состав до сих пор не считаются окончательно установленными. Первым получил это вещество известный французский ученый Анри Муассан. Он нагревал в вакууме до 400—500° С смесь лития и кремния и получал легкие (чуть тяжелее воды) голубоватые кристаллы. Согласно Муассану, формула этого соединения Li_6Si_2. Эта фор-

мула и вызывает сомнения. Абсолютно достоверного ответа на вопрос, прав Муассан или нет, не получено не только оттого, что силицид лития не нашел пока практического применения, но и потому, что это соединение сложно получать, а исследовать еще сложнее. На воздухе силицид лития быстро разлагается.

ЛИТИЙ В ПСИХОТЕРАПИИ. Медики не раз наблюдали, что некоторые соединения лития (в соответствующих дозах, разумеется) оказывают положительное влияние на больных, страдающих маниакальной депрессией. Объясняют этот эффект двояко. С одной стороны, установлено, что литий способен регулировать активность некоторых ферментов, участвующих в переносе из межклеточной жидкости в клетки мозга ионов натрия и калия. С другой стороны, замечено, что ионы лития непосредственно воздействуют на ионный баланс клетки. А от баланса натрия и калия зависит в значительной мере состояние больного: избыток натрия в клетках характерен для депрессивных пациентов, недостаток — для страдающих маниями. Выравнивая натрий-калиевый баланс, соли лития оказывают положительное влияние и на тех, и на других.

В КАРДИОСТИМУЛЯТОРЕ. В последние годы появилась серия публикаций о чрезвычайно миниатюрных электрохимических источниках тока (батареях, аккумуляторах) с различными соединениями лития. Такие батареи работают, в частности, в новых стимуляторах сердечной деятельности.

ИОДИД ЛИТИЯ — КАТАЛИЗАТОР. Как недавно установили химики иркутского Института органической химии, реакцию ацетиленовых углеводородов с некоторыми кремнийорганическими соединениями хорошо ускоряет катализатор, в состав которого, наряду с соединением платины, входит иодид лития.

БЕРИЛЛИЙ



Прежде всего несколько (их может быть гораздо больше!) ответов на вопрос: «Что может нам дать бериллий?» ...Самолет, вес которого вдвое меньше обычного; ...ракетное топливо с наивысшим удельным импульсом; ...пружины, способные выдержать до 20 миллиардов (!) циклов нагрузки — пружины, не знающие усталости, практически вечные.

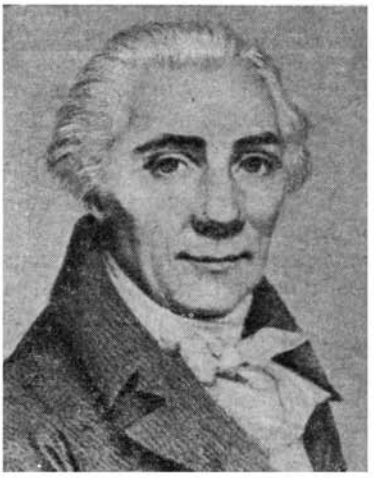
А в начале нашего века в справочниках и энциклопедиях о бериллии говорилось: «Практического применения не имеет». Открытый еще в конце XVIII в. бериллий 100 с лишним лет оставался «безработным» элементом, хотя химикам уже были известны его уникальные и очень полезные свойства. Для того чтобы эти свойства перестали быть «вещью в себе», требовался определенный уровень развития науки и техники. В 30-х годах академик А. Е. Ферсман называл бериллий металлом будущего. Сейчас о бериллии можно и должно говорить как о металле настоящего.

Недоразумение с периодической системой

История элемента № 4 началась с того, что его долго не могли открыть. Многие химики XVIII в. анализировали берилл (основной минерал бериллия), но никто из них не смог обнаружить в этом минерале нового элемента.

Даже современному химику, вооруженному фотометрическим, полярографическим, радиохимическим, спектральным, радиоактивационным и флуориметрическим методами анализа, нелегко выявить этот элемент, словно прячущийся за спину алюминия и его соединений,— настолько похожи их признаки. Первым исследователям бериллия приходилось, разумеется, гораздо труднее.

Но вот в 1798 г. французский химик Луи Никола Воклен, занимаясь сравнительным анализом берилла и изумруда, открыл в них неизвестный окисел — «землю». Она была очень похожа на окись алюминия (глинозем), однако Воклен заметил и отличия. Окисел растворялся в углекислом аммонии (а окись алюминия не растворяется);



Луи Никола Воклен (1763—1829) — французский химик, член Парижской академии наук. В 1797 г. в сибирской красной свинцовой руде он открыл новый элемент — хром и выделил его в свободном состоянии. Спустя год (в 1798 г.) в драгоценном минерале берилле Воклен обнаружил окисел еще одного нового элемента, названного бериллием

сернокислая соль нового элемента не образовывала квасцов с сернокислым калием (а сернокислая соль алюминия такие квасцы образует). Именно этой разницей в свойствах Воклен и воспользовался для разделения окислов алюминия и неизвестного элемента. Редакция журнала «Annales de chimie», опубликовавшего работу Воклена, предложила для открытой им «земли» название «глицина» (от греческого γλυκυς — сладкий) из-за сладкого вкуса ее солей. Однако известные химики М. Клапрот и А. Экеберг сочли это название неудачным, так как соли иттрия также имеют сладковатый вкус. В их работах «земля», открытая Вокленом, называется берилловой. Тем не менее в научной литературе XIX в., вплоть до 60-х годов, элемент № 4 сплошь и рядом называется «глицием», «глицинием» или «глюцинием». Ныне это название сохранилось только во Франции.

Интересно отметить, что с предложением называть элемент № 4 бериллием еще в 1814 г. выступал харьковский профессор Ф. И. Гизе.

Окисел был получен, но еще долгое время никому не удавалось выделить бериллий в чистом виде. Только через 30 лет Ф. Вёлер и А. Бюсси получили немного порошкообразного металла действием металлического калия на хлористый бериллий, но металл этот содержал много примесей.

Прошло еще почти 70 лет, прежде чем П. Лебо смог получить (в 1898 г.) чистый бериллий электролизом бериллиевофтористого натрия.

Сходство бериллия с алюминием принесло немало хлопот и автору периодического закона Д. И. Менделееву. Именно из-за этого сходства в середине прошлого века бериллий считали трехвалентным элементом с атомным весом 13,8. Но, будучи помещен в таблице между углеродом и азотом, как того требовал его атомный вес, бериллий вносил полную путаницу в закономерное изменение свойств элементов. Это было серьезной угрозой периодическому закону. Однако Менделеев был уверен в правильности открытой им закономерности и доказывал, что атомный вес бериллия определен неверно, что бериллий должен быть не трехвалентным, а двухвалентным элементом «с магнезиальными свойствами». Исходя из этого, Менделеев поместил бериллий во вторую группу периодической системы вместе с двухвалентными щелочноземельными металлами, исправив его атомный вес на 9.

Первое подтверждение своих взглядов Менделеев нашел в одной из малоизвестных работ русского химика И. В. Авдеева, который считал, что окись бериллия химически подобна окиси магния. А в конце 70-х годов прошлого века шведские химики Ларс Фредерик Нильсон и Отто Петерсон (некогда бывшие самыми ярыми сторонниками мнения о трехвалентном бериллии), повторно определив атомный вес бериллия, нашли его равным 9,1.

Так бериллий, бывший первым камнем преткновения на пути периодического закона, только подтвердил его всеобщность. Благодаря периодическому закону стало более четким понятие о физической и химической сущности бериллия. Образно говоря, бериллий получил, наконец, свой «паспорт».

Сейчас бериллием интересуются люди многих профессий. В каждой из них — свой подход к элементу № 4, своя «бериллиевая» проблематика.

Бериллий с точки зрения геолога

Типично редкий элемент. На тонну земного вещества в среднем приходится лишь 4,2 г бериллия. Это, конечно, очень немного, но и не так уж мало, если вспомнить, например, что такого известного элемента как свинец, на

Земле вдвое меньше, чем бериллия. Обычно бериллий встречается как незначительная примесь в различных минералах земной коры. И лишь ничтожная часть земного бериллия сконцентрирована в собственных бериллиевых минералах. Их известно более 30, но только шесть из них считаются более или менее распространенными (берилл, хризоберилл, бертрандит, фенакит, гельвин, даналит). А серьезное промышленное значение приобрел пока только один берилл, известный человеку с доисторических времен.

Бериллы встречаются в гранитных пегматитах, имеющихся почти во всех странах земного шара. Это красивые зеленоватые кристаллы, достигающие иногда очень больших размеров; известны бериллы-гиганты весом до тонны и длиной до 9 м.

К сожалению, пегматитовые месторождения очень малы, и добывать там берилл в широких промышленных масштабах не удается. Однако есть и другие источники бериллия, в которых его концентрация гораздо выше. Это так называемые пневмато-гидротермальные месторождения (т. е. месторождения, образовавшиеся в результате взаимодействия высокотемпературных паров и растворов с определенными типами горных пород).

Природный бериллий состоит из единственного устойчивого изотопа ^{9}Be. Интересно, что бериллий — единственный элемент периодической системы, имеющий при четном номере всего один стабильный изотоп. Известны еще несколько нестабильных, радиоактивных изотопов бериллия. (О двух из них — ^{10}Be и ^{7}Be — будет сказано ниже.)

Бериллий с точки зрения металлурга

Свойства бериллия чаще всего именуются «удивительными», «чудесными» и т. п. Отчасти это справедливо, причем главная «удивительность» заключается в сочетании противоположных, иногда, казалось бы, взаимоисключающих свойств. Бериллий обладает одновременно и легкостью, и прочностью, и теплостойкостью. Этот металл серебристо-серого цвета в полтора раза легче алюминия и в то же время прочнее специальных сталей. Особенно важно, что бериллий и многие его сплавы не утрачивают полезных свойств при температуре 700—800° С и могут работать в таких условиях.

Чистый бериллий очень тверд — им можно резать стекло. К сожалению, твердости сопутствует хрупкость.

Бериллий очень устойчив против коррозии. Как и алюминий, он покрывается при взаимодействии с воздухом тонкой окисной пленкой, защищающей металл от действия кислорода даже при высоких температурах. Лишь за порогом 800° С идет окисление бериллия в массе, а при температуре 1200° С металлический бериллий сгорает, превращаясь в белый порошок BeO.

Бериллий легко образует сплавы со многими металлами, придавая им бо́льшую твердость, прочность, жаростойкость и коррозионную стойкость. Один из его сплавов — бериллиевая бронза — это материал, позволивший решить многие сложные технические задачи.

Бериллиевыми бронзами называют сплавы меди с 1—3% бериллия. В отличие от чистого бериллия они хорошо поддаются механической обработке, из них можно, например, изготовить ленты толщиной всего 0,1 мм. Разрывная прочность этих бронз больше, чем у многих легированных сталей. Еще одна примечательная деталь: с течением времени большинство материалов, в том числе и металлы, «устают» и теряют прочность. Бериллиевые бронзы — наоборот. При старении их прочность возрастает! Они немагнитны. Кроме того, они не искрят при ударе. Из них делают пружины, рессоры, амортизаторы, подшипники, шестерни и многие другие изделия, от которых требуются большая прочность, хорошая сопротивляемость усталости и коррозии, сохранение упругости в широком интервале температур, высокие электро- и теплопроводные характеристики. Одним из потребителей этого сплава стала авиационная промышленность: утверждают, что в современном тяжелом самолете насчитывается больше тысячи деталей из бериллиевой бронзы.

Добавки бериллия облагораживают сплавы на основе алюминия и магния. Это понятно: плотность бериллия всего 1,82 г/см^3, а температура плавления — вдвое выше, чем у этих металлов. Самые небольшие количества бериллия (достаточно 0,005%) намного уменьшают потери магниевых сплавов от горения и окисления при плавке и литье. Одновременно улучшается качество отливок, значительно упрощается технология.

Выяснилось, что с помощью бериллия можно увеличивать прочность, жесткость и жаростойкость других метал-

лов, не только вводя его в те или иные сплавы. Чтобы предотвратить быстрый износ стальных деталей, их иногда бериллизуют — насыщают их поверхность бериллием путем диффузии. Делается это так: стальную деталь опускают в бериллиевый порошок и выдерживают в нем при 900—1100° С в течение 10—15 часов. Поверхность детали покрывается твердым химическим соединением бериллия с железом и углеродом. Этот прочный панцирь толщиной всего 0,15—0,4 мм придает деталям жаростойкость и устойчивость к морской воде и азотной кислоте.

Интересными свойствами отличаются и бериллиды — интерметаллические соединения бериллия с танталом, ниобием, цирконием и другими тугоплавкими металлами. Бериллиды обладают исключительной твердостью и стойкостью против окисления. Лучшей технической характеристикой бериллидов служит тот факт, что они могут проработать более 10 часов при температуре 1650° С.

Бериллий с точки зрения физика

В истории многих элементов есть особые вехи — открытия, после которых значение этих элементов неизмеримо возрастает. В истории бериллия таким событием стало открытие нейтрона.

В начале 30-х годов немецкие физики В. Боте и Г. Беккер, бомбардируя бериллий альфа-частицами, заметили так называемое бериллиевое излучение — очень слабое, но чрезвычайно проникающее. Оно, как было доказано позже, оказалось потоком нейтронов. А еще позже это свойство бериллия легло в основу «нейтронных пушек» — источников нейтронов, применяемых в разных областях науки и техники.

Так было положено начало изучению атомной структуры бериллия. Выяснилось, что его отличают малое сечение захвата нейтронов и большое сечение их рассеяния. Иными словами, бериллий (а также его окись) рассеивает нейтроны, изменяет направление их движения и замедляет их скорость до таких величин, при которых цепная реакция может протекать более эффективно. Из всех твердых материалов бериллий считается лучшим замедлителем нейтронов.

Кроме того, бериллий может выполнять роль отражателя нейтронов: менять их направление, возвращать нейт-

роны в активную зону реактора, противодействовать их утечке. Бериллию свойственна также значительная радиационная стойкость, сохраняющаяся и при очень высокой температуре.

На всех этих свойствах основано применение бериллия в атомной технике — он один из самых необходимых ей элементов.

Замедлители и отражатели из бериллия и его окиси позволяют намного уменьшить размеры активной зоны реакторов, увеличить рабочую температуру и эффективнее использовать ядерное топливо. Поэтому, несмотря на высокую стоимость бериллия, его использование считают экономически оправданным, особенно в небольших энергетических реакторах для самолетов и морских судов.

Окись бериллия стала важным материалом для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов (твэлов) атомных реакторов. В твэлах особенно велика плотность нейтронного потока; в них — самая высокая температура, самые большие напряжения и все условия для коррозии. Поскольку уран коррозионно неустойчив и недостаточно прочен, его приходится защищать специальными оболочками, как правило, из BeO.

Большая теплопроводность (в 4 раза выше, чем у стали), большая теплоемкость и жаропрочность позволяют использовать бериллий и его соединения в теплозащитных конструкциях космических кораблей. Из бериллия была сделана внешняя тепловая защита капсулы космического корабля «Фрэндшип-7», на котором Джон Гленн первым из американских космонавтов совершил (после Юрия Гагарина и Германа Титова) орбитальный полет.

В еще большей мере космическую технику привлекают в бериллии легкость, прочность, жесткость, и особенно — необыкновенно высокое отношение прочности к весу. Поэтому бериллий и его сплавы все шире используются в космической, ракетной и авиационной технике.

В частности, благодаря способности сохранять высокую точность и стабильность размеров бериллиевые детали используют в гироскопах — приборах, входящих в систему ориентации и стабилизации ракет, космических кораблей и искусственных спутников Земли.

Элемент № 4 применяется и в других областях современной техники, в том числе в радиоэлектронике. В част-

ности, керамика на основе окиси бериллия стала материалом корпусов так называемых ламп бегущей волны — очень эффективных радиоламп, не утративших своего значения под натиском полупроводников.

Рентгенотехнике металлический бериллий дал прекрасные окна для рентгеновских трубок: благодаря малому атомному весу он пропускает в 17 раз больше мягких рентгеновских лучей, чем алюминий такой же толщины.

Бериллий с точки зрения химика

Типично амфотерен, т. е. обладает свойствами и металла, и неметалла. Однако металлические свойства все же преобладают.

С водородом бериллий не реагирует даже при нагревании до 1000° С, зато он легко соединяется с галогенами, серой и углеродом. Из галогенидов бериллия наибольшее значение имеют его фторид и хлорид, используемые в процессе переработки бериллиевых руд.

Бериллий хорошо растворяется во всех минеральных кислотах, кроме, как это ни странно, азотной. От нее, как и от кислорода, бериллий защищен окисной пленкой.

Окись бериллия (BeO) обладает ценными свойствами и в некоторых случаях конкурирует с самим бериллием. Высокая тугоплавкость (температура плавления 2570° С), значительная химическая стойкость и большая теплопроводность позволяют применять окись бериллия во многих отраслях техники, в частности для футеровки бессердечниковых индукционных печей и тиглей для плавки различных металлов и сплавов. Интересно, что окись бериллия совершенно инертна по отношению к металлическому бериллию. Это единственный материал, из которого изготовляют тигли для плавки бериллия в вакууме.

Сравнительно давно используют окись бериллия в производстве стекла. Добавки ее увеличивают плотность, твердость, показатель преломления и химическую стойкость стекол. С помощью окиси бериллия создают специальные стекла, обладающие большой прозрачностью для ультрафиолетовых и инфракрасных лучей.

Стекловолокно, в состав которого входит окись бериллия, может найти применение в конструкциях ракет и подводных лодок.

При горении бериллия выделяется много тепла — 15 тыс. ккал/кг. Поэтому бериллий может быть компонентом высокоэнергетического ракетного горючего.

Некоторые соединения бериллия служат катализаторами химических процессов. С щелочами бериллий реагирует, образуя соли-бериллаты, подобные алюминатам. Многие из них имеют сладковатый вкус, но пробовать на язык их нельзя — почти все бериллаты ядовиты.

Многие ученые считают, что изотопы бериллия ^{10}Be и ^{7}Be образуются не в недрах земли, а в атмосфере — в результате воздействия космических лучей на ядра азота и кислорода. Незначительные примеси этих изотопов обнаружены в дожде, снеге, воздухе, в метеоритах и морских отложениях.

Однако если собрать воедино весь ^{10}Be, находящийся в атмосфере, водных бассейнах, почве и на дне океана, то получится довольно внушительная цифра — около 800 т.

Изотоп ^{10}Be (период полураспада $2{,}5 \cdot 10^6$ лет) представляет исключительный интерес для геохимии и ядерной метеорологии. Рождаясь в атмосфере, на высоте примерно 25 км, атомы ^{10}Be вместе с осадками попадают в океан и оседают на дне. Зная концентрацию ^{10}Be во взятой со дна пробе и период полураспада этого изотопа, можно вычислить возраст любого слоя на дне океана.

Бериллий-10 аккумулируется также в морских илах и ископаемых костях (кости сорбируют бериллий из природных вод). В связи с этим возникло предположение о возможности определения возраста органических остатков по ^{10}Be. Дело в том, что довольно широко освоенный радиоуглеродный метод непригоден для определения возраста образцов в интервале 10^5—10^8 лет (из-за большой разницы между периодами полураспада ^{14}C и долгоживущих изотопов ^{40}K, ^{82}Rb, ^{232}Th, ^{235}U и ^{238}U). Изотоп ^{10}Be как раз «заполняет» этот разрыв.

Жизнь другого радиоизотопа — бериллия-7 — значительно короче: период его полураспада равен всего 53 дням. Поэтому не удивительно, что количество его на Земле измеряется граммами. Изотоп ^{7}Be может быть получен и в циклотроне, но это дорого обойдется. Поэтому широкого применения этот изотоп не получил. Его используют иногда для прогнозирования погоды. Он выполняет роль своеобразной «метки» воздушных слоев: наблюдая изменение концентрации ^{7}Be, можно определить промежуток времени

от начала движения воздушных масс. Еще реже применяют ^{7}Be в других исследованиях: химики — в качестве радиоактивного индикатора, биологи — для изучения возможностей борьбы с токсичностью самого бериллия.

Бериллий с точки зрения биолога и медика

Бериллий обнаружен в растениях, произрастающих на бериллийсодержащих почвах, а также в тканях и костях животных. Но если для растения бериллий безвреден, то у животных он вызывает так называемый бериллиевый рахит. Повышенное содержание солей бериллия в пище способствует образованию в организме растворимого фосфата бериллия. Постоянно «похищая» фосфаты, бериллий тем самым способствует ослаблению костной ткани — это и есть причина болезни.

Многие соединения бериллия ядовиты. Они могут стать причиной воспалительных процессов на коже и бериллиоза — специфического заболевания, вызываемого вдыханием бериллия и его соединений. При кратковременном вдыхании больших концентраций растворимых соединений бериллия возникает острый бериллиоз, представляющий собой раздражение дыхательных путей, иногда сопровождающееся отеком легких и удушьем. Есть и хроническая разновидность бериллиоза. Для нее характерны менее резкие симптомы, но бóльшие нарушения в функциях всего организма.

Допустимые пределы содержания бериллия в воздухе очень малы — всего 0,001 мг/м^3. Это значительно меньше допустимых норм для большинства металлов, даже таких токсичных, как свинец.

Для лечения бериллиоза применяют чаще всего химические соединения, связывающие ионы бериллия и способствующие их выведению из организма.

Три «но» бериллия

Эта глава не означает, что все предыдущее — только «теория». Но, к сожалению, факторы, ограничивающие применение бериллия, вполне реальны, и не учитывать их нельзя.

Это прежде всего хрупкость металла. Она намного усложняет процесс его механической обработки, затрудняет получение больших листов бериллия и сложных профи-

лей, необходимых в тех или иных конструкциях. Предпринимаются упорные попытки устранить этот недостаток. Но, несмотря на некоторые успехи (изготовление металла высокой чистоты, различные технологические усовершенствования), получение пластичного бериллия продолжает оставаться трудной проблемой.

Второе — токсичность бериллия.

Тщательный контроль за чистотой воздуха, особые системы вентиляции, возможно бóльшая автоматизация производства — все это позволяет успешно бороться с токсичностью элемента № 4 и его соединений.

И наконец, третье и очень важное «но» бериллия — его высокая стоимость. Цена 1 кг бериллия в США сейчас более 300 долларов, т. е. бериллий в несколько раз дороже титана.

Однако рост потребления всегда приводит к технологическим усовершенствованиям, которые в свою очередь способствуют уменьшению издержек производства и цены. В будущем спрос на бериллий возрастет еще больше: ведь этот металл человечество начало применять всего несколько десятилетий. И, конечно, достоинства элемента № 4 возьмут верх над его недостатками.

ИЗ ДОКУМЕНТОВ ПРОШЛОГО. Восьмидесятые годы прошлого века — время оживленных научных споров об атомном весе бериллия.

Д. И. Менделеев писал по этому поводу:

«Недоразумение длилось несколько лет. Не раз мне приходилось слышать о том, что вопрос об атомном весе бериллия грозит поколебать общность периодического закона, может потребовать глубоких в нем преобразований. В научном разноречии, касающемся бериллия, приняли участие многие силы, конечно, потому именно, что дело шло о предмете более многозначительном, чем атомность сравнительно редкого элемента; периодический закон разъяснялся в этих разноречиях, и взаимная связь элементов разных групп стала более очевидной, чем было когда-либо».

Долгое время главными противниками двухвалентности бериллия были шведские химики профессора Л. Ф. Нильсон и О. Петерсон. В 1878 г. они опубликовали статью «О получении и валентности бериллия», в конце которой были такие слова: «*...наше мнение об истинном атомном весе и химической природе этого металла противоречит так называемому периодическому закону, ко-*

торый Менделеев предначертал для всех элементов, а именно не только потому, что при Be=13,8 металл этот едва ли может быть помещен в менделеевскую систему, но и потому, что тогда элемент с атомным весом 9,2, как это требует периодический закон, в системе отсутствовал бы и, по-видимому, еще должен быть открыт».

В защиту периодического закона выступил чешский химик Богуслав Браунер, считавший, что известный закон Дюлонга и Пти, которым пользовались шведские химики, имеет некоторые отступления в области малых атомных весов, к которой собственно и относится бериллий. Кроме того, Браунер советовал Нильсону и Петерсону определить плотность паров хлористого бериллия, считая, что количественное определение этой характеристики поможет точно установить принадлежность элемента к той или иной группе периодической системы. Когда шведские химики повторили свои опыты и проделали то, что советовал им Браунер, они убедились в правоте Менделеева. В статье, отражавшей результаты этой работы, Нильсон в Петерсон написали: *«мы должны отказаться от ранее защищавшегося нами мнения о том, что бериллий трехвалентный элемент... Одновременно мы признаем правильность периодического закона и в этом важном случае».*

В 1884 г. Нильсон писал Менделееву: *«...не могу не выразить Вам моего сердечного поздравления по поводу того, что и в этом случае, как и во многих других, система оправдала себя».*

Позднее в одном из изданий «Основ химии» Д. И. Менделеев отметил, что *«Нильсон и Петерсон — одни из главных защитников трехатомности бериллия... доставили опытные доказательства в пользу двухатомности бериллия и, громко высказав это, показали, что в науке истина, даже при разноречиях, одинаково дорога всем, хотя бы сперва и отрицалась теми, кто ее утвердил».*

ДРАГОЦЕННЫЕ БЕРИЛЛЫ. Основной минерал бериллия — берилл относится, как известно, к полудрагоценным камням. Но когда говорят о четырех его разновидностях — изумруде, аквамарине, воробьевите и гелиодоре, то приставку «полу» отбрасывают. Изумруды, особенно весом больше 5 каратов, ценятся не меньше бриллиантов.

Чем отличаются эти камни от обычного берилла? Ведь формула их та же — $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$. Но эта формула не учитывает примесей, которые, собственно, и превращают полудрагоценные камни в драгоценные. Аквамарин окрашен ионами двухвалентного железа, в изумруде (он же смарагд) кроме Fe^{2+} есть незначительная примесь окиси хрома. Розовый цвет воробьевита объясня-

ется примесью соединений цезия, рубидия и двухвалентного марганца, а золотисто-желтый гелиодор окрашен ионами трехвалентного железа.

ДРАГОЦЕННЫЙ МЕТАЛЛ ИЗ ПОЛУДРАГОЦЕННОГО КАМНЯ. Высокая стоимость бериллия объясняется не только ограниченностью сырьевых ресурсов, но и сложностями технологии получения чистого металла. Основной метод производства бериллия — восстановление его фторида металлическим магнием. Фторид получают из гидроокиси, а гидроокись из бериллового концентрата. Уже первый прогон этой технологической лестницы состоит из нескольких ступеней: концентрат подвергают термообработке, измельчению, затем на него последовательно действуют серной кислотой, водой, растворами аммиака и едкого натра, специальными комплексообразователями.

Получившийся бериллат натрия гидролизуют и на центрифуге отделяют гидроокись.

Гидроокись превращается во фторид тоже лишь после нескольких операций, каждая из которых достаточно сложна и трудоемка. Восстановление магнием идет при температуре 900° С, ход процесса тщательно контролируется. Важная деталь: тепло, выделяющееся в реакции, поглощается с той же скоростью, что и выделяется. Полученный жидкий металл выливают в графитовые изложницы, но он загрязнен шлаком, и поэтому его еще раз переплавляют в вакууме.

БЕРИЛЛИЙ В БЫТУ. Сферы применения бериллия не ограничиваются «высокой» техникой. С изделиями из никель-бериллиевых сплавов (содержание Be не превышает 1,5%) можно встретиться и в повседневной жизни. Из этих сплавов изготавливают хирургические инструменты, иглы для подкожных инъекций, литые металлические зубы. Из сплава «элинвар» (никель, бериллий, вольфрам) в Швейцарии делают пружины для часов. Медно-бериллиевый сплав в США используют для изготовления втулок пишущего механизма шариковых ручек.

ИСКУССТВЕННЫЕ ИЗУМРУДЫ. Получить изумруды искусственным путем гораздо труднее, чем большинство других драгоценных камней. Главная причина в том, что берилл — сложное комплексное соединение. Однако ученые смогли имитировать природные условия, в которых происходило образование минерала: изумруды «рождаются» при очень высоком давлении (150 тыс. атм) и высокой температуре (1550° С). Искусственные изумруды могут использоваться в электронике.

БЕРИЛЛИЙ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ. Сейчас известно более тысячи материалов, приобретающих при температуре, близкой к абсолютному нулю, свойство сверхпроводимости. В их числе — металлический бериллий. Будучи сконденсирован в виде тонкой пленки на холодную подложку, бериллий становится сверхпроводником при температуре около 8 К.

БЕРИЛЛИЙ В ЦЕЛЕБНОМ СРЕДСТВЕ. В 1964 г. группа советских химиков во главе с вице-президентом Академии наук Таджикской ССР, доктором химических наук К. Т. Порошиным провела химический анализ древнего целебного средства «мумие». Оказалось, что это вещество сложного состава, причем в числе многих элементов, содержащихся в мумие, есть и бериллий.

ГЕОГРАФИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЕРИЛЛИЯ. Бериллиевое сырье имеется во многих странах мира. Наиболее крупные месторождения его находятся в Бразилии и Аргентине. На их долю приходится примерно 40% добычи берилла в капиталистических странах. Значительные запасы бериллиевых руд имеются также в странах Африки и в Индии.

Вплоть до последнего времени крупнозернистый берилл добывали вручную. В Бразилии таким кустарным способом и сейчас ежегодно добывается до 3000 т концентрата.

Лишь недавно были предложены новые методы флотации, позволяющие использовать нерентабельные ранее месторождения мелкозернистого берилла.

БЕРИЛЛИЙ И «АТОМНАЯ ИГЛА». Теплоизоляционные свойства окиси бериллия могут пригодиться и при исследовании земных глубин. Так, существует проект взятия проб из мантии Земли с глубин до 32 км с помощью так называемой атомной иглы. Это миниатюрный атомный реактор диаметром всего 60 см. Реактор должен быть заключен в теплоизолирующий футляр из окиси бериллия с тяжелым вольфрамовым наконечником.

Принцип действия атомной иглы заключается в следующем: высокие температуры, создаваемые в реакторе (свыше 1100° С), вызовут плавление скальных пород и продвижение реактора к центру Земли. На глубине примерно 32 км тяжелое вольфрамовое острие должно отделиться, а реактор, став более легким, чем окружающие его породы, возьмет пробы с недостижимых пока глубин и «всплывет» на поверхность.

БОР



«Нужно очень много знать, чтобы понять, как мало мы знаем». Вся история элемента № 5 — бора может служить подтверждением этого не слишком нового тезиса.

Было время, когда казалось, что об этом элементе известно все, что необходимо, хотя в действительности знали очень немного. А большего не требовалось: для промышленности бор не представлял интереса...

Лишь в последние десятилетия бор стал элементом первостепенной важности: и сам элемент № 5, и многие его соединения понадобились атомной и ракетной технике, металлургии, металлообработке, химической промышленности и многим другим отраслям. Сейчас бором и его соединениями занимаются в десятках научных лабораторий (и вряд ли этот интерес временный), а он задает одну загадку за другой.

Бура и буротвор

С одним из соединений бора человечество знакомо более тысячи лет. Это бура — натриевая соль тетраборной кислоты $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Известно, что еще в 800-х годах нашей эры это белое кристаллическое вещество применяли в качестве плавня. Бурой пользовались алхимики; как и сама алхимия, бура пришла в Европу с востока, от арабов. Известно, что много веков назад словом «борак» арабы обозначали многие соли и другие кристаллические вещества белого цвета. По мере того как прояснялась химическая природа веществ, понятие «борак» становилось все у́же, и в конце концов его стали употреблять применительно только к одному веществу — буре. От арабского «борак» происходит латинское название буры — borax.

Несколько меньше «трудовой стаж» другого распространенного природного соединения бора — борной кислоты. В природе ее обнаружили в 1777 г., а получать из буры научились на 75 лет раньше. Бура и борная кислота это, если можно так выразиться, самые старые соединения элемента № 5. Они и сейчас используются довольно ши-

роко: в медицине, в производстве эмалей, как сырье для получения других соединений бора. Конечно, не бура и не H_3BO_3 определяют нынешний интерес науки и техники к бору, но эти вещества заслуживают почтительного отношения за свою многолетнюю службу человечеству. И открывали бор именно как неизвестный компонент этих известных веществ. И бором-то его назвали в честь буры. Интересно, что у нас в стране в начале прошлого века (1810—1815 гг.) этот элемент называли на русский манер бурием и буротвором. Лишь в 1815 г. известный химик В. М. Севергин ввел в русскую научную литературу нынешнее имя элемента № 5.

История открытий и ошибок

Бор открыт в 1808 г. Два известных французских ученых Жозеф Гей-Люссак и Луи Тенар «отняли» воду у борной кислоты и на полученный окисел подействовали металлическим калием. Новое вещество совершенно не походило на исходные продукты, и химизм процесса казался очевидным:

$$\text{кислота} \xrightarrow{\text{прокаливание}} \text{ангидрид} \xrightarrow{\text{восстановление}} \text{элемент}.$$

С полным на то основанием Гей-Люссак и Тенар объявили об открытии нового элемента.

Спустя несколько месяцев бор открыли вторично. Великий английский химик Хэмфри Дэви получил его при электролизе расплавленного борного ангидрида.

На этом, казалось бы, можно закончить рассказ об истории открытия элемента № 5, но одно обстоятельство не позволяет это сделать — сопоставление количественных характеристик элементного бора, полученных его первооткрывателями и современными учеными. Величины настолько разные, что кажется, будто речь идет о разных и притом не очень похожих веществах, и возникают сомнения в достоверности открытия бора в 1808 г.

В рассуждениях великих химиков прошлого века все абсолютно правильно, и тем не менее открытое ими вещество никак не назовешь элементным бором. Из-за большого сродства бора ко многим элементам, и прежде всего к кислороду, продукт, полученный Гей-Люссаком и Тенаром, не мог содержать более 60—70% бора. То же самое и у Дэви. Это доказал Анри Муассан — выдающий-



Луи Жозеф Гей-Люссак (1778—1850) — французский физик и химик. Закон теплового расширения газов, открытый Гей-Люссаком в 1802 г., — один из основных законов физики. Менее известны химические исследования этого ученого. В 1811 г. он первым получил чистую синильную кислоту, в 1819 г. построил первые кривые растворимости солей в воде, а десятком лет раньше вместе с Тенаром открыл новый элемент — бор

ся французский химик второй половины XIX в. Он же в 1892 г. предложил магниетермический способ получения бора по реакции

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 3MgO + 2B + 127 \text{ ккал}.$$

Коричневый порошок, остававшийся после удаления окиси магния, Муассан счел элементным бором. Но оказалось, что и этот бор — далеко не элементный: бора в нем не больше 90%. Немецкий ученый-металлург В. Кролль усовершенствовал способ Муассана, но и он не смог поднять чистоту конечного продукта выше чем до 93—94%...

Помимо всего прочего, бор знаменит еще и тем, что портил нервы многим выдающимся химикам. В 1858 г. Ф. Вёлер и А. Сент-Клер Девиль установили, что этот элемент существует в двух модификациях: кристаллической — алмазоподобной и аморфной — похожей на графит. Это положение быстро стало общепризнанным, вошло в монографии и учебники.

Но в 1876 г. немецкий химик В. Гампе опубликовал статью, в которой утверждал, будто алмазоподобный бор, полученный тем же способом, что у Вёлера и Сент-Клер Девиля,— это не элементный бор, а борид алюминия состава AlB_{12}. Еще через семь лет та же участь постигла графитоподобный бор. Его формулу ($B_{48}C_2Al$) установил француз К. Жоли.

Результаты работ Гампе и Жоли, естественно, вызвали сомнение коллег. И дело здесь не только в авторитете Вёлера и Сент-Клер Девиля — выдающихся ученых и отличных экспериментаторов. Формулы, полученные Гампе и Жоли, «не лезли ни в какие ворота» (если воротами считать классические теории химической связи).

Тогда еще не знали, что атомы бора способны к образованию не только ионных, но и ковалентных связей; что они могут соединяться между собой в цепочки, каркасы, сетки; что при образовании боридов * происходит как бы «наложение» нескольких типов химической связи. Знали о сродстве бора к кислороду, углероду, алюминию, но насколько велико это сродство, не догадывались. А именно из-за этих особенностей элемента № 5 оказалось, что правы не великие, а малоизвестные химики.

В 1908 г. американский исследователь Э. Вейнтрауб подтвердил странную формулу кристаллического бора — AlB_{12}. А на следующий год, восстановив хлорид бора водородом в электрической дуге, Вейнтрауб первым получил бор 99%-ной чистоты.

Тем не менее и сегодня достаточно противоречивы ответы на вопрос о свойствах и «внешности» бора. Например, в Краткой химической энциклопедии (том I, с. 451) говорится, что кристаллический бор — порошок серовато-черного цвета, а в другой энциклопедии химических знаний — трехтомных «Основах общей химии» Б. В. Некрасова описан бор «в виде темно-бурого порошка» и сказано, что «очень чистый бор бесцветен».

Где же истина? Как ни странно, и там и там. На свойства элементов влияют — и очень сильно — даже десятые и сотые доли процента примесей. «Элементный» бор получают несколькими способами — крекингом бороводородов, восстановлением на раскаленной танталовой нити и в электрической дуге, но ни в одном случае не удается преодолеть высокое сродство бора к другим элементам, ни в одном случае не удается избежать «посторонних включений». Вот поэтому-то из одной авторитетной книги узнаем, что температура плавления элементного бора 2075, а из другой (не менее авторитетной) 2300° С. То же самое — с температурой кипения: в одном справочнике находим ее равной 2550, а в другом 3860° С.

---

* Боридами называются соединения бора с металлами.

Многое о боре до сих пор неизвестно. По-разному отвечают ученые и на вопрос, сколько же в действительности существует модификаций элементного бора: одна, две, много...

Все это, однако, не помешало бору и многим его соединениям войти в число важнейших материалов современной техники. Это произошло благодаря уникальному сочетанию полезных свойств элемента № 5.

Атом, ядро, атомный реактор

Атом бора — «конструкция» довольно простая. В ядре пять протонов и пять или шесть нейтронов (изотопы бор-10 и бор-11 соответственно). Вокруг ядра вращаются пять электронов: два — на ближайшей к ядру оболочке, три — на наружной. Благодаря этим трем электронам бор и проявляет обычно валентность 3+.

К электронному строению мы еще вернемся. Сейчас же речь о ядре атома бора и об «атомной службе» этого элемента.

Природный бор состоит только из двух изотопов. На долю легкого бора-10 в природной смеси приходится около 19%, остальное — тяжелый бор-11. И эти цифры в разных изданиях несколько варьируются. Некоторые ученые считают, что отношение $^{11}B : {}^{10}B = 81 : 19$ непостоянно и что в недрах земли происходит частичное разделение и перераспределение изотопов бора. По мнению других, все отклонения в изотопном составе — от того, что определяют его разными приборами и методами; но и в работах ученых этой группы говорится, что бор, выделенный из морской воды, на 2‰ тяжелее бора, полученного из минералов. Все сходятся на том, что бор мигрирует по планете, но какие процессы частично разделяют и перераспределяют изотопы бора — на этот вопрос никто не дал пока однозначного ответа.

Есть, правда, другое объяснение отклонений в изотопном составе бора, полученного из разных образцов. Суть его в том, что под действием протонов часть бора-10 превращается в бериллий-7, а тот в свою очередь (после серии ядерных превращений) — в гелий-4.

Вопрос об изотопном составе элемента № 5 — далеко не праздный. По одной из самых важных для атомной техники характеристик — сечению захвата тепловых нейтро-

нов — изотопы бора отличаются друг от друга очень сильно.

Сечение захвата — это способность ядра захватывать замедленные (тепловые) нейтроны, служащие возбудителями и распространителями цепной ядерной реакции. С помощью веществ, имеющих большое сечение захвата, можно регулировать ход цепной реакции и, если нужно, гасить ее. Из таких веществ делают управляющие стержни атомных реакторов.

Как конструкционные материалы «горячей зоны» такие вещества, конечно, не подходят. Наоборот, от элементов, имеющих большое сечение захвата, в том числе и от бора, конструкционные материалы атомной техники приходится тщательно очищать. Здесь нужны материалы с минимальным сечением, от которых нейтроны отскакивали бы, как горох от стенки.

По величине сечения захвата тепловых нейтронов легкий изотоп бора занимает одно из первых мест среди всех элементов и изотопов, а тяжелый — одно из самых последних. Это значит, что материалы на основе обоих изотопов элемента № 5 весьма интересны для реакторостроения, как, впрочем, и для других областей атомной техники. Интерес этот укрепляют отличные физико-механические свойства бора и многих его соединений: прочность, термостойкость, твердость. По твердости, например, кристаллический бор (AlB_{12}) занимает второе место среди всех элементов, уступая лишь углероду в виде алмаза.

Разделять природный бор на изотопы и получать соединения бора с измененным изотопным составом умеют уже во многих странах. Разделяют, конечно, не элементный бор, а одно из его соединений, чаще всего газообразный при нормальных условиях трехфтористый бор. В жидкость BF_3 превращается при температуре около минус 100° С. Установлено, что молекулы трехфтористого бора, в состав которых входит бор-11, немного подвижнее тех, в которых заключен бор-10. Из-за этого $^{11}BF_3$ испаряется из жидкого трехфтористого бора чуть-чуть легче и быстрее, чем $^{10}BF_3$. Этой минимальной разницей в свойствах и пользуются для разделения изотопов бора в ректификационных колоннах. Процесс этот сложный и долгий — все-таки разница в свойствах моноизотопных фторидов бора очень невелика.

Конечно, регулирующие стержни делают не из фторида

бора — даже если его изотопный состав изменен. Но превратить BF_3 в элементный бор или карбид бора B_4C намного проще, нежели разделить изотопы. Это делается чисто химическими способами. Способностью бора активно захватывать нейтроны пользуются и для защиты от нейтронного излучения. Широкое распространение получили борные счетчики нейтронов.

Конкуренты алмаза

В предыдущей главе уже упоминался карбид бора B_4C — как один из материалов для изготовления регулирующих стержней. Но это вещество, впервые полученное еще Анри Муассаном, нужно не только атомникам. Уже много лет его применяют для обработки твердых сплавов, потому что по твердости карбид бора превосходит почти все прочие кристаллы, уступая лишь алмазу.

Этим черным блестящим кристаллам не страшен разогрев. С повышением температуры их свойства почти не меняются, а плавится карбид бора лишь при 2350° С. Более того, при температуре ниже 1000° С это вещество обладает исключительной химической стойкостью: в этих условиях на него не действуют ни кислород, ни хлор. Это значит, что инструмент из карбида бора может работать при высоких температурах в окислительных средах.

Причины сочетания великолепных физико-механических и химических свойств этого вещества объясняются строением атома бора и кристаллической структурой карбида бора. Чтобы пояснить их, вернемся к электронному строению элемента № 5.

Напомним, что в атоме бора вокруг ядра вращаются пять электронов, из них три на наружной оболочке. Эти три электрона неравноценны: два составляют пару, а третий — неспаренный и потому особенно «буйный».

По законам квантовой механики неспаренный электрон всегда стремится найти себе пару — электрон с противоположно направленным спином *, а найти ее он может только в другом атоме. В результате образуются ковалентные связи, при которых электроны двух или нескольких атомов образуют общее электронное облако.

---

* Спином (от английского spin — вращение) называется собственный момент количества движения элементарной частицы.

Ковалентная связь — самая прочная из всех видов химической связи. В полимерных молекулах так связаны все атомы «скелета», и поэтому так трудно разрушить связи в полимере. А поскольку в кристалле бора атомы оказываются связаны именно такой связью, то любой кристаллик элемента № 5 можно рассматривать как молекулу полимера, неорганического полимера.

Карбид бора — тоже полимер. Правильнее его формулу писать не B_4C, а $(B_{12}C_3)_n$. Элементарная ячейка таких кристаллов — ромбоэдрическая, ее каркас образуют 12 прочных, компактных (и ковалентно связанных) атомов бора. Внутри этого каркаса располагается линейная группа из трех связанных между собой атомов углерода. Ковалентные связи возникают также между «хозяевами» и «гостями». В результате получается настолько прочная конструкция, что ее очень трудно разрушить любыми воздействиями. Поэтому карбид бора и тверд, и прочен, и химически неуязвим, и термически стоек.

Подобным образом построены и кристаллы многих боридов, причем ковалентной связью иногда соединяются атомы бора с металлами. Самый термостойкий из всех боридов — диборид гафния HfB_2, который плавится только при 3250° С. «Рекордист» по химической стойкости — диборид тантала TaB_2. На него не действуют никакие кислоты, даже кипящая царская водка.

И напоследок — о соединениях бора с азотом. Характерно, что сочетание элементов № 5 и 7, по существу, дублирует элемент № 6. Известно вещество боразол — $B_3N_3H_6$, которое не случайно иногда называют неорганическим бензолом. У бензола и боразола почти идентичное строение, близкие физические и химические свойства (правда, в большинстве реакций боразол ведет себя активнее бензола), причем не только у самих веществ, но и у аналогичных их производных.

BN — таков состав вещества, которое иногда называют белым графитом. Его получают, прокаливая технический бор или окись бора в атмосфере аммиака. Это белый, похожий на тальк порошок, но сходство с тальком чисто внешнее, намного больше и глубже сходство аморфного нитрида бора с графитом. Одинаково построены кристаллические решетки, оба вещества с успехом применяют в качестве твердой высокотемпературной смазки.

После того как в условиях сверхвысоких давлений и вы-

соких температур удалось перестроить кристаллическую решетку графита и получить искусственные алмазы, подобную операцию провели и с белым графитом.

Условия опыта, в котором это удалось сделать, были такими: температура 1350° С, давление 62 тыс. атм. Из автоклава вынули неопределенного цвета кристаллы, внешне совершенно непривлекательные. Но эти кристаллы царапали алмаз. Правда, и он не оставался в долгу и оставлял царапины на кристаллах нитрида бора.

Это вещество назвали боразоном. Хотя твердость алмаза и боразона одинакова, последний имеет два очень значимых для техники преимущества. Во-первых, боразон более термостоек: он разлагается при температуре выше 2000° С, алмаз же загорается при 700—800° С. Во-вторых, боразон лучше, чем алмаз, противостоит действию ударных нагрузок — он не столь хрупок.

В Советском Союзе в промышленных масштабах производятся высокотвердые и сверхтвердые материалы на основе кристаллического нитрида бора — эльбор, кубонит, гексанит Р и другие.

Известное сходство с углеродом проявляет и сам бор, а не только его соединения с азотом. Это не должно удивлять. Бор и углерод — соседи по менделеевской таблице, оба элемента — неметаллы, мало отличаются размеры их атомов и ионов. Главное следствие этого сходства — быстрое развитие химии бороводородов, которая, по мнению многих ученых, может со временем стать «новой органикой». Напомним, что просто «органика», органическая химия, это, по существу, химия углеводородов и их производных.

Новая органика

Первые соединения бора с водородом были получены П. Джонсом и Л. Тейлором еще в 1881 г. Долгое время охотников заниматься этими соединениями было немного. Бороводороды (или бораны) нестойки, ядовиты, они скверно пахнут и главное очень странно построены. Попробуйте определить, какую валентность проявляет бор в таких, например, соединениях: B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, $B_{10}H_{14}$.

Строение некоторых бороводородов можно было бы объяснить образованием полимерных цепочек из атомов бора. Но тогда эти соединения должны были бы обладать большой стабильностью, а они, наоборот, разлагаются от ма-

лейшего воздействия. Значит, нужно другое объяснение.

Картина начала проясняться лишь в конце 40-х — начале 50-х годов нашего века. Одной из причин, по которой во многих странах стали усиленно заниматься химией бороводородов и их производных, был интерес к этим веществам, проявленный военными ведомствами.

Дальность и скорость полета летательных аппаратов (неважно, самолет это или ракета) во многом зависят от теплоты сгорания применяемого горючего. Энергетический «потолок» любого углеводородного топлива не превышает 10,5 тыс. ккал/кг, потому что теплотворная способность самого углерода сравнительно невелика — 7800 ккал/кг.

Замена углерода более «калорийными» элементами позволяет получать топливо со значительно лучшими энергетическими характеристиками. Теплота сгорания бора (14 170 ккал/кг) почти вдвое больше, чем углерода. Когда стали подсчитывать, что может дать замена углеводородных топлив бороводородными, то оказалось, что реактивная авиация может выиграть от такой замены очень многое. Во-первых, при заданной дальности полета можно уменьшить габариты самолета, соответственно увеличив его скорость; во-вторых, можно повысить полезную нагрузку и, в-третьих, сократить разбег при взлете.

Разумеется, новейшие сведения о бороводородных топливах засекречены, поэтому придется довольствоваться примерами десятилетней давности. Уже в середине 60-х годов были известны американские бороводородные топлива типа HEF. Это производные бороводородов, в которых некоторые атомы водорода заменены органическими радикалами (этил, бутил и т. д.). У этих веществ теплота

Отложения окиси бора на стенках сопла реактивного аппарата



сгорания меньше, чем у чистых боранов, но зато они менее ядовиты и более стабильны.

Испытания первых бороводородных топлив были не совсем удачными. Топлива, которые при сгорании дают твердые остатки, опасны для любой техники, особенно для реактивной: возможна забивка сопел, чреватая опасностью взрыва. Если же твердые вещества образуются из-за недостаточной стабильности не успевшего сгореть жидкого топлива, то возможны нарушения работы системы подачи топлива и других узлов двигателя. После стендовых испытаний турбореактивного двигателя, работавшего на бороводородном топливе, были обнаружены отложения окиси бора на статоре и роторе турбины, на всех деталях форсажной камеры, на выходном сопле. Взрыва не было, но он мог быть.

Успешнее оказались испытания бороводородных топлив в воздушно-реактивных двигателях, предназначенных для управляемых снарядов. С переводом на новое топливо летно-технические данные этих снарядов существенно улучшились.

Можно предполагать, что за годы, прошедшие со времени описанных испытаний, многие трудности того времени удалось преодолеть. Химия бороводородов и их производных развивается быстро. В частности, в эти годы синтезированы барен и необарен — вещества состава $B_{10}H_{10}(CH_2)_2$. Друг от друга они отличаются только взаиморасположением составляющих их атомов. По сравнению с боранами барены обладают значительно большей термической и химической стойкостью. Барен выдерживает нагревание до 500° С, не растворяется в щелочах и спиртах, не окисляется под действием большинства окислителей.

Конечно, интерес к бороводородам и их производным объясняется не только возможностью использования их в качестве топлива. Член-корреспондент Академии наук СССР Б. В. Некрасов утверждал, что «химия бороводородов и их производных по своему характеру и богатству синтетических возможностей приближается к органической химии». Подобного мнения придерживаются и многие другие специалисты.

«Новая органика» только начинается. Органика на основе бора. И это еще одно подтверждение большого будущего элемента № 5.

ПОРАЗИТЕЛЬНЫЙ ИНДИВИДУАЛИЗМ. Бор не относится к числу самых распространенных элементов земной коры, на его долю приходится лишь $3 \cdot 10^{-4}$% ее веса. Несмотря на это, известно больше 80 собственных минералов бора; в «чужих» минералах он почти не встречается. «Некоммуникабельность» бора объясняют прежде всего тем, что у комплексных анионов элемента № 5 (а именно в таком виде он входит в большинство минералов) нет достаточно распространенных аналогов. Интересно, что почти во всех минералах бор связан с кислородом, а группа фторсодержащих соединений совсем малочисленна. Главные минералы бора: бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, кернит $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ и сассолин (или борная кислота), а также боросиликат датолит. Самые крупные месторождения борного сырья находятся в СССР (Сибирь, Казахстан), США (штат Калифорния), Перу, Аргентине, Турции.

БОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ. Для многих живых организмов бор — жизненно важный элемент. Вместе с марганцем, медью, молибденом и цинком он входит в число пяти важнейших микроэлементов. При недостатке бора в почве заметно уменьшаются урожаи многих культур, причем особенно сильно нехватка бора сказывается на урожае семян. Установлено, что бор влияет на углеводный и белковый обмен в растениях. Вместе с урожаем культурных растений с каждого гектара почвы ежегодно уходит до 10 г бора. Особенно активно уносят его корнеплоды и кормовые травы. Эту естественную убыль приходится восполнять, внося в почву борные удобрения. В качестве таковых чаще всего применяют осажденные бораты магния, борнодатолитовое удобрение, содержащее до 14,5% водорастворимой борной кислоты, и суперфосфат с добавками соединений бора. Их вносят под многолетние травы, лен, хлопчатник, овощные, плодовоягодные и многие другие культуры. Эффект от применения борных удобрений во много раз превосходит затраты на их производство и внесение в почву.

ПРИЧИНЫ ПРЕВОСХОДСТВА. Бор — не единственный элемент, хорошо поглощающий тепловые нейтроны, образующиеся при цепной ядерной реакции. Большей, чем у бора, способностью к захвату нейтронов обладают шесть элементов: самарий, европий, гадолиний, диспрозий, плутоний (изотопы ^{239}Pu и ^{241}Pu) и кадмий. Но перед каждым из них у бора есть преимущества. Он стабилен, термостоек, неядовит и достаточно распространен. Кадмий же плавится уже при 321° С, к тому же он токсичнее бора. Плутоний не только токсичен, но и радиоактивен. И очень дорог. Остальные четыре элемента — лантаноиды, они крайне редки и рассеяны, разделять их очень сложно. Так что практически «конкурентом» бора при изготовле-

нии регулирующих систем атомных реакторов может быть только кадмий, да и то не во всем.

БОР — ЛЕГИРУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ. В сплавы цветных и черных металлов бор обычно вводят для повышения их износостойкости и жаропрочности. Минимальные добавки бора к стали (0,0005—0,005%) увеличивают глубину ее закалки, а следовательно, и прочность. Бор лучше любого другого элемента очищает медь от растворенных в ней газов, после легирования бором свойства меди значительно улучшаются. И плюс ко всему прочему насыщение поверхности многих металлов бором приводит к образованию боридов этих металлов — соединений твердых и прочных.

КИСЛОТЫ — СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ. Борная кислота — одна из немногих кислот, которые можно назвать минеральными в полном смысле этого слова, она встречается в земной коре. По химическим свойствам это одна из самых слабых кислот. При нагревании выше 100° С борная кислота состава H_3BO_3 теряет молекулу воды и превращается в тоже очень слабую метаборную кислоту HBO_2. Но не всем кислотам бора свойственна «преступная слабость». Комплексная фтороборная кислота $H[BF_4]$ — продукт присоединения HF к BF_3 — сильнее плавиковой, серной и азотной кислот.

ПОДРОБНЕЕ ОБ ЭЛЬБОРЕ. Кристаллы алмазоподобного нитрида бора в нашей стране впервые были получены в начале 60-х годов в Институте физики высоких давлений под руководством академика Л. Ф. Верещагина. Технология промышленного производства таких кристаллов и материалов на их основе разработана сотрудниками Всесоюзного научно-исследовательского института абразивов и шлифования. Там же и «окрестили» новый материал: корень «бор» — понятно откуда, а приставка «эль» — мягкое «эль», с которого начинается название города, в котором расположен ВНИИАШ,— Ленинграда. Сейчас эльбор разных марок производится в промышленных масштабах и даже продается за рубеж.

БОР В ПОЛИЭТИЛЕНЕ. В 1977 г. американский журнал «Nuclear News» коротко сообщил о получении борсодержащего полиэтилена. Материал предназначен для защиты от нейтронного излучения.

УГЛЕРОД



«Углерод встречается в природе как в свободном, так и в соединенном состоянии, в весьма различных формах и видах. В свободном состоянии углерод известен по крайней мере в трех видах: в виде угля, графита и алмаза. В состоянии соединений углерод входит в состав так называемых органических веществ, т. е. множества веществ, находящихся в теле всякого растения и животного. Он находится в виде углекислого газа в воде и воздухе, а в виде солей углекислоты и органических остатков в почве и массе земной коры. Разнообразие веществ, составляющих тело животных и растений, известно каждому. Воск и масло, скипидар и смола, хлопчатая бумага и белок, клеточная ткань растений и мускульная ткань животных, винная кислота и крахмал — все эти и множество иных веществ, входящих в ткани и соки растений и животных, представляют соединения углеродистые. Область соединений углерода так велика, что составляет особую отрасль химии, т. е. химии углеродистых или, лучше, углеводородистых соединений».

Эти слова из «Основ химии» Д. И. Менделеева служат как бы развернутым эпиграфом к нашему рассказу о жизненно важном элементе — углероде. Впрочем, есть здесь один тезис, с которым, с точки зрения современной науки о веществе, можно и поспорить, но об этом ниже.

Вероятно, пальцев на руках хватит, чтобы пересчитать химические элементы, которым не была посвящена хотя бы одна научная книга. Но самостоятельная научно-популярная книга — не какая-нибудь брошюрка на 20 неполных страницах с обложкой из оберточной бумаги, а вполне солидный том объемом почти в 500 страниц — есть в активе только одного элемента — углерода.

И вообще литература по углероду — богатейшая. Это, во-первых, все без исключения книги и статьи химиков-органиков; во-вторых, почти все, что касается полимеров; в-третьих, бесчисленные издания, связанные с горючими ископаемыми; в-четвертых, значительная часть медико-биологической литературы...

Поэтому не будем пытаться объять необъятное (ведь не случайно авторы популярной книги об элементе № 6 назвали ее «Неисчерпаемый»!), а сконцентрируем внимание лишь на главном из главного — попытаемся увидеть углерод с трех точек зрения.

Углерод глазами кристаллохимика

Углерод — один из немногочисленных элементов «без роду, без племени». История общения человека с этим веществом уходит во времена доисторические. Имя первооткрывателя углерода неизвестно, неизвестно и то, какая из форм элементного углерода — алмаз или графит — была открыта раньше. И то и другое случилось слишком давно. Определенно утверждать можно лишь одно: до алмаза и до графита было открыто вещество, которое еще несколько десятилетий назад считали третьей, аморфной формой элементного углерода — уголь. Но в действительности уголь, даже древесный, это не чистый углерод. В нем есть и водород, и кислород, и следы других элементов. Правда, их можно удалить, но и тогда углерод угля не станет самостоятельной модификацией элементного углерода. Это было установлено лишь во второй четверти нашего века. Структурный анализ показал, что аморфный углерод — это по существу тот же графит. А значит, никакой он не аморфный, а кристаллический; только кристаллы его очень мелкие и больше в них дефектов. После этого стали считать, что углерод на Земле существует лишь в двух элементарных формах — в виде графита и алмаза.

Вам никогда не приходилось задумываться о причинах резкого «водораздела» свойств, который проходит во втором коротком периоде менделеевской таблицы по линии, отделяющей углерод от следующего за ним азота? Азот, кислород, фтор при обычных условиях газообразны. Углерод — в любой форме — твердое тело. Температура плавления азота — минус 210,5° С, а углерода (в виде графита под давлением свыше 100 атм) — около плюс 4000° С...

Дмитрий Иванович Менделеев первым предположил, что эта разница объясняется полимерным строением молекул углерода. Он писал: «Если бы углерод образовывал молекулу C_2, как и O_2, то был бы газом». И далее: «Спо-

собность атомов угля соединяться между собой и давать сложные молекулы проявляется во всех углеродистых соединениях... Ни в одном из элементов такая способность к усложнению не развита в такой мере, как в углероде. Поныне нет основания для определения меры полимеризации угольной, графитной, алмазной молекулы, только можно думать, что в них содержится C_n, где n есть большая величина».

Это предположение подтвердилось в наше время. И графит, и алмаз — полимеры, состоящие из одинаковых, только углеродных атомов.

По меткому замечанию профессора Ю. В. Ходакова, «если исходить из природы преодолеваемых сил, профессию гранильщика алмазов можно было бы отнести к химическим профессиям». Действительно, гранильщику приходится преодолевать не сравнительно слабые силы межмолекулярного взаимодействия, а силы химической связи, которыми объединены в молекулу алмаза углеродные атомы. Любой кристалл алмаза, даже огромный, шестисотграммовый «Куллинан» — это по существу одна молекула, молекула в высшей степени регулярного, почти идеально построенного трехмерного полимера.

Иное дело графит. Здесь полимерная упорядоченность распространяется только в двух направлениях — по плоскости, а не в пространстве. В куске графита эти плоскости образуют достаточно плотную пачку, слои которой соединены между собой не химическими силами, а более слабыми силами межмолекулярного взаимодействия. Вот почему так просто — даже от соприкосновения с бумагой — расслаивается графит. В то же время разорвать графитовую пластинку в поперечном направлении весьма сложно — здесь противодействует химическая связь.

Именно особенности молекулярного строения объясняют огромную разницу в свойствах графита и алмаза. Графит отлично проводит тепло и электричество, алмаз — изолятор. Графит совершенно не пропускает света — алмаз прозрачен. Какими бы способами ни окисляли алмаз, продуктом окисления будет только CO_2. А окисляя графит, можно при желании получить несколько промежуточных продуктов, в частности графитовую (переменного состава) и меллитовую $C_6(COOH)_6$ кислоты. Кислород как бы вклинивается между слоями графитовой пачки и окисляет лишь некоторые углеродные атомы. В кри-

сталле алмаза слабых мест нет, и поэтому возможно или полное окисление или полное неокисление — третьего не дано...

Итак, есть «пространственный» полимер элементного углерода, есть «плоскостной». В принципе давно уже допускалось существование и «одномерного» — линейного полимера углерода, но в природе он не был найден.

Не был найден до поры до времени. Через несколько лет после синтеза линейный полимер углерода был найден в метеоритном кратере Рис, на территории ФРГ. А получили его первыми советские химики В. В. Коршак, А. М. Сладков, В. И. Касаточкин и Ю. П. Кудрявцев. Линейный полимер углерода назвали карбином. Внешне он выглядит как черный мелкокристаллический порошок, обладает полупроводниковыми свойствами, причем под действием света электропроводность карбина сильно увеличивается. Открылись у карбина и вовсе неожиданные свойства. Оказалось, например, что кровь при контакте с ним не образует сгустков — тромбов, поэтому волокно с покрытием из карбина стали применять при изготовлении неотторгаемых организмом искусственных кровеносных сосудов.

По словам первооткрывателей карбина, самым сложным для них было определить, какими же связями соединены в цепочку углеродные атомы. В нем могли быть чередующиеся одинарные и тройные связи ($-C\equiv C-C\equiv C-$ $-C\equiv$), а могли быть только двойные ($=C=C=C=$ $=C=$). А могло быть и то и другое одновременно. Лишь через несколько лет Коршаку и Сладкову удалось доказать, что двойных связей в карбине нет. Однако, поскольку теория допускала существование углеродного линейного полимера только с двойными связями, была предпринята попытка получить эту разновидность — по существу, четвертую модификацию элементного углерода.

Это вещество было получено в Институте элементоорганических соединений АН СССР. Новый линейный полимер углерода назвали поликумуленом. А сейчас известно не меньше восьми линейных полимеров углерода, отличающихся один от другого строением кристаллической решетки. В зарубежной литературе все их называют карбинами.

Углерод глазами химика-неорганика

Этот элемент всегда четырехвалентен, но, поскольку в периоде он находится как раз посередине, степень его окисления в разных обстоятельствах бывает то +4, то −4. В реакциях с неметаллами он электроположителен, с металлами — наоборот. Даже в тех случаях, когда связь не ионная, а ковалентная, углерод остается верен себе — его формальная валентность остается по-прежнему равной четырем.

Весьма немногочисленны соединения, в которых углерод хотя бы формально проявляет валентность, отличную от четырех. Общеизвестно лишь одно такое соединение — CO, угарный газ, в котором углерод кажется двухвалентным. Именно кажется, потому что в действительности здесь более сложный тип связи. Атомы углерода и кислорода соединены 3-ковалентной поляризованной связью, и структурную формулу этого соединения пишут так: $O^+{\equiv}C^-$.

В 1900 г. М. Гомберг получил органическое соединение трифенилметил $(C_6H_5)_3C$. Казалось, что атом углерода здесь трехвалентен. Но позже выяснилось, что и на этот раз необычная валентность — сугубо формальная. Трифенилметил и его аналоги — это свободные радикалы, только в отличие от большинства радикалов достаточно стабильные.

...Исторически сложилось так, что лишь очень немногие соединения углерода остались «под крышей» неорганической химии. Это окислы углерода, карбиды — его соединения с металлами, а также бором и кремнием, карбонаты — соли слабейшей угольной кислоты, сероуглерод CS_2, цианистые соединения. Приходится утешаться тем, что, как это часто бывает (или бывало) на производстве, недоработку по номенклатуре компенсирует «вал». Действительно, наибольшая часть углерода земной коры содержится не в организмах растений и животных, не в угле, нефти и всей прочей органике, вместе взятой, а всего в двух неорганических соединениях — известняке $CaCO_3$ и доломите $MgCa(CO_3)_2$. Углерод входит в состав еще нескольких десятков минералов, достаточно вспомнить о мраморе $CaCO_3$ (с добавками), малахите $Cu_2(OH)_2CO_3$, минерале цинка смитсоните $ZnCO_3$... Есть углерод и в магматических породах, и в кристаллических сланцах.

Очень редки минералы, в состав которых входят карбиды. Как правило, это вещества особенно глубинного происхождения; поэтому ученые предполагают, что в ядре земного шара есть углерод.

Для химической промышленности углерод и его неорганические соединения представляют значительный интерес — чаще как сырье, реже как конструкционные материалы.

Многие аппараты химических производств, например теплообменники, изготавливают из графита. И это естественно: графит обладает большой термостойкостью и химической стойкостью и при этом прекрасно проводит тепло. Кстати, благодаря этим же свойствам графит стал важным материалом реактивной техники. Из графита сделаны рули, работающие непосредственно в пламени сопловых аппаратов. В воздухе воспламенить графит практически невозможно (даже в чистом кислороде сделать это непросто), а чтобы испарить графит, нужна температура, намного более высокая, чем развивающаяся даже в ракетном двигателе. И, кроме того, при нормальном давлении графит, как и гранит, не плавится.

Без графита трудно представить современное электрохимическое производство. Графитовые электроды используются не только электрометаллургами, но и химиками. Достаточно вспомнить, что в электролизерах, применяемых для получения каустической соды и хлора, аноды — графитовые.

Об использовании соединений углерода в химической промышленности написаны многие книги. Карбонат кальция, известняк, служит сырьем в производстве извести, цемента, карбида кальция. Другой минерал — доломит — «праотец» большой группы доломитовых огнеупоров. Карбонат и гидрокарбонат натрия — кальцинированная и питьевая сода. Одним из основных потребителей кальцинированной соды была и остается стекольная промышленность, на нужды которой идет примерно треть мирового производства Na_2CO_3.

И наконец, немного о карбидах. Обычно, когда говорят карбид, имеют в виду карбид кальция — источник ацетилена, а следовательно, многочисленных продуктов органического синтеза. Но карбид кальция, хотя и самое известное, но далеко не единственное очень важное и нужное вещество этой группы. Карбид бора B_4C — важный ма-

териал атомной техники *, карбид кремния SiC или карборунд — важнейший абразивный материал. Карбидам многих металлов свойственны высокая химическая стойкость и исключительная твердость; карборунд, к примеру, лишь немного уступает алмазу. Его твердость по шкале Мооса равна 9,5—9,75 (алмаза — 10). Но карборунд дешевле алмаза. Его получают в электрических печах при температуре около 2000° С из смеси кокса и кварцевого песка.

Углерод глазами химика-органика

По словам известного советского ученого академика И. Л. Кнунянца, органическую химию можно рассматривать как своеобразный мост, перекинутый наукой от неживой природы к высшей ее форме — жизни. А всего полтора столетия назад лучшие химики того времени сами считали и учили своих последователей, что органическая химия это наука о веществах, образующихся при участии и под руководством некоей странной «материи» — жизненной силы. Но скоро эту силу отправили на свалку естествознания. Синтезы нескольких органических веществ — мочевины, уксусной кислоты, жиров, сахароподобных веществ — сделали ее попросту ненужной.

Появилось классическое определение К. Шорлеммера, не потерявшее смысла и 100 лет спустя: «Органическая химия есть химия углеводородов и их производных, то есть продуктов, образующихся при замене водорода другими атомами или группами атомов».

Итак, органика — это химия даже не одного элемента, а лишь одного класса соединений этого элемента. Зато какого класса! Класса, поделившегося не только на группы и подгруппы — на самостоятельные науки. Из органики вышли, от органики отпочковались биохимия, химия синтетических полимеров, химия биологически активных и лекарственных соединений...

Сейчас известны миллионы органических соединений (соединений углерода!) и около ста тысяч соединений всех остальных элементов, вместе взятых.

Общеизвестно, что на углеродной основе построена жизнь. Но почему же именно углерод — одиннадцатый по

* Подробнее об этом см. в статье «Бор».

распространенности на Земле элемент — взял на себя труднейшую задачу быть основой всего живого?

Ответ на этот вопрос неоднозначен. Во-первых, «ни в одном из элементов такой способности к усложнению не развито в такой мере, как в углероде». Во-вторых, углерод способен соединяться с большинством элементов, причем самыми разнообразными способами. В-третьих, связь атомов углерода между собой, так же как и с атомами водорода, кислорода, азота, серы, фосфора и прочих элементов, входящих в состав органических веществ, может разрушаться под воздействием природных факторов. Поэтому углерод непрерывно круговращается в природе: из атмосферы — в растения, из растений — в животные организмы, из живого — в мертвое, из мертвого — в живое...

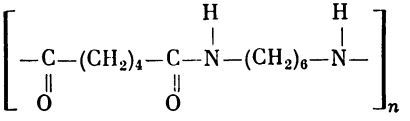
Четыре валентности атома углерода — как четыре руки. А если соединились два таких атома, то «рук» становится уже шесть. Или — четыре, если на образование пары затрачено по два электрона (двойная связь). Или — всего две, если связь, как в ацетилене, тройная. Но эти связи (их называют ненасыщенными) подобны бомбе в кармане или джину в бутылке. Они скрыты до поры до времени, но в нужный момент вырываются на волю, чтобы взять свое в бурной, азартной игре химических взаимодействий и превращений. Самые разнообразные конструкции образуются в результате этих «игрищ», если в них участвует углерод. В редакции «Детской энциклопедии» подсчитали, что из 20 атомов углерода и 42 атомов водорода можно получить 366 319 различных углеводородов, 366 319 веществ состава $C_{20}H_{42}$. А если в «игре» не шесть десятков участников, а несколько тысяч; если среди них представители не двух «команд», а, скажем, восьми!

Где углерод, там многообразие. Где углерод, там сложности. И самые разные по молекулярной архитектуре конструкции. Простенькие цепочки, как в бутане $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ или полиэтилене $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, и разветвленные структуры (простейшая из них — изобутан $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$); кольца с чисто углеродным скелетом

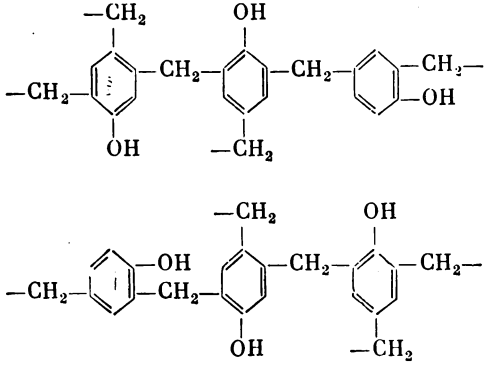
(циклопропан, циклогексан, бензол) и те же кольца с «подвесками» (толуол, анилин); кольца, в которые вклинились посторонние атомы — гетероциклические соединения, например тиофен C_4H_4S, и конгломераты всевозможных ко-

лец (самый простой — нафталин, состоящий из двух бензольных колец). И все это структуры простейшие — амебы и инфузории органической химии.

Если продолжать аналогию с живой природой, то где-то на уровне мхов и лишайников окажутся почти все известные сейчас синтетические полимеры, например найлон



или широко применяемая в технике твердая фенол-формальдегидная смола резит



А на вершине усложнения — самые главные для нас полимеры: нуклеиновые кислоты и белки. Очень сложна и в большинстве случаев еще не расшифрована окончательно их структура. И каждое новое достижение в этой области еще и еще раз напоминает не только о могуществе современной науки, но и о необычайной сложности задач, стоящих перед тем, кто пытается постичь смысл жизни на молекулярном и субмолекулярном уровне. Вспомните хотя бы о двойной спирали молекулы ДНК или лабиринтной запутанности четырех цепей молекулы гемоглобина.

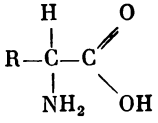
Несколько лет назад произошло событие мировой важности: был осуществлен полный химический синтез молекулы белка инсулина.

Это один из простейших по строению, но очень важный для жизни белок. Он ответствен за углеводный обмен в организме.

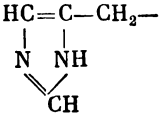
В молекуле инсулина две цепи, связанные дисульфидным (из двух атомов серы) мостиком. Одна из цепей состоит из 21 аминокислоты, причем внутри нее есть дисульфидное кольцо. В составе другой цепи — 30 аминокислот, также соединенных в строгой последовательности. Синтез первой цепи состоял из 89 этапов-реакций, второй — из 138. Наконец, последней, 228-й ступенью работы было соединение цепей.

Нужно ли говорить, что эта работа потребовала множества труда и времени. А в живой клетке синтез одной молекулы белка (даже намного более сложной, чем молекула инсулина) занимает считанные секунды, а то и доли секунды. Ее темпам можно позавидовать.

Не стоит забывать еще об одной особенности белкового синтеза: сейчас известно более 20 аминокислот — структурных блоков, из которых строится белковая молекула. Общая условная формула всех аминокислот кажется простенькой



Но под значком R могут скрываться различные группы атомов. Лишь в простейшем случае, в молекуле глицина, R — это атом водорода, а к примеру у гистидина R состоит из 11 атомов



Очень важен порядок соединения аминокислот в молекуле белка. Установлено, например, что одна из тяжелых болезней крови происходит из-за того, что только в одном месте молекулы гемоглобина одна из аминокислот замещена другой (глутаминовая кислота — валином).

В молекулах белков — многие тысячи атомов. Там обязательно есть водород, кислород, азот; очень часто — сера. Но основа этих молекул — всегда углерод. И без углерода нет жизни, во всяком случае — на Земле.

Есть, правда, организмы, в которых содержание элемента № 6 всего 0,1%. В ряске, затягивающей стоячий пруд, 2,5% углерода. Зато в более высокоорганизованном колокольчике его уже 10,2%. В организме мыши на долю углерода приходится 10,77%, а кошки — почти вдвое больше, 20,56%. Не это ли обстоятельство легло в основу общеизвестного явления, заключающегося в том, что кошка ловит мышку, а не наоборот?

Но шутки в сторону. Углерод заслуживает вежливого и серьезного отношения. Хотя бы потому что «элементами жизни» иногда называют и калий, и фосфор, и азот. Но если так, то какого определения заслуживает элемент, на основе которого действительно построено все живое?

И ЗДЕСЬ ОДИННАДЦАТЫЙ. По распространенности в земной коре — твердой оболочке на глубине до 16 км и в атмосфере на высоте до 15 км углерод занимает одиннадцатое место. Одиннадцатый он и по распространенности в атмосфере Солнца. А вообще в космосе углерода довольно много. Советские космические станции «Венера-4», «Венера-5» и «Венера-6» установили, что атмосфера утренней звезды состоит преимущественно из углекислого газа. Этот газ преобладает и в атмосфере Марса. А вот в атмосферах Сатурна, Юпитера, Урана и Нептуна наряду с аммиаком доминирует иное соединение углерода — метан. Углерод обнаружен в составе метеоритов и комет. С помощью спектроскопических наблюдений углерод найден и на далеких звездах. В спектрах относительно холодных звезд не раз наблюдались полосы поглощения, характерные для радикалов CH^*, CN^* и C_2^*. Не без оснований предполагают, что радикалы CH^* и CN^* есть в газопылевой среде, заполняющей межзвездное пространство.

ПОМОЩНИК МЕТАЛЛУРГА. Углерод— не металл. Но по некоторым характеристикам, в частности по теплопроводности и электропроводности, графит весьма «металлоподобен». Углерод — не металл, и тем не менее это один из важнейших для металлургии элементов. Именно благодаря ему совершенно непригодное в качестве конструкционного материала мягкое, слабое железо становится чугуном или сталью. В последние десятилетия получили распростра-

нение так называемые графитизированные стали, в структуре которых есть свободные микрокристаллы графита. В основном эти стали идут на производство инструмента, коленчатых валов, штампов и поршней, потому что им свойственна бóльшая, чем у иных нелегированных сталей, прочность и твердость.

Как восстановитель углерод применяют не только в производстве чугуна, но и многих цветных металлов. Практически в роли восстановителя выступает кокс, в котором углерода 97—98%. А вот древесный уголь — первый, видимо, восстановитель в черной металлургии — в цветной металлургии нашего времени выступает в ином качестве. Из него делают так называемый покровный слой, предохраняющий расплавленный металл от окисления.

Не обходится без углерода и производство алюминия — металл нарастает на графитовом катоде.

А в доменном процессе обычно участвует не только элементный углерод (в виде кокса), но и одно из соединений элемента № 6. Обыкновенные плотные известняки применяют в качестве флюсов при выплавке чугуна из железных руд, содержащих в качестве пустой породы кремнезем и глинозем.

ПОКА ЕЩЕ ОСНОВА. Уголь, нефть, горючие сланцы, торф, природный газ — материальная основа теплоэнергетики прошлого, настоящего и ближайшего будущего. Потому что, как ни радужны перспективы атомной энергетики, еще довольно много лет атом будет ходить в подсобных. Пока его доля в производстве электроэнергии сравнительно мала. Со временем роли, видимо, переменятся. Тогда «подсобниками» станут нынешние гегемоны— природные топлива на углеродной основе. И, видимо, придет время, когда горючие ископаемые будут целиком идти на химическую переработку. Пока же большая часть их отправляется в топки и двигатели, которые по существу тоже топки.

СИНТЕЗ АЛМАЗА. В декабре 1954 г. американская фирма «Дженерал электрик» сообщила, что сотрудники этой фирмы Холл, Банди и другие получили искусственные алмазы в виде мелких треугольных пластин. Процесс синтеза вели под давлением порядка 100 тыс. атм. и при температуре 2600°С. Катализатором был тантал, а если говорить точнее, то алмаз из графита получали на тонкой пленке карбида тантала, образовывавшейся в ходе алмазного синтеза.

Впрочем, еще раньше, в феврале 1953 г., первые искусственные алмазы получила группа Эрика Гуннара Лундблада (Швеция), но шведские ученые не торопились с публикацией результатов своих трудов.

С тех пор, с середины 50-х годов XX в., успешные работы по промышленному синтезу алмазов ведутся в ряде стран. В нашей стране эту работу возглавляли В. Н. Бакуль и академик Л. Ф. Верещагин. Известно, например, что в середине 70-х годов Горьковский автомобильный завод расходовал в год до 400 тыс. каратов искусственных алмазов. Один завод — 80 кг алмазов! Примерно столько же «тратил» их Сестрорецкий инструментальный завод и некоторые другие предприятия.

В мире уже производятся и синтетические алмазы ювелирного качества; обходятся они намного дороже природных.

Промышленный синтез алмазов — большое достижение науки и техники. Ученые шли к нему многие десятилетия. Большинство попыток, предпринимавшихся в прошлом, заканчивались неудачей. Но были и проблески. О двух из них и о синтезе алмаза в метеоритном веществе рассказывают следующие заметки.

МЕТЕОРИТ... СЪЕЛИ. Немаловажной вехой в осознании возможности образования алмазов вне земной коры послужило обнаружение алмазных крупинок в метеорите, упавшем 10 (по старому стилю) сентября 1886 г. возле деревни Новый Урей Краснослободского уезда Пензенской губернии (ныне — Мордовская АССР).

Крупинки алмаза были обнаружены в метеоритном веществе преподавателями Петербургского лесного института доцентом-минералогом Михаилом Васильевичем Ерофеевым и профессором химии Павлом Александровичем Лачиновым (известен больше всего работами по холестерину, которыми занимался в последние годы жизни).

Осколки метеорита «Новый Урей» были присланы в Петербург бывшим студентом Лесного института учителем Павлом Ивановичем Барышниковым.

Приводим выдержки из его письма директору Лесного института: «...Рано поутру несколько новоурейских крестьян верстах в трех от деревни пахали свое поле... Вдруг совершенно неожиданно сильный свет озарил всю окрестность; затем через несколько секунд раздался страшный треск, подобный пушечному выстрелу или взрыву, за ним второй, более сильный. Вместе с шумом в нескольких саженях от крестьян упал на землю огненный шар; вслед за этим шаром невдалеке над лесом опустился другой, значительно больше первого. Все явление продолжалось не более минуты.

Обезумевшие от страха крестьяне не знали, что делать, они попадали на землю и долго не решались сдвинуться с места... Наконец один из них, несколько ободрившись, отправился к тому ме-

сту... и, к удивлению своему, нашел неглубокую яму; в середине ее, углубившись до половины в землю, лежал очень горячий камень черного цвета. Тяжесть камня поразила крестьян....

Затем они отправились к лесу разыскать второй, больший камень, но все усилия их были напрасны: лес в этом месте представляет много болот и топей, и найти аэролита им не удалось: по всей вероятности, он упал в воду.

На следующий день один из крестьян того же Урейского выселка отправился на свое поле посмотреть копны гречихи. Здесь совершенно случайно им найден был такой же точно камень, какой принесли накануне его соседи. Камень тоже образовал вокруг себя ямку; часть камня была в земле... Дальнейшие поиски крестьян в окрестностях Нового Урея не привели ни к чему. Следовательно, выпало всего три куска. Самый большой из них упал, без сомнения, в лесу в болото; второй по величине, упавший при крестьянах на пашне, приобретен мною и отослан Вам для минералогического кабинета института и, наконец, третий, найденный крестьянином в гречихе, съеден... Крупинки аэролита считались положительно универсальным лекарством. Распространились нелепые слухи о «чудесном исцелении», требования на «христов камень» усилились; счастливый владелец метеорита пользовался случаем и продавал камешек чуть не на вес золота, выказывая при этом слабости настоящего завзятого аптекаря. Прием «христова камня» производился таким образом: пациент, купивши ничтожный кусочек метеорита, толок и растирал его в порошок и затем, смешав с водой, благоговейно выпивал, творя молитву и крестное знамение...»

За открытие алмазов в метеорите Российская Академия наук присудила Ерофееву и Лачинову Ломоносовскую премию. А каких-либо следов того, что хоть кто-нибудь обратил внимание на беспросветную темноту крестьян, история не сохранила.

Небесное тело (вернее, часть его), присланное Барышниковым в институт, весило 1762,3 г; позже были получены еще два осколка — весом 21,95 и 105,45 г. Не считая двух десятков граммов, израсходованных Ерофеевым и Лачиновым на анализы, метеорит сохранился.

Его можно видеть и сейчас в Ленинградском горном музее.

«МЫ ПРОДЕЛАЛИ ТАКОЙ ОПЫТ». К концу XIX в. число минералов, воссозданных человеком in vitro в лабораторном стекле, давно перевалило за сотню. Кварц, роговую обманку, тридимит, циркон — всего 11 минералов — получил первым профессор Петербургской военно-медицинской академии Константин Дмитриевич Хрущов. Он

в числе первых ввел в практику лабораторных работ по синтезу минералов высокое давление. Именно Хрущов изобрел устройство, игравшее важную роль на протяжении многих десятилетий: толстостенную стальную «бомбу» с гнездом, в которое вставляется платиновая пробирка с реактивами, и массивной завинчивающейся стальной пробкой. Будучи нагрет до красного каления, такой сосуд способен месяцами выдерживать давление реагирующих в платиновом вкладыше веществ.

В начале 90-х годов Хрущов предпринял попытку повторить «эксперимент» природы, приводящий к появлению в метеоритах алмазных крупинок (после открытия Ерофеева и Лачинова, исследовавших каменный метеорит, такие же находки были сделаны в веществе железных метеоритов). Но для этой попытки стальная «бомба» уже не годилась.

Вот выдержки из доклада К. Д. Хрущова, сделанного им 4 марта 1893 г. на заседании Санкт-Петербургского императорского минералогического общества: «На основании находок в метеорите можно было прийти к мысли, что под сильным давлением углерод может выделяться из раствора в металле в виде алмаза. Мы проделали такой опыт. Насытив кипящее серебро углеродом, которого растворилось шесть процентов, я быстро охладил массу. Давление в ее середине не могло не повыситься под действием корки, сразу же затвердевшей снаружи. Последовавшее затем растворение получившегося слитка показало, что часть выделившегося углерода имеет свойства алмаза.

Порошок его состоит из прозрачных бесцветных кристаллических осколков и пластинок, сильно преломляющих свет, совершенно изотропных, царапающих корунд и сгорающих в углекислоту с незначительным остатком золы».

ЕЩЕ О БЫСТРОМ ОХЛАЖДЕНИИ. В том же 1893 г. другой ученый, парижский профессор-химик Анри Муассан проделал такой же опыт, как и Хрущов (Муассан закончил свою работу несколько раньше, именно ему принадлежит первая публикация).

Располагая лучшим из возможных по тому времени источником нагрева — изобретенной им электрической дуговой печью, Муассан решил растворить углерод (сахарный уголь) в кипящем железе. Глубоким убеждением этого выдающегося ученого (кстати иностранного члена-корреспондента Российской Академии наук) было сформулированное им научное правило: «Опыт должен получаться всегда!» Это значит, что результаты эксперимента, настоящего эксперимента, отвечающего незыблемым законам природы должны быть так же постоянны, как и эти законы.

А раз так, то все, что не относится к самой сути опыта, особого значения не имеет.

Вероятно, исходя из этого убеждения, Муассан и применил в своем опыте несколько необычную для научной лаборатории, но зато предельно простую «систему охлаждения» расплавленного железа. Он поставил на полу в лаборатории табурет, на него деревянную лохань, в лохань налил водопроводную воду. И когда пришло время охлаждать кипящее железо с растворенным в нем углеродом, профессор поднял клещами тигель и вылил его содержимое в лохань с водой! К счастью, Муассан все-таки надел перед этим очки и фартук, а загоревшуюся на нем одежду удалось потушить.

Когда бесформенный слиток, оставшийся в лохани после взрыва, был растворен в кислотах, из него выделили несколько крупинок. Они тонули в жидкости с удельным весом три, царапали рубин и корунд, почти целиком сгорали в кислороде.

Таковы два происшествия из истории искусственного алмаза.

КАНДИДАТ В САМЫЕ ПРОЧНЫЕ? В 1975 г. были опубликованы расчеты, проведенные советскими химиками В. В. Коршаком, В. И. Касаточкиным и К. Е. Перепелкиным, согласно которым наибольшая теоретическая прочность из всех имеющихся на Земле веществ должна быть у линейного полимера углерода — карбина. Разумеется, такой ультрапрочный карбин должен быть изготовлен в виде бездефектных нитевидных кристаллов. Раньше считали, что теоретически самое прочное вещество — графит (13 тыс. кг/мм^2), для карбина же вычисленная величина предельной прочности почти вдвое больше — 22—23 тыс. кг/мм^2.

Что нужно, чтобы материал был очень прочным? Во-первых, высокие значения энергии химических связей. Во-вторых, направления этих связей должны по возможности совпадать и идти вдоль оси кристалла. В-третьих, если вещество полимерного строения, нужно, чтобы степень его полимеризации была высокой. Четвертое обязательное условие — отсутствие в макромолекуле «слабых мест» и слабых связей. Все эти условия соблюдены в карбине, поэтому рекордные значения расчетной теоретической прочности, в общем, не удивительны.

КАРБИН В ПРИРОДЕ. В 1970 г. геофизики из Института Карнеги обнаружили в метеоритном кратере Рис на территории ФРГ новый минерал, состоящий на 99,99% из углерода. Но это, определенно, не были ни алмаз, ни графит. Исследования показали, что минерал из кратера Рис скорее всего представляет собой природную разновидность синтезированного несколькими годами раньше карбина.

ВОЗРАСТ — ПО ^{14}C. Метод определения возраста исторических находок по содержанию в них радиоактивного изотопа углерода ^{14}C разработан известным физиком, лауреатом Нобелевской премии Фрэнком Уиллардом Либби.

Углерод-14 — один из природных радиоактивных изотопов, период его полураспада 5570 лет.

Поток космических протонов, летящих со скоростью, близкой к скорости света, непрерывно бомбардирует Землю. Уже в верхних слоях атмосферы протоны сталкиваются с ядрами азота и кислорода. При таких столкновениях атомы разрушаются, в результате чего получаются свободные нейтроны, моментально захватываемые ядрами элементов воздуха, в первую очередь, конечно, ядрами атомов азота. И тогда происходит одно из чудес, признаваемых наукой,— взаимопревращение элементов: азот становится углеродом, только не простым, а радиоактивным углеродом-14.

Ядра углерода-14, распадаясь, испускают электроны и вновь превращаются в ядра азота.

Зная период полураспада изотопа, нетрудно подсчитать, сколько его теряется за любой промежуток времени. Подсчитали, что за год на Земле распадается примерно 7 кг радиоуглерода. Это означает, что на нашей планете естественным путем поддерживается постоянное количество этого изотопа — в результате ядерных реакций, идущих в атмосфере, Земля ежегодно «приобретает» около 7 кг ^{14}C.

Земная атмосфера углеродом не богата. В ней всего 0,03% (по объему) двуокиси углерода CO_2. Но в пересчете на вес это не так уж мало: общее содержание углерода в атмосфере — около 600 млн. т. И в каждом биллионе молекул атмосферной CO_2 есть один атом ^{14}C. Эти атомы вместе с обычными усваиваются растениями, а оттуда попадают в организмы животных и человека. В любом живом организме есть радиоуглерод, который постепенно распадается и обновляется. В грамме «живого» углерода каждую минуту происходят 14 актов радиоактивного распада. Опыт показывает, что концентрация этого изотопа одинакова во всем живом на нашей планете, хотя в силу некоторых геофизических причин радиоуглерод «приземляется» преимущественно в полярных районах.

Но вот организм гибнет и перестает быть звеном непрерывно идущего на Земле круговорота углерода. Новый радиоуглерод в него уже не поступает, а радиоактивный распад продолжается. Через 5570 лет количество радиоуглерода в отмершем организме уменьшится вдвое, и в грамме углерода, извлеченного из дерева, срубленного 5570 лет назад, чувствительные счетчики за минуту зафиксируют уже не 14, а лишь 7 актов распада. Поэтому с помощью ра-

диоуглерода можно определить возраст практически любого предмета, сделанного из материалов растительного или животного происхождения.

Датировка предметов древности по радиоуглероду в высшей степени удобна и достаточно точна. Причиной тому период полураспада ^{14}C — 5570 лет. Возраст человеческой культуры — величина того же порядка...

Этот метод помог определить даты древних вулканических извержений и время вымирания некоторых видов животных. Он помог разоблачить не одну археологическую подделку, когда за свидетельства древности выдавались, например, черепа с подпиленными зубами.

Но главной заслугой метода следует, видимо, считать установление времени ледниковых периодов.

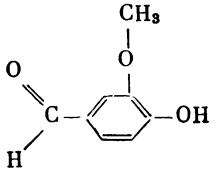
Радиоуглеродные измерения показали: за последние 40 тыс. лет на Земле было три ледниковых периода. Самый поздний — примерно 10 400 лет назад. С тех пор на Земле относительно тепло.

СВИДЕТЕЛЬСТВО ФРИДРИХА ВЁЛЕРА. Этот немецкий химик, синтезировав в 1824 г. мочевину, пробил первую брешь в учении виталистов (от vitalis — жизненный), считавших, что нельзя получить органические вещества без помощи «жизненной силы». Правда, те не растерялись и объявили, что, дескать, мочевина — отброс организма, и потому ее можно синтезировать и без помощи «жизненной силы». Но в середине XIX в. это учение стало «трещать по швам» под напором все новых и новых органических синтезов. Однако до появления теории химического строения, созданной Александром Михайловичем Бутлеровым, в среде органиков царил разброд. Теории рождались и умирали с частотой бабочек-однодневок.

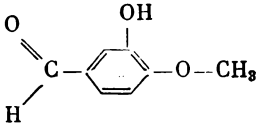
Известны слова Вёлера, сказанные в 1835 г.: «Органическая химия может ныне кого угодно свести с ума... она представляется дремучим лесом, полным чудесных вещей, огромной чащей без выхода, без конца, куда не осмеливаешься проникнуть».

ИЗОМЕРИЯ И ЗАПАХ. Вещества одинакового состава, но разного пространственного расположения называют изомерами. О том, как сказывается эта разница на свойствах, можно судить на примере довольно простого органического соединения — ванилина и его аналога изованилина. Ванилин — одно из наиболее известных душистых веществ, его приятный запах знаком, по-видимому, всем. А изованилин при нормальных условиях почти не пахнет, если же его нагреть, распространится малоприятный запах, подобный запа-

ху карболки. Ароматы разительно отличаются, а разницы в составе нет:



Ванилин



Изованилин

НЕДООКИСЬ. У углерода не два, как принято считать, а три окисла. Кроме общеизвестных CO_2 и CO, существует недоокись C_3O_2, которую считают ангидридом известной органической кислоты — малоновой; HOOC—CH_2—COOH.

ТКАНЬ ИЗ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ. Ее на рубеже 70-х — 80-х гг. нашего столетия удалось получить английским химикам. Способ получения, в принципе, не нов — так же примерно еще раньше получали углеродные волокна различного назначения. Брали ткань на целлюлозной основе, пропитывали определенной композицией растворенных в воде солей и помещали в печь с атмосферой из углекислого газа. При температуре около 700° С ткань обугливалась, но вели процесс таким образом, чтобы и после этого сохранилась структура ткани. Первое применение ткани из активированного угля — сорбирующие повязки медицинского назначения. С помощью этих повязок из крови удаляют избыток медикаментов, токсины и другие продукты жизнедеятельности микроорганизмов.

О ЗЕРКАЛЬНОМ УГЛЕРОДЕ. В 1962 г. академик В. А. Каргин с сотрудниками впервые обнаружил так называемые углеродные блестки, на основе которых впоследствии был создан оригинальный материал — зеркальный углерод. Он и вправду хорошо полируется и отражает световые лучи, но интересен не только этим. Упомянутые в предыдущей заметке углеродные волокна имеют полимерную структуру зеркального углерода. Появился чисто углеродный композиционный материал УУУВ — углерод, упрочненный углеродным же волокном.

АЛМАЗНЫЕ ПЛЕНКИ. Среди современных материалов на алмазной основе особое место занимают алмазные пленки. Первый способ получения таких пленок — импульсный — был предложен советскими учеными Б. В. Дерягиным и Д. В. Федосеевым. Получены и нитевидные кристаллы алмаза — «усы».

АЗОТ

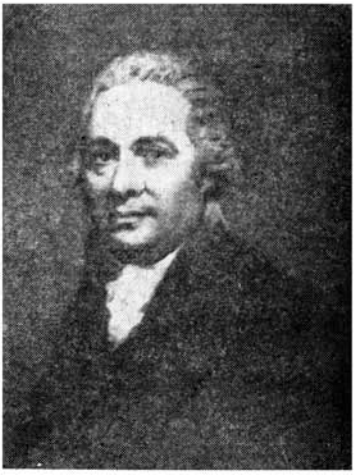


Всем известно: азот инертен. Часто мы сетуем за это на элемент № 7, что естественно: слишком дорогой ценой приходится расплачиваться за его относительную инертность, слишком много энергии, сил и средств приходится тратить на его превращение в жизненно необходимые соединения.

Но, с другой стороны, не будь азот так инертен, в атмосфере произошли бы реакции азота с кислородом, и жизнь на нашей планете в тех формах, в которых она существует, стала бы невозможной. Растения, животные, мы с вами буквально захлебывались бы в потоках неприемлемых жизнью окислов и кислот. И «при всем при том» именно в окислы и азотную кислоту мы стремимся превратить возможно бóльшую часть атмосферного азота. Это один из парадоксов элемента № 7. (Здесь автор рискует быть обвиненным в тривиальности, ибо парадоксальность азота, вернее его свойств, стала притчей во языцех. И все же...)

Азот — элемент необыкновенный. Порою кажется, что чем больше мы о нем узнаем, тем непонятнее он становится. Противоречивость свойств элемента № 7 отразилась даже в его названии, ибо ввела в заблуждение даже такого блистательного химика, как Антуан Лоран Лавуазье. Это Лавуазье предложил назвать азот азотом после того, как не первым и не последним получил и исследовал не поддерживающую дыхания и горения часть воздуха. Согласно Лавуазье, «азот» означает «безжизненный», и слово это произведено от греческого «а» — отрицание и «зоэ» — жизнь

Термин «азот» бытовал еще в лексиконе алхимиков, откуда и заимствовал его французский ученый. Означал он некое «философское начало», своего рода кабалистическое заклинание. Знатоки утверждают, что ключом к расшифровке слова «азот» служит заключительная фраза из Апокалипсиса: «Я есть альфа и омега, начало и конец, первый и последний...» В средние века особо почитались три языка: латинский, греческий и древнееврейский. И слово «азот» алхимики составили из первой буквы «а» (а, альфа,



Даниэль Резерфорд (1749—1819) — шотландский химик, ботаник и врач. В 1772 г. он впервые описал свойства газа, составляющего ту часть воздуха, которая не поддерживает дыхания и горения. Резерфорд счел его насыщенным флогистоном и только Лавуазье доказал, что открытый Резерфордом газ является самостоятельным элементом — азотом

алеф) и последних букв: «зет», «омега» и «тов» этих трех алфавитов. Таким образом, это таинственное синтетическое слово означало «начало и конец всех начал».

Современник и соотечественник Лавуазье Ж. Шапталь, не мудрствуя лукаво, предложил назвать элемент № 7 гибридным латино-греческим именем «нитрогенium», что значит «селитру рождающий». Селитры — азотнокислые соли, вещества, известные с древнейших времен. (О них речь впереди.) Надо сказать, что термин «азот» укоренился только в русском и французском языках. По-английски элемент № 7 — «Nitrogen», по-немецки — «Stickstoff» (удушающее вещество). Химический же символ N — дань шапталевскому нитрогениуму.

Кем открыт азот

Открытие азота приписывают ученику замечательного шотландского ученого Джозефа Блэка Даниэлю Резерфорду, который в 1772 г. опубликовал диссертацию «О так называемом фиксируемом и мефитическом воздухе». Блэк прославился своими опытами с «фиксируемым воздухом» — углекислым газом. Он обнаружил, что после фиксирования углекислоты (связывания ее щелочью) остается еще какой-то «нефиксируемый воздух», который был назван «мефитическим» — испорченным — за то, что не поддер-

живал горения и дыхания. Исследование этого «воздуха» Блэк и предложил Резерфорду в качестве диссертационной работы.

Примерно в то же время азот был получен К. Шееле, Дж. Пристли, Г. Кавендишем, причем последний, как следовало из его лабораторных записей, изучал этот газ раньше Резерфорда, но, как всегда, не спешил с публикацией результатов своих трудов. Однако все эти выдающиеся ученые имели весьма смутное представление о природе открытого ими вещества. Они были убежденными сторонниками теории флогистона и связывали свойства «мефитического воздуха» с этой мнимой субстанцией. Только Лавуазье, ведя наступление на флогистон, убедился сам и убедил других, что газ, который он назвал «безжизненным»,— простое вещество, как и кислород...

Вселенский катализатор?

Можно лишь догадываться, что означает «начало и конец всех начал» в алхимическом «азоте». Но об одном из «начал», связанных с элементом № 7, можно говорить всерьез. Азот и жизнь — понятия неотделимые. По крайней мере всякий раз, когда биологи, химики, астрофизики пытаются постичь «начало начал» жизни, то непременно сталкиваются с азотом.

Атомы земных химических элементов рождены в недрах звезд. Именно оттуда, от ночных светил и дневного светила, начинаются истоки нашей земной жизни. Это обстоятельство и имел в виду английский астрофизик У. Фаулер, говоря, что «все мы... являемся частичкой звездного праха»...

Звездный «прах» азота возникает в сложнейшей цепи термоядерных процессов, начальная стадия которых — превращение водорода в гелий. Это многостадийная реакция, идущая, как предполагают, двумя путями. Один из них, получивший название углеродно-азотного цикла, имеет самое непосредственное отношение к элементу № 7. Этот цикл начинается, когда в звездном веществе, помимо ядер водорода — протонов, уже есть и углерод. Ядро углерода-12, присоединив еще один протон, превращается в ядро нестабильного азота-13:

$$^{12}_{6}C + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{13}_{7}N + \gamma.$$

Но, испустив позитрон, азот снова становится углеродом — образуется более тяжелый изотоп ^{13}C:

$$^{13}_{7}N \rightarrow {}^{13}_{6}C + e^{+} + \gamma.$$

Такое ядро, приняв лишний протон, превращается в ядро самого распространенного в земной атмосфере изотопа — ^{14}N.

$$^{13}_{6}C + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{14}_{7}N + \gamma.$$

Увы, лишь часть этого азота отправляется в путешествие по Вселенной. Под действием протонов азот-14 превращается в кислород-15, а тот, в свою очередь, испустив позитрон и гамма-квант, превращается в другой земной изотоп азота — ^{15}N:

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{15}_{8}O + \gamma;$$
$$^{15}_{8}O \rightarrow {}^{15}_{7}N + e^{+} + \gamma.$$

Земной азот-15 стабилен, но и он в недрах звезды подвержен ядерному распаду; после того, как ядро ^{15}N примет еще один протон, произойдет не только образование кислорода ^{16}O, но и другая ядерная реакция:

$$^{15}_{7}N + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{4}_{2}He.$$

В этой цепи превращений азот — один из промежуточных продуктов. Известный английский астрофизик Р. Дж. Тейлер пишет: «^{14}N — изотоп, который нелегко построить. В углеродно-азотном цикле образуется азот, и, хотя впоследствии он снова превращается в углерод, все же если процесс протекает стационарно, то азота в веществе оказывается больше, чем углерода. Это, по-видимому, основной источник ^{14}N»...

В умеренно сложном углеродно-азотном цикле прослеживаются любопытные закономерности. Углерод ^{12}C играет в нем роль своеобразного катализатора. Судите сами, в конечном счете не происходит изменения количества ядер ^{12}C. Азот же, появляясь в начале процесса, исчезает в конце... И если углерод в этом цикле — катализатор, то азот явно — аутокатализатор, т. е. продукт реакции, катализирующий ее дальнейшие промежуточные стадии.

Мы не случайно завели здесь речь о каталитических свойствах элемента № 7. Не сохранил ли эту особенность

звездный азот и в живом веществе? Катализаторы жизненных процессов — ферменты, и все они, равно как и большинство гормонов и витаминов, содержат азот.

Азот в атмосфере Земли

Жизнь многим обязана азоту, но и азот, по крайней мере атмосферный, своим происхождением обязан не столько Солнцу, сколько жизненным процессам. Поразительно несоответствие между содержанием элемента № 7 в литосфере (0,01%) и в атмосфере (75,6% по массе или 78,09% по объему). В общем-то мы обитаем в азотной атмосфере, умеренно обогащенной кислородом.

Между тем ни на других планетах солнечной системы, ни в составе комет или каких-либо других холодных космических объектов свободный азот не обнаружен. Есть его соединения и радикалы — $CN^{\cdot}$, $NH^{\cdot}$, $NH^{\cdot}_2$, $NH^{\cdot}_3$, а вот азота нет. Правда, в атмосфере Венеры зафиксировано около 2% азота, но эта цифра еще требует подтверждения. Полагают, что и в первичной атмосфере Земли элемента № 7 не было. Откуда же тогда он в воздухе?

По-видимому, атмосфера нашей планеты состояла вначале из летучих веществ, образовавшихся в земных недрах: H_2, H_2O, CO_2, CH_4, NH_3. Свободный азот если и выходил наружу как продукт вулканической деятельности, то превращался в аммиак. Условия для этого были самые подходящие: избыток водорода, повышенные температуры — поверхность Земли еще не остыла. Так что же, значит, сначала азот присутствовал в атмосфере в виде аммиака? Видимо, так. Запомним это обстоятельство.

Но вот возникла жизнь... Владимир Иванович Вернадский утверждал, что «земная газовая оболочка, наш воздух, есть создание жизни». Именно жизнь запустила удивительнейший механизм фотосинтеза. Один из конечных продуктов этого процесса — свободный кислород стал активно соединяться с аммиаком, высвобождая молекулярный азот:

$$CO_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{фотосинтез}} HCOH + H_2O + O_2;$$

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O.$$

Кислород и азот, как известно, в обычных условиях между собой не реагируют, что и позволило земному воздуху сохранить «статус кво» состава. Заметим, что значительная

часть аммиака могла раствориться в воде при образовании гидросферы.

В наше время основной источник поступления N_2 в атмосферу — вулканические газы.

Если разорвать тройную связь...

Разрушив неисчерпаемые запасы связанного активного азота, живая природа поставила себя перед проблемой: как связать азот. В свободном, молекулярном состоянии он, как мы знаем, оказался весьма инертным. Виной тому — тройная химическая связь его молекулы: N≡N.

Обычно связи такой кратности малоустойчивы. Вспомним классический пример ацетилена: HC≡CH. Тройная связь его молекулы очень непрочна, чем и объясняется невероятная химическая активность этого газа. А вот у азота здесь явная аномалия: его тройная связь образует самую стабильную из всех известных двухатомных молекул. Нужно приложить колоссальные усилия, чтобы разрушить эту связь. К примеру, промышленный синтез аммиака требует давления более 200 атм и температуры свыше 500° С, да еще обязательного присутствия катализаторов... Решая проблему связывания азота, природе пришлось наладить непрерывное производство соединений азота методом гроз.

Статистика утверждает, что в атмосфере нашей планеты ежегодно вспыхивают три с лишним миллиарда молний. Мощность отдельных разрядов достигает 200 млн. киловатт, а воздух при этом разогревается (локально, разумеется) до 20 тыс. градусов. При такой чудовищной температуре молекулы кислорода и азота распадаются на атомы, которые, легко реагируя друг с другом, образуют непрочную окись азота:

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO.$$

Благодаря быстрому охлаждению (разряд молнии длится десятитысячную долю секунды) окись азота не распадается и беспрепятственно окисляется кислородом воздуха до более стабильной двуокиси:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2.$$

В присутствии атмосферной влаги и капель дождя двуокись азота превращается в азотную кислоту:

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO.$$

Так, попав под свежий грозовой дождик, мы получаем возможность искупаться в слабом растворе азотной кислоты. Проникая в почву, атмосферная азотная кислота образует с ее веществами разнообразные естественные удобрения.

Азот фиксируется в атмосфере и фотохимическим путем: поглотив квант света, молекула N_2 переходит в возбужденное, активированное состояние и становится способной соединяться с кислородом...

Бактерии и азот

Из почвы соединения азота попадают в растения. Далее: «лошади кушают овес», а хищники — травоядных животных. По пищевой цепи идет круговорот вещества, в том числе и элемента № 7. При этом форма существования азота меняется, он входит в состав все более сложных и нередко весьма активных соединений. Но не только «грозорожденный» азот путешествует по пищевым цепям.

Еще в древности было замечено, что некоторые растения, в частности бобовые, способны повышать плодородие почвы.

> «...Или, как сменится год, золотые засеивай злаки
> Там, где с поля собрал урожай, стручками шумящий,
> Или где вика росла мелкоплодная с горьким лупином...»

Вчитайтесь: это же травопольная система земледелия! Строки эти взяты из поэмы Вергилия, написанной около двух тысяч лет назад.

Пожалуй, первым, кто задумался над тем, почему бобовые дают прибавки урожая зерновых, был французский агрохимик Ж. Буссенго. В 1838 г. он установил, что бобовые обогащают почву азотом. Зерновые же (и еще многие другие растения) истощают землю, забирая, в частности, все тот же азот. Буссенго предположил, что листья бобовых усваивают азот из воздуха, но это было заблуждением. В то время немыслимо было предположить, что дело не в самих растениях, а в особых микроорганизмах, вызывающих образование клубеньков на их корнях. В симбиозе с бобовыми эти организмы и фиксируют азот атмосферы. Сейчас это прописная истина...

В наше время известно довольно много различных азотфиксаторов: бактерии, актиномицеты, дрожжевые и плесневые грибки, синезеленые водоросли. И все они постав-

ляют азот растениям. Но вот вопрос: каким образом без особых энергетических затрат расщепляют инертную молекулу N_2 микроорганизмы? И почему одни из них обладают этой полезнейшей для всего живого способностью, а другие нет? Долгое время это оставалось загадкой. Тихий, без громов и молний механизм биологической фиксации элемента № 7 был раскрыт лишь недавно. Доказано, что путь элементного азота в живое вещество стал возможен благодаря восстановительным процессам, в ходе которых азот превращается в аммиак. Решающую роль при этом играет фермент нитрогеназа. Его центры, содержащие соединения железа и молибдена, активируют азот для «стыковки» с водородом, который предварительно активируется другим ферментом. Так из инертного азота получается весьма активный аммиак — первый стабильный продукт биологической азотфиксации.

Вот ведь как получается! Сначала процессы жизнедеятельности перевели аммиак первичной атмосферы в азот, а затем жизнь снова превратила азот в аммиак. Стоило ли природе на этом «ломать копья»? Безусловно, потому что именно так и возник круговорот элемента № 7.

Залежи селитры и рост народонаселения

Природная фиксация азота молниями и почвенными бактериями ежегодно дает около 150 млн т соединений этого элемента. Однако не весь связанный азот участвует в круговороте. Часть его выводится из процесса и отлагается в виде залежей селитры. Богатейшей такой кладовой оказалась чилийская пустыня Атакама в предгорьях Кордильер. Здесь годами не бывает дождей. Но изредка на склоны гор обрушиваются сильные ливни, вымывающие почвенные соединения. Потоки воды в течение тысячелетий выносили вниз растворенные соли, среди которых больше всего было селитры. Вода испарялась, соли оставались... Так возникло крупнейшее в мире месторождение азотных соединений.

Еще знаменитый немецкий химик Иоганн Рудольф Глаубер, живший в XVII в., отметил исключительную важность азотных солей для развития растений. В своих сочинениях, размышляя о круговороте азотистых веществ в природе, он употреблял такие выражения, как «нитрозные соки почвы» и «селитра — соль плодородия».

Но природную селитру в качестве удобрения стали применять лишь в начале прошлого века, когда стали разрабатывать чилийские залежи. В то время это был единственный значительный источник связанного азота, от которого, казалось, зависит благополучие человечества. Об азотной же промышленности тогда не могло быть и речи.

В 1824 г. английский священник Томас Мальтус провозгласил свою печально известную доктрину о том, что народонаселение растет гораздо быстрее, чем производство продуктов питания. В это время вывоз чилийской селитры составлял всего около 1000 т в год. В 1887 г. соотечественник Мальтуса, известный ученый Томас Гексли предсказал скорый конец цивилизации из-за «азотного голода», который должен наступить после выработки месторождений чилийской селитры (ее добыча к этому времени составляла уже более 500 тыс. т в год).

Через 11 лет еще один знаменитый ученый сэр Уильям Крукс заявил в Британском обществе содействия наукам, что не пройдет и полувека, как наступит продовольственный крах, если численность народонаселения не сократится. Он также аргументировал свой печальный прогноз тем, что «в скором времени предстоит полное истощение залежей чилийской селитры» со всеми отсюда вытекающими последствиями.

Пророчества эти не оправдались — человечество не погибло, а освоило искусственную фиксацию элемента № 7. Более того, сегодня доля природной селитры — лишь 1,5% от мирового производства азотсодержащих веществ.

Как связывали азот

Соединения азота люди умели получать давно. Ту же селитру приготовляли в особых сараях — селитряницах, но очень уж примитивным был этот способ. «Выделывают селитру из куч навоза, золы, помета, оскребков кож, крови, картофельной ботвы. Кучи эти два года поливают мочою и переворачивают, после чего на них образуется налет селитры»,— такое описание селитряного производства есть в одной старинной книге.

Источником соединений азота может служить и каменный уголь, в котором до 3% азота. Связанного азота! Этот азот стали выделять при коксовании углей, улавливая аммиачную фракцию и пропуская ее через серную кислоту,

Конечный продукт — сульфат аммония. Но и это, в общем-то, крохи. Трудно даже представить, какими путями развивалась бы наша цивилизация, не реши она во-время проблему промышленно приемлемой фиксации атмосферного азота.

Впервые атмосферный азот связал еще Шееле. В 1775 г. он получил цианистый натрий, нагревая в атмосфере азота соду с углем:

$$Na_2CO_3 + 4C + N_2 \rightarrow 2NaCN + 3CO.$$

В 1780 г. Пристли установил, что объем воздуха, заключенный в сосуде, перевернутом над водой, уменьшается, если через него пропускать электрическую искру, а вода приобретает свойства слабой кислоты. Этот эксперимент был, как мы знаем (Пристли этого не знал), моделью природного механизма фиксации азота. Четыре года спустя Кавендиш, пропуская электрический разряд через воздух, заключенный в стеклянной трубке со щелочью, обнаружил там селитру.

И хотя все эти эксперименты не могли в то время выйти за пределы лабораторий, в них виден прообраз промышленных способов фиксации азота — цианамидного и дугового, появившихся на рубеже XIX—XX вв.

Цианамидный способ был запатентован в 1895 г. немецкими исследователями А. Франком и Н. Каро. По этому способу азот при нагревании с карбидом кальция связывался в цианамид кальция:

$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C + 72 \text{ ккал}.$$

В 1901 г. сын Франка, подав идею о том, что цианамид кальция может служить хорошим удобрением, по существу, положил начало производству этого вещества. Росту индустрии связанного азота способствовало появление дешевой электроэнергии. Наиболее перспективным способом фиксации атмосферного азота в конце XIX в. считался дуговой, при помощи электрического разряда. Вскоре после строительства Ниагарской электростанции американцы неподалеку пустили (в 1902 г.) первый дуговой завод. Через три года в Норвегии вступила в строй дуговая установка, разработанная теоретиком и специалистом по изучению северного сияния Х. Биркеландом и инженером-практиком С. Эйде. Заводы подобного типа получили широкое распространение; селитру, которую они выпускали,

называли норвежской. Однако расход электроэнергии при этом процессе был чрезвычайно велик и составлял до 70 тыс. киловатт/час на тонну связанного азота, причем только 3% этой энергии использовалось непосредственно на фиксацию.

Через аммиак

Перечисленные выше способы фиксации азота были лишь подходами к методу, появившемуся незадолго до первой мировой войны. Это о нем американский популяризатор науки Э. Слоссон заметил, перефразируя Гейне: «Всегда говорилось, что англичане господствуют на море, а французы — на суше, немцам же остается только воздух. К этой шутке немцы отнеслись как будто бы серьезно и принялись использовать воздушное царство для нападения на англичан и французов... Кайзер... обладал целым флотом цеппелинов и таким способом фиксации азота, который не был известен никакой другой нации. Цеппелины разрывались, как мешки с воздухом, но заводы, фиксирующие азот, продолжали работать и сделали Германию независимой от Чили не только в годы войны, но и в мирное время»... Речь идет о синтезе аммиака — основном процессе современной индустрии связанного азота.

Слоссон был не совсем прав, говоря о том, что способ фиксации азота в аммиак не был известен нигде, кроме Германии. Теоретические основы этого процесса были заложены французскими и английскими учеными. Еще в 1784 г. знаменитый К. Бертолле установил состав аммиака и высказал мысль о химическом равновесии реакций синтеза и разложения этого вещества. Через пять лет англичанином У. Остином была предпринята первая попытка синтеза NH_3 из азота и водорода. И, наконец, французский химик А. Ле Шателье, отчетливо сформулировав принцип подвижного равновесия, первым синтезировал аммиак. При этом он применил высокое давление и катализаторы — губчатую платину и железо. В 1901 г. Ле Шателье запатентовал этот способ.

Исследования по синтезу аммиака в начале века проводили также Э. Перман и Г. Аткинс в Англии. В своих экспериментах эти исследователи в качестве катализаторов применяли различные металлы, в частности медь, никель и кобальт...

Но наладить синтез аммиака из водорода и азота в промышленных масштабах впервые удалось, действительно, в Германии. В этом заслуга известного химика Фрица Габера. В 1918 г. он был удостоен Нобелевской премии по химии.

Технология производства NH_3, разработанная немецким ученым, очень сильно отличалась от других производств того времени. Здесь впервые был применен принцип замкнутого цикла с непрерывно действующей аппаратурой и утилизацией энергии. Окончательную разработку технологии синтеза аммиака завершил коллега и друг Габера К. Бош, который в 1931 г. также был удостоен Нобелевской премии — за развитие методов химического синтеза при высоких давлениях.

По пути природы

Синтез аммиака стал еще одной моделью природной фиксации элемента № 7. Напомним, что микроорганизмы связывают азот именно в NH_3. При всех достоинствах процесса Габера — Боша он выглядит несовершенным и громоздким по сравнению с природным!

«Биологическая фиксация атмосферного азота... была неким парадоксом, постоянным вызовом для химиков, своего рода демонстрацией недостаточности наших знаний». Эти слова принадлежат советским химикам М. Е. Вольпину и А. Е. Шилову, которые предприняли попытку фиксации молекулярного азота в мягких условиях.

Сначала были неудачи. Но в 1964 г. в Институте элементоорганических соединений АН СССР М. Е. Вольпиным и В. Б. Шуром было сделано открытие: в присутствии соединений переходных металлов — титана, ванадия, хрома, молибдена, железа и др. — элемент № 7 активируется и при обычных условиях образует комплексные соединения, разлагаемые водой до аммиака. Интересно, что молибден и ванадий служат своего рода центрами фиксации азота и в ферментах азотфиксирующих живых организмов.

Вскоре после этого канадские ученые А. Аллен и К. Зеноф, исследуя реакцию гидразина N_2H_2 с треххлористым рутением, получили химический комплекс, в котором, опять же в мягких условиях, азот оказался связанным. В дальнейшем советским ученым удалось в мягких

условиях получить и азотсодержащие органические вещества, причем А. Е. Шилов с сотрудниками получил их непосредственно из молекулярного азота. Важно и то, что при фиксации атмосферного азота можно получать разнообразные неорганические соединения — не только аммиак, но и гидразин, а также его производные.

Пока еще рано говорить о промышленных способах мягкой химической фиксации атмосферного азота, однако достигнутые успехи позволяют предвидеть надвигающуюся революцию в технологии связывания элемента № 7.

Современной наукой не забыты и старые способы получения азотных соединений через окислы. Здесь главные усилия направлены на разработку технологических процессов, ускоряющих расщепление молекулы N_2 на атомы. Наиболее перспективными направлениями окисления азота считают сжигание воздуха в специальных печах, применение плазмотронов, использование для этих целей пучка ускоренных электронов.

Чего бояться?

Сегодня нет оснований опасаться, что человечество когда-либо будет испытывать недостаток в соединениях азота. Промышленная фиксация элемента № 7 прогрессирует невероятными темпами. Если в конце 60-х годов мировое производство связанного азота составляло 30 млн. т, то к началу будущего века оно, по всей вероятности, достигнет миллиарда тонн!

Такие успехи не только радуют, но и вызывают опасения. Дело в том, что искусственная фиксация N_2 и внесение в почву огромного количества азотсодержащих веществ — самое грубое и значительное вмешательство человека в естественный круговорот веществ. В наше время азотные удобрения не только вещества плодородия, но и загрязнители окружающей среды. Они вымываются из почвы в реки и озера, вызывают вредное цветение водоемов, разносятся воздушными потоками на дальние расстояния...

В подземные воды уходит до 13% азота, содержащегося в минеральных удобрениях. Азотные соединения, особенно нитраты, вредны для людей и могут быть причиной отравлений. Вот вам и кормилец-азот!

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) при-

няла предельно допустимую концентрацию питратов в питьевой воде: 22 мг/л для умеренных широт и 10 мг/л для тропиков. В СССР санитарные нормы регламентируют содержание нитратов в воде водоемов по «тропическим» меркам — не более 10 мг/л. Выходит, что нитраты средство «обоюдоострое»...

4 октября 1957 г. человечество еще раз вмешалось в круговорот элемента № 7, запустив в космос «шарик», заполненный азотом,— первый искусственный спутник...

МЕНДЕЛЕЕВ ОБ АЗОТЕ. «Хотя деятельнейшую, т. е. наиболее легко и часто химически действующую часть окружающего нас воздуха, составляет кислород, но наибольшую массу его, судя как по объему, так и по весу, образует азот; а именно газообразный азот составляет более $^3/_4$, хотя и менее $^4/_5$ объема воздуха. А так как азот лишь немногим легче кислорода, то весовое содержание азота в воздухе составляет около $^3/_4$ всей его массы. Входя в таком значительном количестве в состав воздуха, азот, по-видимому, не играет особо видной роли в атмосфере, химическое действие которой определяется преимущественно содержанием в ней кислорода. Но правильное представление об азоте получается только тогда, когда узнаем, что в чистом кислороде животные не могут долго жить, даже умирают, и что азот воздуха, хотя лишь медленно и мало-помалу, образует разнообразные соединения, часть которых играет важнейшую роль в природе, особенно в жизни организмов».

ГДЕ ПРИМЕНЯЮТ АЗОТ. Азот — самый дешевый из всех газов, химически инертных в обычных условиях. Его широко применяют в химической технологии для создания неокислительных сред. В лабораториях в атмосфере азота хранят легко окисляющиеся соединения. Выдающиеся произведения живописи иногда (в хранилищах или при транспортировке) помещают в герметические футляры, заполненные азотом,— чтобы предохранить краски от влаги и химически активных компонентов воздуха.

Значительной бывает роль азота в металлургии и при металлообработке. Различные металлы в расплавленном состоянии реагируют на присутствие азота по-разному. Медь, например, абсолютно инертна по отношению к азоту, поэтому изделия из меди часто сваривают в струе этого газа. Магний, напротив, при горении на воздухе дает соединения не только с кислородом, но и с азотом. Так что для работы с изделиями из магния при высоких температурах азотная среда неприменима. Насыщение азотом поверхности титана придает металлу большую прочность и износостойкость —

на ней образуется очень прочный и химически инертный нитрид титана. Эта реакция идет лишь при высоких температурах.

При обыкновенной температуре азот активно реагирует только с одним металлом — литием.

Наибольшее количество азота идет на производство аммиака.

АЗОТНЫЙ НАРКОЗ. Распространенное мнение о физиологической инертности азота не совсем правильно. Азот физиологически инертен при обычных условиях.

При повышенном давлении, например при погружении водолазов, растет концентрация растворенного азота в белковых и особенно жировых тканях организма. Это приводит к так называемому азотному наркозу. Водолаз словно пьянеет: нарушается координация движений, мутится сознание. В том, что причина этого — азот, ученые окончательно убедились после проведения экспериментов, в которых вместо обычного воздуха в скафандр водолаза подавалась гелио-кислородная смесь. При этом симптомы наркоза исчезли.

КОСМИЧЕСКИЙ АММИАК. Большие планеты солнечной системы Сатурн и Юпитер состоят, как полагают астрономы, частично из твердого аммиака. Аммиак замерзает при −78° С, а на поверхности Юпитера, например, средняя температура −138° С.

АММИАК И АММОНИЙ. В большой семье азота есть странное соединение — аммоний NH_4. В свободном виде он нигде не встречается, а в солях играет роль щелочного металла. Название «аммоний» предложил в 1808 г. знаменитый английский химик Хэмфри Дэви. Латинское слово ammonium когда-то означало: соль из Аммонии. Аммония — область в Ливии. Там находился храм египетского бога Аммона, по имени которого и называли всю область. В Аммонии издавна получали аммонийные соли (в первую очередь нашатырь), сжигая верблюжий навоз. При распаде солей получался газ, который сейчас называют аммиаком.

С 1787 г. (в том самом году, когда был принят термин «азот») комиссия по химической номенклатуре дала этому газу имя ammoniaque (аммониак). Русскому химику Я. Д. Захарову это название показалось слишком длинным, и в 1801 г. он исключил из него две буквы. Так получился аммиак.

ВЕСЕЛЯЩИЙ ГАЗ. Из пяти окислов азота два — окись (NO) и двуокись (NO_2) — нашли широкое промышленное применение. Два других — азотистый ангидрид (N_2O_3) и азотный ангидрид (N_2O_5) — не часто встретишь и в лабораториях. Пятый — закись азота (N_2O). Она обладает весьма своеобразным физиологическим действием, за которое ее часто называют веселящим газом.

Выдающийся английский химик Хэмфри Дэви с помощью этого газа устраивал специальные сеансы. Вот как описывал действие закиси азота один из современников Дэви: «Одни джентльмены прыгали по столам и стульям, у других развязались языки, третьи обнаружили чрезвычайную склонность к потасовке».

СВИФТ СМЕЯЛСЯ НАПРАСНО. Выдающийся писатель-сатирик Джонатан Свифт охотно издевался над бесплодием современной ему науки. В «Путешествиях Гулливера», в описании академии Лагадо, есть такое место: «В его распоряжении были две большие комнаты, загроможденные самыми удивительными диковинами; пятьдесят помощников работали под его руководством. Одни сгущали воздух в сухое плотное вещество, извлекая из него селитру...»

Сейчас селитра из воздуха — вещь абсолютно реальная. Аммиачную селитру NH_4NO_3 действительно делают из воздуха и воды.

БАКТЕРИИ СВЯЗЫВАЮТ АЗОТ. Идею о том, что некоторые микроорганизмы могут связывать азот воздуха, первым высказал русский физик П. Коссович. Русскому биохимику С. Н. Виноградскому первому удалось выделить из почвы один вид бактерий, связывающих азот.

РАСТЕНИЯ РАЗБОРЧИВЫ. Дмитрий Николаевич Прянишников установил, что растение, если ему предоставлена возможность выбора, предпочитает аммиачный азот нитратному. (Нитраты — соли азотной кислоты.)

ВАЖНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬ. Азотная кислота HNO_3 — один из самых важных окислителей, применяемых в химической промышленности. Первым ее приготовил, действуя серной кислотой на селитру, один из крупнейших химиков XVII в. Иоганн Рудольф Глаубер.

Среди соединений, получаемых сейчас с помощью азотной кислоты, многие совершенно необходимые вещества: удобрения, красители, полимерные материалы, взрывчатые вещества.

ДВОЙНАЯ РОЛЬ. Некоторые азотсодержащие соединения, применяемые в агрохимии, выполняют двоякие функции. Например, цианамид кальция хлопкоробы применяют как дефолиант — вещество, вызывающее опадение листьев перед уборкой урожая. Но это соединение одновременно служит и удобрением.

АЗОТ В ЯДОХИМИКАТАХ. Далеко не все вещества, в состав которых входит азот, способствуют развитию любых растений. Аминные соли феноксиуксусной и трихлорфеноксиуксусной кислот — гербициды. Первая подавляет рост сорняков на полях злаковых культур, вторая применяется для очистки земель под пашни — уничтожает мелкие деревья и кустарники.

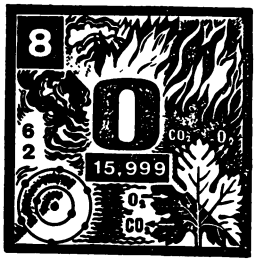
ПОЛИМЕРЫ: ОТ БИОЛОГИЧЕСКИХ ДО НЕОРГАНИЧЕСКИХ. Атомы азота входят в состав многих природных и синтетических полимеров — от белка до капрона. Кроме того, азот — важнейший элемент безуглеродных, неорганических полимеров. Молекулы неорганического каучука — полифосфонитрилхлорида — это замкнутые циклы, составленные из чередующихся атомов азота и фосфора, в окружении попов хлора. К неорганическим полимерам относятся и нитриды некоторых металлов, в том числе и самое твердое из всех веществ — боразон.

ПОЛИМЕР СО СВОЙСТВАМИ МЕТАЛЛА. В 1975 г. химикам Пенсильванского университета (США) удалось получить пленки из полимерного нитрида серы $(NS)_x$, который можно ковать, прокатывать в тонкие листы. К тому же электропроводность нового материала близка к электропроводности ртути. Это дало основания говорить о том, что получен полимер с металлическими свойствами. Правда, здесь, видимо, уместно напомнить, что ртуть проводит электрический ток хуже всех металлов.

ЗУБЫ — В ЖИДКОМ АЗОТЕ. Примерно в то же время шведский стоматолог П. Оттеског сообщил на международном съезде коллег об испытаниях жидкого азота как среды для хранения удаленных, но пригодных для имплантации (пересадки) зубов. В жидком азоте при температуре —197° С удаленные зубы хранили в течение года, при этом зубная ткань оставалась живой, а сами зубы — годными для пересадки . . .

КРИОПРОВОДНИКИ. Есть такое понятие в современной физике и технике. Жидкий азот значительно доступнее жидкого гелия, а при температуре жидкого азота — минус 196° С, или 77,4 К — удельная электропроводность многих металлов значительно ниже, чем при обычных условиях. Меняется и «шкала» проводимости. Бериллий, например, в этих условиях имеет в 3,5 раза бо́льшую удельную проводимость, чем медь. Плотность тока в криопроводниках может быть в сотни и тысячи раз больше, чем при нормальных условиях. Целесообразным считается использовать криопроводники вместе со сверхпроводниками. В частности, сверхпроводник заключают в оболочку из криопроводника с высокой теплопроводностью — той же меди. При нарушении сверхпроводимости в этом случае не происходит резкого перегрева сверхпроводника проходящим по нему током — выручает криопроводимость.

КИСЛОРОД



По мнению людей религиозных, вездесущим, всемогущим и в то же время невидимым может быть только бог. В действительности же все эти три эпитета вполне можно отнести к химическому элементу с атомным номером 8 — кислороду. Кислород — вездесущ: из него в значительной степени состоят не только воздух, вода и земля, но и мы с вами, наши еда, питье, одежда; в подавляющем большинстве окружающих нас веществ есть кислород.

Могущество кислорода проявляется уже в том, что мы им дышим, а ведь дыхание это синоним жизни. «Dum spiro — spero»: пока дышу,— надеюсь... Это Овидий. И еще кислород можно считать всемогущим потому, что могучая стихия огня, как правило, сильно зависит от нашего кандидата в вездесущие и всемогущие.

Что касается третьего эпитета — «невидимый», то здесь, вероятно, нет нужды в доказательствах. При обычных условиях элементный кислород не только бесцветен и потому невидим, но и не воспринимаем, не ощутим никакими органами чувств. Правда, недостаток, а тем более отсутствие кислорода мы ощутили бы моментально...

Опасаясь быть заподозренным в ереси и поповщине одновременно, автор вынужден признаться: идею сравнить кислород с господом богом он придумал не сам, а заимствовал ее у одного из персонажей поэмы Алексея Константиновича Толстого «Поток-богатырь». Там есть строки о некоем аптекаре, который «пред толпою ученье проводит, что мол нету души, а одна только плоть, и что если и впрямь существует господь, то он только есть вид кислорода».

Итак, кислород — элемент с атомным номером 8, «газ дыхания и горения», самый распространенный на Земле элемент.

Троекратное открытие

1 августа 1774 года я попытался извлечь воздух из ртутной окалины и нашел, что воздух легко может быть изгнан из нее посредством линзы. Этот воздух не поглощался водой. Каково же было мое изумление, когда я обнаружил, что свеча горит в этом воздухе необычайно ярким пламенем. Тщетно пытался я найти объяснение этому явлению.

Джозеф Пристли

То, что кислород невидим, безвкусен, лишен запаха, газообразен при обычных условиях, надолго задержало его открытие.

Многие ученые прошлого догадывались, что существует вещество со свойствами, которые, как мы теперь знаем, присущи кислороду.

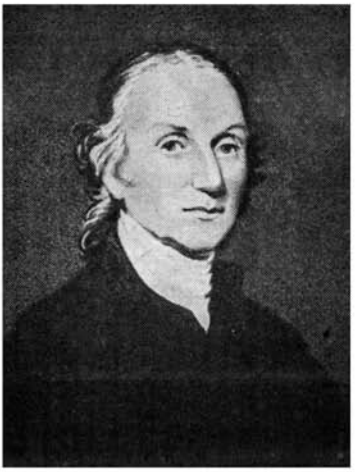
Изобретатель подводной лодки К. Дреббель еще в начале XVII в. выделил кислород, выяснил роль этого газа для дыхания и использовал его в своей подводной лодке. Но работы Дреббеля практически не повлияли на развитие химии. Его изобретение носило военный характер, и все, что было так или иначе связано с ним, постарались своевременно засекретить.

Кислород открыли почти одновременно два выдающихся химика второй половины XVIII в.— швед Карл Вильгельм Шееле и англичанин Джозеф Пристли. Шееле получил кислород раньше, но его трактат «О воздухе и огне», содержавший информацию о кислороде, был опубликован позже, чем сообщение об открытии Пристли.

И все-таки главная фигура в истории открытия кислорода — не Шееле и не Пристли. Они открыли новый газ — и только. Открыли кислород — и до конца дней своих остались ревностными защитниками теории флогистона! Теории — некогда полезной, но к концу XVIII в. ставшей уже «кандалами на ногах науки».

Позже Фридрих Энгельс напишет об этом: «Оба они так и не узнали, что оказалось у них в руках. Элемент, которому суждено было революционизировать химию, пропадал в их руках бесследно... Собственно открывшим кислород поэтому остается Лавуазье, а не те двое, которые только описали кислород, даже не догадываясь, что они описывают».

Великий французский химик Антуан Лоран Лавуазье (тогда еще очень молодой) узнал о кислороде от самого Пристли. Спустя два месяца после открытия «дефлоги-





Джозеф Пристли (1733—1804), Карл Шееле (1742—1786). Эти два великих химика, независимо друг от друга открывшие кислород, до конца дней своих оставались сторонниками теории флогистона

стонированного воздуха» Пристли приехал в Париж и подробно рассказал о том, как было сделано это открытие и из каких веществ (ртутная и свинцовая окалины) новый «воздух» выделяется.

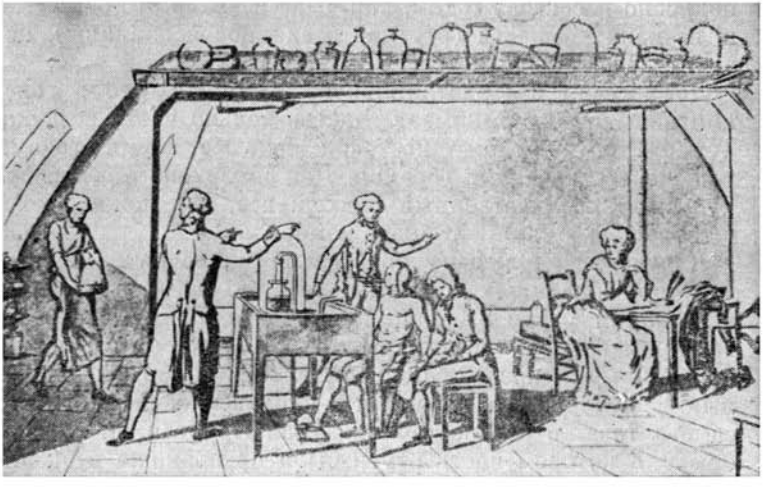
До встречи с Пристли Лавуазье не знал, что в горении и дыхании принимает участие только часть воздуха. Теперь он по-новому поставил начатые двумя годами раньше исследования горения. Для них характерен скрупулезный количественный подход: все, что можно, взвешивалось или как-либо иначе измерялось.

Лавуазье наблюдал образование красных чешуек «ртутной окалины» и уменьшение объема воздуха при нагревании ртути в запаянной реторте. В другой реторте, применив высокотемпературный нагрев, он разложил полученные в предыдущем опыте 2,7 г «ртутной окалины» и получил 2,5 г ртути и 8 кубических дюймов того самого газа, о котором рассказывал Пристли. В первом опыте, в котором часть ртути была превращена в окалину, было «потеряно» как раз 8 кубических дюймов воздуха, а остаток его стал «а-зотом» — не жизненным, не



Мемориальная медаль, выбитая в 1943 г. в честь 200-летия со дня рождения Лавуазье

Антуан Лоран Лавуазье (1743—1794) исследовал кислород и создал кислородную теорию горения, пришедшую на смену флогистонной теории. Этот рисунок, на котором Лавуазье демонстрирует один из своих опытов с кислородом, взят из биографии великого химика, изданной в Париже в 1888 г.



поддерживающим ни дыхания, ни горения. Газ, выделенный при разложении окалины, проявлял противоположные свойства, и потому Лавуазье вначале назвал его «жизненным газом». Лавуазье выяснил сущность горения. И надобность в флогистоне — «огненной материи», якобы выделяющейся при сгорании любых горючих, отпала.

Кислородная теория горения пришла на смену теории флогистона. За два века, прошедших со времени открытия, теория Лавуазье не только не была опровергнута, но еще более укрепилась.

Это не значит, конечно, что об элементе № 8 современной науке известно абсолютно все.

Об известном и не слишком известном

Дрова горят, животные горят, человек горит, все горит, а между тем не сгорает. Сжигают леса, а растительность не уничтожается; исчезают поколения, а человечество живо. Если бы все только горело, то на поверхности земли давно не было бы ни растений, ни животных, была бы только углекислота и вода.

К. А. Тимирязев

Рассказывать в популярной статье о свойствах кислорода — дело в высшей степени неблагодарное. С одной стороны, этот элемент сам по себе слишком популярен и, рассказывая о нем, рискуешь повторять многочисленные учебники. Одна из характерных особенностей кислорода состоит в том, что, наверное, во всех странах этот элемент «проходят» в школе...

Но с другой стороны, для объяснения свойств кислорода иногда приходится забираться в такие научные дебри, лексикон которых крайне трудно «переводится» на общепринятый язык.

Возьмем, к примеру, такое свойство кислорода, как парамагнитность. Именно магнитными свойствами элемент № 8 отличается от всех прочих газообразных (при обычных условиях) элементов. Кислород — активный окислитель, но есть и другие элементы-окислители, например фтор. Кислород превращается в жидкость при очень низких температурах — но у водорода, гелия, азота точки кипения лежат еще ниже. А вот другого парамагнетика среди газообразных элементов нет.

Видимое проявление парамагнетизма — способность

вещества втягиваться в магнитное поле — объясняется тем, что у молекул парамагнитных веществ есть собственный магнитный момент. Есть он и у молекул кислорода, но откуда он берется?

Внешняя электронная оболочка кислородного атома состоит из шести электронов. Четыре из них — спаренные — объединены в две пары, а два — «холостые». Спаренные электроны отличаются друг от друга лишь спином. Спин — это внутренний момент количества движения частицы, имеющий квантовую природу. Именно этими «моментами» определяются все магнитные свойства вещества (диамагнетизм, ферромагнетизм, парамагнетизм и т. д.). Физический носитель магнитных свойств — не просто электрон, а именно неспаренный электрон, потому что спаренные электроны образуют устойчивую систему, не имеющую собственного магнитного момента.

Идя путем спортивных аналогий, можно сказать, что спаренный электрон подобен футболисту, который получил на игру установку «не упустить» одного из соперников. А тот ведет себя в соответствии с установкой своего тренера: следи за опекающим тебя защитником, подключившись в атаку, он, дескать, очень опасен. Оба увлечены «взаимоудержанием» и в каком-то смысле выпадают из игры — футбольной или магнитной. Зато неспаренный электрон — это «блуждающий форвард», от которого можно ждать чего угодно (правда, как и в спорте, в рамках определенных правил).

Итак, способность молекул кислорода втягиваться в магнитное поле показывает, что они обладают неспаренными электронами. На первый взгляд в этом нет ничего удивительного: давно установлено, что каждый атом кислорода имеет на внешней оболочке два неспаренных электрона. Но могут ли они остаться неспаренными при объединении двух атомов кислорода в молекулу?

Очевидно, каждая молекула O_2 должна образовываться при помощи двух ковалентных связей O=O. Но в этом случае на построение молекулы были бы израсходованы все четыре неспаренных электрона. И тогда у молекулы кислорода не могло бы быть парамагнитных свойств. Но парамагнетизм элемента № 8 — факт, многократно подтвержденный в эксперименте.

Высказывалось предположение, что на образование двухатомной молекулы каждый атом кислорода затрачи-

вает лишь один неспаренный электрон, а другой так и остается «холостым», и эти электроны делают молекулу парамагнитной. Однако такое объяснение противоречит экспериментальным данным. Для разрыва одинарных связей в грамм-молекуле кислорода потребовалось бы около 50 ккал; в действительности же приходится тратить в два с лишним раза больше энергии.

Выходит, что в молекуле кислорода не может быть ни двойной, ни одинарной связи. Тогда какая же она, эта связь?

Единого мнения на этот счет у ученых до сих пор нет, и многие детали строения молекулы кислорода еще не полностью выяснены. Вполне удовлетворительно, правда, объяснение свойств кислородной молекулы с помощью выдвинутого квантовой химией метода молекулярных орбит. Однако это объяснение слишком сложно, чтобы говорить о нем вскользь в популярной статье.

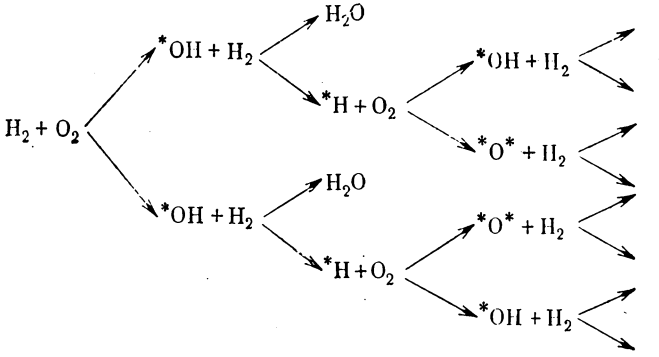
Теперь о других — более понятных и легче объяснимых свойствах элемента № 8.

Как и положено элементу, занимающему место в правом верхнем углу таблицы Менделеева, кислород обладает ярко выраженными окислительными свойствами. Наружная электронная оболочка атома кислорода состоит из шести электронов, и к предельно заполненной оболочке (условие максимальной химической устойчивости) атом кислорода может прийти двумя путями: или захватив два «посторонних» электрона, или отдав шесть. Первый путь, естественно, проще, он требует меньших затрат энергии. Поэтому в реакциях с подавляющим большинством атомов кислород выступает в роли окислителя. Если можно так выразиться, окислительнее кислорода только один элемент — фтор. Лишь в реакциях с фтором окислителем оказывается не элемент № 8, а его партнер.

Для развития активной реакции кислорода с большинством простых и сложных веществ нужно нагревание — чтобы преодолеть потенциальный барьер, препятствующий химическому процессу. Энергетическая «добавка» (энергия активации) в разных реакциях нужна разная. С фосфором кислород активно реагирует при нагревании последнего до 60, с серой — до 250, с водородом — больше 300, с углеродом (в виде графита) — при 700—800° С. Правда, есть вещества, например окись азота, соединения одновалентной меди и, к счастью, гемоглобин крови,

способные реагировать с кислородом и при комнатной температуре. С помощью катализаторов, снижающих энергию активации, могут идти без подогрева и другие процессы, в частности соединение кислорода с водородом.

Обычно же эта реакция идет при повышенных температурах и протекает очень бурно — может даже перейти во взрыв. Такой процесс происходит по схеме разветвленной цепной реакции. (Теория цепных реакций создана в результате работы многих ученых и в первую очередь — лауреата Нобелевской премии академика Н. Н. Семенова.) Цепные реакции начинаются с образования нестабильных активных частиц — свободных радикалов, «носителей» неспаренных электронов (на схеме они обозначены звездочками). Они-то и ведут реакцию «по цепочке»:



Высокая окислительная способность кислорода лежит в основе горения всех видов топлива, включая пороха́, для горения которых не нужен кислород воздуха: в процессе горения таких веществ кислород выделяется из них самих.

Кислород — один из сильных окислителей. Об этом можно судить хотя бы потому, что баки с жидким кислородом — необходимая принадлежность большинства жидкостных ракетных двигателей.

Впрочем, далеко не всегда окислительные реакции с участием кислорода выглядят как стихия пламени или взрыва.

Процессы медленного окисления различных веществ при обычной температуре имеют для жизни не меньшее значение, чем горение — для энергетики.

Медленное окисление веществ пищи в нашем организме — «энергетическая база» жизни. (Заметим попутно, что наш организм не слишком экономно использует вдыхаемый кислород: в выдыхаемом воздухе кислорода примерно 16%.) Тепло преющего сена — результат медленного окисления органических веществ растительного происхождения. Медленное окисление навоза и перегноя согревает парники...

Но не всегда медленное окисление органических веществ безвредно и безопасно. Если тепло, выделяющееся в этом процессе, не отводится, может произойти самовоспламенение. Это известно издавна. В учебнике химии, выпущенном в России в 1812 г., рассказывалось о пожарах в Петербурге, вызванных этим явлением. «В 1770 г. сделался великий пожар в пеньковом магазине на острове Малыя Невы, где совсем не держали огня». Правда, в том же учебнике рассказывалось о случае самовоспламенения «одной старухи из Северной Америки» с примечанием, что «сие происходит преимущественно с людьми, невоздержанными в употреблении спиртных напитков»...

Памятуя о необходимости борьбы с пьянством силами печати и науки, не стоило бы опровергать подобные заявления. Но, увы, факты — вещь упрямая: человеческий организм рассеивает тепло в пространстве, и даже самые прожженные пьяницы физически не могут самовоспламениться. Хорошо, что с научной точки зрения противоположный тезис — пьяного бог бережет — столь же несостоятелен.

Заканчивая главу о свойствах и особенностях кислорода, напомним — совсем коротко — о круговороте этого элемента в природе.

Если бы растения в процессе фотосинтеза не превращали воду и углекислый газ в органические соединения и этот процесс не сопровождался высвобождением связанного кислорода, то, исчерпав довольно быстро запасы атмосферного кислорода, весь животный мир, включая человечество, вскоре задохнулся бы. Но и растениям после этого пришлось бы несладко.

Дело в том, что растения, подобно животным, потребляют атмосферный кислород, правда, они делают это исключительно в темное время суток. На ночь, когда прекращаются процессы фотосинтеза, растения из производителей кислорода превращаются в его потребителей. Это

явление наблюдал еще Шееле. А другой первооткрыватель кислорода Дж. Пристли еще до того, как кислород был открыт, выяснил, что зеленая ветка мяты, помещенная под стеклянный колпак с воздухом, в котором уже погасла свеча, возвращает этому воздуху способность поддерживать дыхание и горение.

Кислород и промышленность

Дуй к забою, дуй к забою,
Всюду, где народ,
На земле и под землею
Нужен кислород.

Фазиль Искандер

Эти строки вынесены в эпиграф отнюдь не за поэтические достоинства. Кислород действительно нужен «на земле и под землею» и вообще «всюду, где народ», например в космических кораблях. Первооткрыватель кислорода Дж. Пристли предугадал одно из важных применений элементного кислорода — в медицине. «Он может быть очень полезен при некоторых тяжелых болезнях легких, когда обычный воздух не может достаточно быстро удалять флогистонированные испорченные испарения».

Кислород применяется в лечебной практике не только при легочных и сердечных заболеваниях, когда затруднено дыхание. Подкожное введение кислорода оказалось эффективным средством лечения таких тяжелых заболеваний, как, например, гангрена, слоновость, трофические язвы.

Не менее важен элемент № 8 и для промышленности. Обогащение воздуха кислородом делает эффективнее, быстрее, экономичнее многие технологические процессы, в основе которых — окисление. А таких процессов — много. На них пока держится почти вся тепловая энергетика. Превращение чугуна в сталь тоже невозможно без кислорода. Именно кислород «изымает» из чугуна избыток углерода.

Замена воздушного дутья «кислородным» (в мартеновскую печь или конвертор обычно подается не чистый кислород, а воздух, обогащенный кислородом) намного увеличивает производительность сталеплавильных агрегатов. Одновременно улучшается и качество стали.

При замене обычного воздуха смесью 35% кислорода и 65% азота расход кокса в процессе выплавки ферро-

сплавов (ферромарганца, ферросилиция, феррофосфора) снижается почти в два раза, а производительность печи возрастает более чем вдвое.

Сейчас в нашей стране черная металлургия поглощает более 60% получаемого кислорода. Нужен кислород и в цветной металлургии. Так, при выплавке свинца на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате дутье, обогащенное кислородом до 30—31%, в свое время помогло снизить расход топлива более чем на треть, а флюсов — вдвое, что дало многомиллионную экономию.

При сжигании водорода в токе кислорода образуется весьма обыкновенное вещество — H_2O. Конечно, ради получения этого вещества не следовало бы заниматься сжиганием водорода (который, кстати, часто именно из воды получают). Цель этого процесса иная, она будет ясна, если ту же реакцию записать полностью, учитывая не только химические продукты, но и энергию, выделяющуюся в ходе реакции: $H_2+0{,}5O_2=H_2O+68\,317$ кал. Почти семьдесят больших калорий на грамм-молекулу! Так можно получить не только «море воды», но и «море энергии». Для этого и получают воду в реактивных двигателях, работающих на водороде и кислороде.

Та же реакция используется для сварки и резки металлов. Правда, в этой области водород можно заменить ацетиленом. Кстати, ацетилен все в бóльших масштабах получат именно с помощью кислорода, в процессах термоокислительного крекинга: $6CH_4+4O_2\rightarrow HC{\equiv}CH+8H_2+3CO+CO_2+3H_2O$. Это только один пример использования кислорода в химической промышленности. Элемент № 8 нужен для производства многих веществ (достаточно вспомнить об азотной кислоте), для газификации углей и мазута... На нужды этой отрасли расходуется немало кислорода.

Любое пористое горючее вещество, например опилки, будучи пропитанными голубоватой холодной жидкостью — жидким кислородом, становится взрывчатым веществом. Такие вещества называются оксиликвитами и в случае необходимости могут заменить динамит при разработке рудных месторождений.

Ежегодное мировое производство (и потребление) кислорода измеряется миллионами тонн. Не считая кислорода, которым мы дышим.

Промышленность кислорода

Так как горением в таком газе можно получить очень высокие температуры, полезные во многих... применениях, то быть может, что придет время, когда указанным путем станут на заводах и вообще для промышленности обогащать воздух кислородом.

Д. И. Менделеев

Попытки создать более или менее мощную кислородную промышленность предпринимались еще в прошлом веке во многих странах. Но от идеи до технического воплощения часто лежит «дистанция огромного размера»...

В Советском Союзе особенно быстрое развитие кислородной промышленности началось в годы Великой Отечественной войны, после изобретения академиком П. Л. Капицей турбодетандера и создания мощных воздухоразделительных установок.

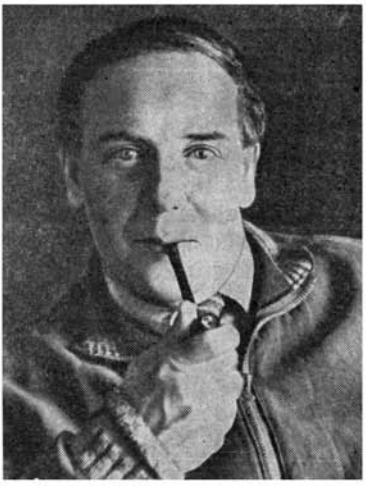
Еще Карл Шееле получал кислород по меньшей мере пятью способами: из окиси ртути, сурика, селитры, азотной кислоты и пиролюзита. На подводных лодках и сейчас получают кислород, разлагая богатые этим элементом хлораты и перхлораты. В любой школьной лаборатории демонстрируют опыт — разложение воды на кислород и водород электролизом. Но ни один из этих способов не может удовлетворить потребности промышленности в кислороде.

Энергетически проще всего получить элемент № 8 из воздуха, поскольку воздух — не соединение, и разделить воздух не так уж трудно. Температуры кипения азота и кислорода отличаются (при атмосферном давлении) на 12,8° С. Следовательно, жидкий воздух можно разделить на компоненты в ректификационных колоннах так же, как делят, например, нефть.

Но чтобы превратить воздух в жидкость, его нужно охладить до минус 196° С. Можно сказать, что проблема получения кислорода — это проблема получения холода.

Чтобы получать холод с помощью обыкновенного воздуха, последний нужно сжать, а затем дать ему расшириться и при этом заставить его производить механическую работу. Тогда в соответствии с законами физики воздух обязан охлаждаться. Машины, в которых это происходит, называют детандерами.

До 1938 г. для получения жидкого воздуха пользовались только поршневыми детандерами. По существу, такой



Петр Леонидович Капица (р. 1894) — создатель турбодетандера для получения жидкого кислорода; за эту работу он в 1945 г. удостоен звания Героя Социалистического Труда. Им проведены исследования свойств жидкого гелия и открыто явление сверхтекучести

детандер — это аналог паровой машины, только работает в нем не пар, а сжатый воздух.

Чтобы получить жидкий воздух с помощью таких детандеров, нужны были давления порядка 200 атм, причем по неизбежным техническим причинам на разных стадиях процесса давление было не одинаковым: от 45 до 200 атм. К.п.д. установки был немногим выше, чем у паровой машины. Установка получилась сложной, громоздкой, дорогой.

В конце 30-х годов советский физик академик П. Л. Капица предложил использовать в качестве детандера турбину. Идея — не новая, ее еще в конце прошлого века высказывал Дж. Рэлей, но к.п.д. «докапицынских» турбин для ожижения воздуха был невысок. Поэтому небольшие турбодетандеры лишь выполняли кое-какую подсобную работу при поршневых детандерах.

Капица создал новую конструкцию, которая, по словам изобретателя, была «как бы компромиссом между водяной и паровой турбиной». Главная особенность турбодетандера Капицы в том, что воздух в ней расширяется не только в сопловом аппарате, но и на лопатках рабочего колеса. При этом газ движется от периферии колеса к центру, работая против центробежных сил.

Такая конструкция турбины позволила поднять к.п.д. установки с 0,5 до 0,8. И, кроме того, турбодетандер «делает» холод с помощью воздуха, сжатого всего лишь до

нескольких атмосфер. Очевидно, что 6 атм получить намного проще и дешевле, чем 200. Немаловажно для экономики и то, что энергия, которую отдает расширяющийся воздух, не пропадает напрасно, она используется для вращения ротора генератора электрического тока.

Современные установки для разделения воздуха, в которых холод получают с помощью турбодетандеров, дают промышленности, прежде всего металлургии и химии, сотни тысяч кубометров газообразного кислорода. Они работают не только у нас, но и во всем мире.

Первый опытный образец турбодетандера был невелик. Его ротор восьми сантиметров в диаметре весил всего 250 г. Но, как писал П. Л. Капица в 1939 г., «экспериментальная эксплуатация этого турбодетандера показала, что он является надежным и очень простым механизмом. Технический к.п.д. получается 0,79—0,83». И этот турбодетандер стал «сердцем» первой установки для получения кислорода новым методом.

В 1942 г. построили подобную, но уже намного более мощную установку, которая производила до 200 кг жидкого кислорода в час. В конце 1944 г. вводится в строй самая мощная в мире турбокислородная установка, производящая в 6—7 раз больше жидкого кислорода, чем установка старого типа, и при этом занимающая в 3—4 раза меньшую площадь.

Современный блок разделения воздуха БР-2, в конструкции которого также использован турбодетандер, мог бы за сутки работы снабдить тремя литрами газообразного кислорода каждого жителя СССР.

30 апреля 1945 г. Михаил Иванович Калинин подписал Указ о присвоении академику П. Л. Капице звания Героя Социалистического Труда «за успешную разработку нового турбинного метода получения кислорода и за создание мощной турбокислородной установки». Институт физических проблем Академии наук СССР, в котором сделана эта работа, был награжден орденом Трудового Красного Знамени.

В наши дни быстро растет потребность в кислороде многих отраслей промышленности, в первую очередь металлургии. Соответственно растут мощности воздухоразделительных установок. А источник кислорода один — атмосфера.

Несколько строк в заключение

...В заключение зададим вопрос: неужели же доблесть, мужество, талант, остроумие, воображение — все эти замечательные свойства человеческого духа обусловлены только кислородом?— Такова теория доктора Окса.

Жюль Верн

Этого мнения, при всем уважении к кислороду, автор не разделяет. Не надо приписывать кислороду того, что он дать не может. Он и без этого слишком много для нас значит.

ПРИЧИНА «ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАПАХА». «Электрический запах» неизменно появлялся во время первых опытов по электролизу воды. Лишь в середине прошлого века было доказано, что этот запах принадлежит не самому электричеству, а попутно образующемуся при электролизе веществу, которое назвали озоном (от греческого ὄξω — пахну).

Вскоре было доказано, что озон состоит только из кислородных атомов; он образуется под действием электрических разрядов в воздухе и в чистом кислороде. Озон в полтора раза плотнее обычного кислорода. Его формула O_3. Озон гораздо легче, чем кислород, превращается в жидкость, но в твердое состояние переходит при температуре, довольно близкой к точке плавления кислорода. Температура кипения кислорода и озона соответственно минус 182,97 и минус 111,9° С, а температура плавления — минус 218,8 для O_2 и минус 192,7° С для O_3. Цвет жидкого кислорода светло-голубой, озона — темно-синий с фиолетовым оттенком. И в газообразном состоянии озон не бесцветен, ему присуща довольно интенсивная синяя окраска.

Но мало кто видел синий озон — это вещество не стойко, его очень трудно сконцентрировать. При очень малых концентрациях запах у озона приятный, освежающий. Но если бы в воздухе был хотя бы 1% озона, то дышать этим воздухом мы бы уже не смогли, потому что озон весьма токсичен.

ПОЧЕМУ БЫЛ ВОЗМОЖЕН ЗНАМЕНИТЫЙ ДВЕНАДЦАТИДНЕВНЫЙ ОПЫТ. Известно, что природу горения Лавуазье открыл после своего знаменитого двенадцатидневного опыта, в котором он длительное время нагревал в запаянной реторте навеску ртути, а позже — образовавшуюся окись ртути.

Ртуть — металл «полублагородный». При умеренном нагревании она, подобно обычным металлам, соединяется с кислородом.

Но при нагревании выше 450° С окись ртути, подобно окислам благородных металлов, распадается на ртуть и кислород. Кстати, ртуть — единственный из металлов, известных в XVIII в., способный присоединить кислород или, наоборот, отщеплять его от себя — в зависимости от изменения температуры. Возможно, что, если бы Лавуазье работал не с ртутью, а с другим веществом, флогистонная теория могла бы просуществовать еще несколько лет.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ. Природный кислород состоит из трех изотопов с массовыми числами 16, 17 и 18. Преобладает самый легкий изотоп ^{16}O: на каждые 3150 атомов этого изотопа приходится лишь пять атомов ^{18}O и один атом ^{17}O. Это не значит, конечно, что тяжелые изотопы кислорода бесполезны.

С помощью стабильной «метки» — атомов тяжелого кислорода ^{18}O — удалось выяснить «происхождение» кислорода, выделяемого растениями в процессе фотосинтеза. Раньше считалось, что это кислород, высвобождаемый из молекул углекислого газа, а не воды.

Опыты с метками показали обратное: растения связывают кислород углекислого газа, а в атмосферу возвращается кислород из воды.

ЗАГАДКА ЭФФЕКТА ДОЛА. Говорят, «Париж — всегда Париж», как бы ни менялся со временем его облик. Точно так же кислород — всегда кислород, независимо от того, каким способом и из каких источников он получен. Но в 1936 г. элемент № 8 задал ученым всего мира очередную загадку: американский химик Малколм Дол обнаружил, что изотопный состав атмосферного кислорода и кислорода, полученного при электролизе воды,— неодинаков. «Водный» кислород тяжелее воздушного, содержание в нем тяжелого изотопа ^{18}O примерно на 3% больше (если за 100% считать количество кислорода-18 в воде, то в кислороде воздуха его 103%).

Как же так? Доказано, что атмосферный кислород — продукт фотосинтеза, причем получается он именно из воды, в процессе дегидрогенизации. На построение сложных органических молекул растение использует углекислый газ и отщепленный от воды водород, а освободившийся кислород уходит в атмосферу. Откуда же берутся три «лишних» процента?

Ответить на этот вопрос пытались и сам Дол, и многие ученые других стран. Но окончательный ответ так и не был получен, а первооткрыватель удивительного эффекта вскоре вообще оставил проблемы фотосинтеза и занялся полимерами.

Еще перед войной исследованием изотопного состава кислорода разного происхождения занялись два советских ученых — А. П. Виноградов (впоследствии академик) и Р. В. Тейс. Они выяснили, что кислород морской воды легче кислорода воздуха, а тот в свою очередь легче кислорода углекислоты. В этой же работе впервые была установлена тождественность водного и фотосинтетического кислорода (по изотопному составу). Но на вопрос о трех лишних процентах ответа не было.

К исследованиям, прерванным Великой Отечественной войной, Виноградов и Тейс вернулись лишь в 1946—1947 гг. и, казалось, сумели вскоре объяснить эффект Дола. Их расчеты и опыты показали, что легкий изотоп кислорода ^{16}O вступает в реакции немного легче, чем тяжелый, и потому атмосфера постепенно обогащается изотопом ^{18}O. Трехпроцентный избыток соответствует точке равновесия. Главные создатели эффекта Дола — водоросли и микрофлора мирового океана, которые, кстати, регенерируют бóльшую часть атмосферного кислорода.

Объяснение, найденное советскими учеными, казалось наиболее правдоподобным. К тому же оно подтверждалось опытами. Но спустя несколько лет их сотрудник доктор биологических наук В. М. Кутюрин показал, что эффект Дола нельзя объяснить только теми процессами, о которых писали Виноградов и Тейс. Для того чтобы, как говорят бухгалтеры, свести баланс, нужно найти еще какие-то неведомые пока процессы.

ГОРНАЯ БОЛЕЗНЬ. Помните, как волновались тренеры при подготовке к Олимпиаде в Мехико? Газеты пестрели словами «акклиматизация», «условия высокогорья» и т. д. Человеку, впервые попавшему в горы, действительно на высоте «не хватает воздуха». Точнее — кислорода. А почему? Ведь относительная концентрация этого элемента в земной атмосфере с высотой практически не меняется. Но на высоте парциальное давление кислорода, как и общее давление, понижено. Причина «горной болезни» в том, что в разреженном воздухе кровь не успевает насытиться кислородом, и — наступает кислородное голодание. Люди, постоянно живущие в горных районах, кислородной недостаточностью от высоты не страдают. Их организм приспособился к горным условиям: интенсивнее протекают процессы кровообращения, организм вырабатывает больше гемоглобина. Тем самым недостаточное парциальное давление кислорода в воздухе компенсируется.

ИЗ КНИГИ ИЗВЕСТНОГО ЛЕТЧИКА. При полетах на большой высоте пилотам приходилось и приходится пользоваться кислородными аппаратами. Известный летчик Г. Ф. Байдуков упоминает об

этом в книге о перелете (вместе с В. П. Чкаловым и А. В. Беляковым) через Северный полюс в Америку: «Успокоившись, что полюс не прозеваю, я ушел на бак, чтобы подкачать масло. Масло начало густеть, и это намного усложнило операцию перекачки. Выполняя эту физическую процедуру на высоте 4200 м, я почувствовал учащение пульса и решил воспользоваться кислородом. Омоложение в буквальном смысле — вот действие кислорода после трудов праведных. Дыхание стало ровным, пульс вошел в норму, и я уснул».

ОШИБКА ПОЭТЕССЫ. В одном из сочинений известной поэтессы Веры Инбер есть такие слова: «Подобно тому, как кислород и азот, соединяясь, составляют воздух, необходимый для жизни,— точно так же мысль и чувство... образуют воздух, которым дышит поэзия». Не верьте поэтессе. Во втором утверждении она, возможно, и права, а вот первое не выдерживает никакой критики: в воздухе кислород не соединен, а *смешан* с азотом и другими газами. Это и позволяет разделять их чисто физическими методами.

ПРИВЕРЕДЛИВЫЙ КАРП. Джозеф Пристли, открывший кислород, считал, что этот газ в воде не растворяется. К счастью, это не так. Иначе рыбы не могли бы жить в воде. Характерно, что для разных пород рыб нужно разное количество кислорода. Наименее требователен карась, который спокойно живет в заросших прудах, где почти весь растворенный в воде кислород расходуется на окисление органических веществ. Из прудовых рыб самый привередливый в этом смысле — карп. Ему нужно, чтобы концентрация кислорода в воде была не меньше 4 мг/л. Еще больше кислорода требуется рыбам, обитающим в реках, особенно горных, например форели.

ЛЕЧЕБНЫЕ ЦЕНТРЫ ГБО. Уже несколько лет, с 1967 г., в нашей стране действуют Центры гипербарической оксигенизации. При повышенном давлении увеличивается содержание кислорода в крови. В барокамерах проводят сложные хирургические операции, лечат некоторые формы сердечной недостаточности, повреждений мозга, почек и печени, мягких и костных тканей, газовую гангрену, столбняк, иногда даже принимают роды. И во всех этих случаях нередко именно кислород оказывается решающим спасительным средством.

ФТОР



Самый активный, самый электроотрицательный самый реакционноспособный, самый агрессивный элемент, самый-самый неметалл. Самый, самый, самый... Это слово или его синонимы нам придется повторять очень часто.

Ведь речь идет о фторе.

На полюсе периодической системы

Фтор — элемент из семейства галогенов, в которое входят также хлор, бром, иод и искусственно полученный радиоактивный астат. Фтору свойственны все особенности собратьев по подгруппе, однако он подобен человеку без чувства меры: все увеличено до крайности, до предела. Это объясняется прежде всего положением элемента № 9 в периодической системе и его электронной структурой. Его место в таблице Менделеева — «полюс неметалличе-ских свойств», правый верхний угол. Атомная модель фтора: заряд ядра 9+, два электрона расположены на внутренней оболочке, семь — на внешней. Каждый атом всегда стремится к устойчивому состоянию. Для этого ему нужно заполнить внешний электронный слой. Атом фтора в этом смысле — не исключение. Захвачен восьмой электрон, и цель достигнута — образован ион фтора с «насыщенной» внешней оболочкой.

Число присоединенных электронов показывает, что отрицательная валентность фтора равна 1—; в отличие от прочих галогенов фтор не может проявлять положительную валентность.

Стремление к заполнению внешнего электронного слоя до восьмиэлектронной конфигурации у фтора исключительно велико. Поэтому он обладает необычайной реакционной способностью и образует соединения почти со всеми элементами. Совсем недавно, в 50-х годах, большинство химиков считало, и на то были основания, что благородные газы не могут образовывать истинные химические соединения. Однако вскоре три из шести элементов-«затворников» не смогли устоять перед натиском удиви-

чельно агрессивного фтора. Начиная с 1962 г. получены фториды, а через них — и другие соединения криптона, ксенона и радона.

Удержать фтор от реакции очень трудно, но зачастую не легче вырвать его атомы из соединений. Здесь играет роль еще один фактор — очень малые размеры атома и иона фтора. Они примерно в полтора раза меньше, чем у хлора, и вдвое меньше, чем у иода.

Влияние размера атома галогена на устойчивость галогенидов легко проследить на примере галоидных соединений молибдена (табл. 1).

Таблица 1

Галоген	F	Cl	Br	I
Высшее устойчивое галоидное соединение молибдена	MoF_6	$MoCl_5$	$MoBr_4$	MoI_3

Очевидно, что чем больше размеры атомов галогена, тем меньше их размещается вокруг атома молибдена. Максимально возможная валентность молибдена реализуется только в соединении с атомами фтора, малый размер которых позволяет «упаковать» молекулу наиболее плотно.

Атомы фтора обладают очень высокой электроотрицательностью, т. е. способностью притягивать электроны: при взаимодействии с кислородом фтор образует соединения, в которых кислород заряжен положительно. Горячая вода сгорает в струе фтора с образованием кислорода. Не правда ли, исключительный случай? Кислород оказался вдруг не причиной, а следствием горения.

Не только вода, но и другие обычно негорючие материалы, такие, как асбест, кирпич, многие металлы, загораются в струе фтора. Бром, иод, сера, селен, теллур, фосфор, мышьяк, сурьма, кремний, древесный уголь самовоспламеняются во фторе уже при обычной температуре, а при небольшом нагревании та же участь постигает и благородные платиновые металлы, известные своей химической пассивностью.

Поэтому не удивительно само название фтора. В переводе с греческого это слово означает «разрушающий».

Фтор или флюор?

Фтор — разрушающий — удивительно подходящее название. Однако за рубежом более распространено другое имя элемента № 9 — флюор, что в переводе с латинского означает «текучий».

Это название больше подходит не к фтору, а к некоторым его соединениям и берет свое начало от флюорита или плавикового шпата — первого соединения фтора, использованного человеком. По-видимому, еще в древности люди знали о способности этого минерала снижать температуру плавления руд и металлургических шлаков, но, естественно, не знали его состава. Флюором назвали главную составную часть этого минерала, еще неизвестный химикам элемент.

Это название настолько укоренилось в умах ученых, что логически оправданное предложение о переименовании элемента, выдвинутое в 1816 г., не нашло поддержки. А ведь в эти годы шли усиленные поиски флюора, уже было накоплено немало экспериментальных данных, подтверждавших разрушительные способности флюора и его соединений. Да и авторами предложения были не кто-нибудь, а крупнейшие ученые того времени Андрэ Ампер и Хэмфри Дэви. И все-таки фтор оставался флюором.

Жертвы? — Нет, герои

Первое упоминание о флюоре и флюорите относится к XV в.

В начале XVIII в. была открыта плавиковая кислота — водный раствор фтористого водорода, а в 1780 г. известный шведский химик Карл Вильгельм Шееле впервые высказал мысль, что в этой кислоте содержится новый активный элемент. Однако, чтобы подтвердить догадку Шееле и выделить фтор (или флюор), химикам потребовалось больше 100 лет, целый век упорной работы многих ученых из разных стран.

Сегодня мы знаем, что фтор очень токсичен, что работа с ним и его соединениями требует большой осторожности и продуманных мер защиты. Первооткрыватели фтора могли об этом только догадываться, да и то не всегда. Поэтому история открытия фтора связана с именами многих героев науки. Английские химики братья Томас

и Георг Нокс пытались получить фтор из фторидов серебра и свинца. Опыты окончились трагически: Георг Нокс стал инвалидом, Томас погиб. Та же участь постигла Д. Никлеса и П. Лайета. Выдающийся химик XIX в. Хэмфри Дэви, создатель водородной теории кислот, человек, впервые получивший натрий, калий, магний, кальций, стронций и барий, доказавший элементность хлора, не смог решить проблемы получения всеразрушающего элемента. В ходе этих опытов он отравился и тяжело заболел. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар потеряли здоровье, так и не добившись сколько-нибудь обнадеживающих результатов.

Более удачливыми оказались А. Лавуазье, М. Фарадей, Э. Фреми. Их фтор «пощадил», но и они не добились успеха.

В 1834 г. Фарадею показалось, что ему, наконец, удалось получить неуловимый газ. Но вскоре он вынужден был признать: «Я не смог получить фтор. Мои предположения, подвергаясь строгому анализу, отпадали одно за другим...» В течение 50 (!) лет этот гигант науки пытался решить проблему получения фтора, но так и не смог одолеть ее...

Неудачи преследовали ученых, однако уверенность в существовании и возможности выделения фтора крепла с каждым новым опытом. Она основывалась на многочисленных аналогиях в поведении и свойствах соединений фтора с соединениями уже известных галогенов — хлора, брома и иода.

Были на этом пути и удачи. Фреми, пытаясь с помощью электролиза извлечь фтор из фторидов, нашел способ получения безводного фтористого водорода. Каждый опыт, даже неудачный, пополнял копилку знаний об удивительном элементе и приближал день его открытия. И этот день настал.

26 июня 1886 г. французский химик Анри Муассан подверг электролизу безводный фтористый водород. При температуре —23° С он получил на аноде новое, чрезвычайно реакционноспособное газообразное вещество. Муассану удалось собрать несколько пузырьков газа. Это был фтор!

О своем открытии Муассан сообщил Парижской академии. Моментально была создана комиссия, которая через несколько дней должна была прибыть в лабораторию Муассана, чтобы увидеть все своими глазами.



Анри Муассан (1852—1907) — выдающийся французский химик. О существовании фтора догадывались многие крупные химики XVIII—XIX столетий, но получить этот агрессивный элемент не удалось никому. Лишь в 1886 г. после многочисленных безуспешных попыток Муассан выделил фтор в свободном состоянии в виде газа светло-желтого цвета

Муассан тщательно подготовился к проведению повторного эксперимента. Он подверг исходный фтористый водород дополнительной очистке, и... высокопоставленная комиссия не увидела фтора. Опыт не воспроизводился, электролиза с выделением фтора не наблюдалось! Скандал?!

Но Муассану удалось найти причину. Оказалось, что лишь небольшие количества фтористого калия, содержащегося во фтористом водороде, делают его проводником электричества. Применение в первом опыте фтористого водорода без дополнительной очистки обеспечило успех: были примеси — шел электролиз. Тщательная подготовка второго опыта стала причиной неудачи.

И все-таки удача определенно сопутствовала Муассану. Вскоре ему удалось найти недорогой и надежный материал для аппаратов, в которых получается фтор. Эта проблема была не менее сложной, чем получение неподатливого элемента. Фтористый водород и фтор разрушали любую аппаратуру. Еще Дэви испытывал сосуды из кристаллической серы, угля, серебра и платины, но все эти материалы разрушались в процессе электролиза соединений фтора.

Первые граммы фтора Муассан получил в платиновом электролизере с электродами из иридиево-платинового сплава. Несмотря на низкую температуру, при которой

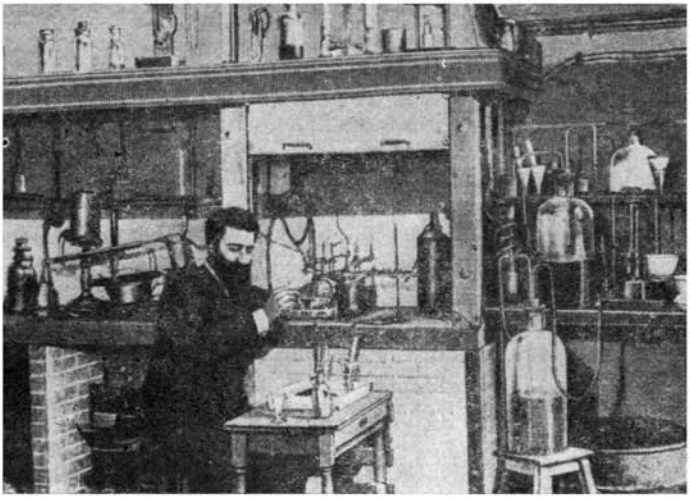
проводился опыт, каждый грамм фтора «уничтожал» 5—6 г платины.

Платиновый сосуд Муассан заменил медным. Конечно, и медь подвержена действию фтора, но как алюминий защищается от воздуха окисной пленкой, так и медь «укрывалась» от фтора за пленкой непреодолимого для него фторида меди.

Электролиз до сих пор остается практически единственным методом получения фтора. С 1919 г. в качестве электролита используются расплавы бифторидов. Материалы современных электролизеров и электродов — это медь, никель, сталь, графит. Все это во много раз удешевило производство элемента № 9 и дало возможность получать его в промышленных масштабах. Однако принцип получения фтора остался тем же, что предлагали Дэви и Фарадей и впервые осуществил Муассан.

Фтор и многие его соединения представляют не только большой теоретический интерес, но и находят широкое практическое применение. Соединений фтора очень много, использование их настолько многосторонне и обширно, что для рассказа обо всем интересном, что связано с этим элементом, не хватило бы и 100 страниц. Поэтому в нашем

Муассан в своей лаборатории в Париже



рассказе вы встретите только самые интересные фтористые соединения, прочно вошедшие в нашу промышленность, в нашу жизнь, в наш быт и даже в наше искусство — соединения, без которых (это можно сказать без преувеличения) немыслим прогресс.

Гидрид фтора и... вода

Что общего может быть у всеразрушающего фтора и «мирной» привычной воды? Казалось бы — ничего. Но поостережемся поспешных выводов. Ведь воду можно рассматривать как гидрид кислорода, а плавиковая кислота HF — не что иное, как гидрид фтора. Итак, мы имеем дело с ближайшими химическими «родственниками» — гидридами двух сильных окислителей.

Известны гидриды всех галогенов. Их свойства изменяются закономерно, однако фтористый водород во многом ближе к воде, нежели к другим галоидоводородам. Сравните диэлектрические постоянные: для HF и H_2O они очень близки (83,5 и 80), в то время как для гидридов брома, иода и хлора эта характеристика значительно ниже (всего 2,9—4,6). Температура кипения HF +19° С, тогда как HI, HBr и HCl переходят в газообразное состояние уже при минусовых температурах.

Одно из природных соединений фтора — минерал криолит — называют нетающим льдом. Действительно, огромные кристаллы криолита очень похожи на ледяные глыбы.

В одном из рассказов писателя-фантаста И. А. Ефремова описана встреча в космосе с обитателями планеты, на которой во всех жизненно важных окислительных процессах участвует фтор, а не кислород. Если такая планета существует, то можно не сомневаться, что ее обитатели утоляют жажду... фтористым водородом.

На Земле фтористый водород служит другим целям. Нюрнбергский художник Швангард еще в 1670 г. смешивал плавиковый шпат с серной кислотой и этой смесью наносил рисунки на стекло. Швангард не знал, что компоненты его смеси реагируют между собой, а «рисует» продукт реакции. Это не помешало внедрению открытия Швангарда. Пользуются им и в наши дни. На стеклянный сосуд наносится тонкий слой парафина. Художник рисует по этому слою, а затем опускает сосуд в раствор плавиковой кислоты. В тех местах, где неуязвимая для

фтористого водорода парафиновая «броня» снята, кислота разъедает стекло, и рисунок навсегда запечатлевается на нем. Это старейшее применение фтористого водорода, но отнюдь не единственное.

Достаточно сказать, что менее чем через 20 лет после создания первых промышленных установок для получения фтористого водорода его годовое производство в США достигло 125 тыс. т.

Стекольная, пищевая, нефтяная, атомная, металлургическая, химическая, авиационная, бумажная — вот далеко не полный перечень тех отраслей промышленности, где фтористый водород находит самое широкое применение.

Фтористый водород способен изменять скорость многих реакций и используется в качестве катализатора самых разнообразных химических превращений.

Одно из основных тенденций современной химии — проведение реакций в неводных средах. Наиболее интересным и уже широко применяющимся неводным растворителем стал фтористый водород.

Фтористый водород — очень агрессивный и опасный реагент, но он незаменим во многих отраслях современной индустрии. Поэтому приемы обращения с ним настолько усовершенствованы, что для грамотного химика наших дней фтористый водород стал почти так же безопасен, как для обитателей неведомой фторной планеты.

Фтор и металлургия

Алюминий — наиболее распространенный металл земной коры, запасы его огромны, однако производство алюминия начало развиваться лишь в конце прошлого века. Кислородные соединения алюминия очень прочны, и восстановление их углем не дает чистого металла. А для получения алюминия методом электролиза требуются его галоидные соединения и прежде всего криолит, содержащий и алюминий и фтор. Но криолита в природе мало, кроме того, в нем низко содержание «крылатого металла» — всего 13%. Это почти в три раза меньше, чем в бокситах. Переработка бокситов затруднена, но, к счастью, они способны растворяться в криолите. При этом получается низкоплавкий и богатый алюминием расплав. Его электролиз — единственный промышленный способ получения

алюминия. Нехватка природного криолита компенсируется искусственным, который в огромных количествах получают при помощи фтористого водорода.

Таким образом, наши достижения в развитии алюминиевой промышленности и в самолетостроении в значительной степени — следствие успехов химии фтора и его соединений.

Несколько слов о фторорганике

В 30-х годах нашего века были синтезированы первые соединения фтора с углеродом. В природе подобные вещества встречаются исключительно редко, и никаких особых достоинств за ними не замечалось.

Однако развитие многих отраслей современной техники и их потребности в новых материалах привели к тому, что в наши дни существуют уже тысячи органических соединений, в состав которых входит фтор. Достаточно вспомнить о фреонах — важнейших материалах холодильной техники, о фторопласте-4, который по праву называют пластмассовой платиной.

Этим материалам посвящены отдельные заметки в конце раздела. А пока мы перейдем к следующей главе, которая называется...

Фтор и жизнь

Казалось бы, такое словосочетание не совсем правомерно. «Характер» у элемента № 9 весьма агрессивный; его история напоминает детективный роман, где что ни страница, то отравление или убийство. К тому же и сам фтор, и многие его соединения использовались для производства оружия массового уничтожения: во второй мировой войне трифторид хлора немцы применяли как зажигательное средство; несколько фторсодержащих соединений рассматривались в США, Англии и Германии как секретные отравляющие вещества и производились в полузаводских масштабах. Не секрет, что без фтора вряд ли удалось бы получить атомное оружие.

Работа с фтором опасна: малейшая неосторожность — и у человека разрушаются зубы, обезображиваются ногти, повышается хрупкость костей, кровеносные сосуды теряют эластичность и становятся ломкими. В результате — тяжелая болезнь или смерть.

И все-таки заголовок «Фтор и жизнь» оправдан. Впервые это доказал... слон. Да, да — слон. Обычный, правда ископаемый, слон, найденный в окрестностях Рима. В его зубах случайно был обнаружен фтор. Это открытие побудило ученых провести систематическое изучение химического состава зубов человека и животных. Было установлено, что в состав зубов входит до 0,02% фтора, который поступает в организм с питьевой водой. Обычно в тонне воды содержится до 0,2 мг фтора. Нехватка фтора приводит к гниению зубов — кариесу.

Искусственное добавление фтора к воде в тех местах, где обнаруживается его недостаток, приводит к устранению новых случаев заболевания и уменьшению кариеса у больных людей. Тут же оговоримся — большой избыток фтора в воде вызывает острое заболевание — флюороз (пятнистая эмаль). Извечная дилемма медицины: большие дозы — яд, малые — лекарство.

Во многих местах построены установки для искусственного фторирования воды.

Особенно эффективен этот способ профилактики кариеса у детей. Поэтому в некоторых странах соединения фтора (в исключительно малых дозах) добавляют в... молоко.

Существует предположение о том, что фтор необходим для развития живой клетки и что он входит вместе с фосфором в состав животных и растительных тканей.

Фтор находит широкое применение при синтезе различных медицинских препаратов. Фторорганические соединения успешно применяются для лечения болезней щитовидной железы, особенно базедовой болезни, хронических форм диабета, бронхиальных и ревматических заболеваний, глаукомы и рака. Они также пригодны для профилактики и лечения малярии и служат хорошим средством против стрептококковых и стафиллококковых инфекций. Некоторые фторорганические препараты — надежные обезболивающие средства.

Фтор и жизнь — именно этот раздел химии фтора достоин наибольшего развития, и будущее — за ним. Фтор и смерть? Можно и нужно работать и в этой области, но для того, чтобы получать не смертоносные отравляющие вещества, а различные препараты для борьбы с грызунами и другими сельскохозяйственными вредителями. Такое применение находят, например, монофторуксусная кислота и фторацетат натрия.

И лед, и пламень

Как приятно бывает в жаркий летний день достать из холодильника бутылку ледяной минеральной воды...

В большинстве холодильников — и промышленных, и домашних — хладоагентом, веществом, создающим холод, работает фторорганическая жидкость — фреон.

Фреоны получаются при замене атомов водорода в молекулах простейших органических соединений на фтор или фтор и хлор.

Таблица 2

Номер фреона	Формула	Точка плавления, °С	Точка кипения, °С
11	$CFCl_3$	—111	23,7
12	CF_2Cl_2	—155	—29,8
13	CF_3Cl	—180	—31,5
14	CF_4	—188	—128
22	CHF_2Cl	—160	—40,8
113	$C_2F_3Cl_3$	—35	47,5

Простейший углеводород — метан CH_4. Если все атомы водорода в метане заменить на фтор, то образуется тетрафторметан CF_4 (фреон-14), а если фтором замещается только два атома водорода, а два другие — хлором, то получится дифтордихлорметан CF_2Cl_2 (фреон-12). В табл. 2 приведены важнейшие характеристики нескольких подобных соединений.

В домашних холодильниках обычно работает фреон-12. Это бесцветный, нерастворимый в воде и негорючий газ с запахом, похожим на запах эфира. Фреоны 11 и 12 работают также в установках для кондиционирования воздуха. В «шкале вредности», составленной для всех применяемых хладоагентов, фреоны занимают последние места. Они даже безвреднее «сухого льда» — твердой двуокиси углерода.

Фреоны исключительно устойчивы, химически инертны. Здесь, как и в случае фторопластов, мы сталкиваемся с тем же удивительным явлением: с помощью наиболее активного элемента — фтора — удается получить химически очень пассивные вещества. Особенно устойчи-

вы они к действию окислителей, и это не удивительно — ведь их атомы углерода находятся в высшей степени окисления. Поэтому фторуглероды (и, в частности, фреоны) не горят даже в атмосфере чистого кислорода. При сильном нагревании происходит деструкция — распад молекул, но не окисление их. Эти свойства позволяют применять фреоны еще в ряде случаев: их используют как пламегасители, инертные растворители, промежуточные продукты для получения пластмасс и смазочных материалов.

Сейчас известны тысячи фторорганических соединений различных типов. Многие из них применяются в важнейших отраслях современной техники.

Во фреонах фтор работает на «индустрию холода», но с его помощью можно получать и очень высокие температуры. Сравните это цифры: температура кислородо-водородного пламени 2800° С, кислородо-ацетиленового 3500° С, при горении водорода во фторе развивается температура 3700° С. Эта реакция уже нашла практическое применение во фтористо-водородных горелках для резания металла. Кроме того, известны горелки, работающие на фторхлоридах (соединения фтора с хлором), а также на смеси трехфтористого азота и водорода. Последняя смесь особенно удобна, так как трехфтористый азот не вызывает коррозии аппаратуры. Естественно, во всех этих реакциях фтор и его соединения играют роль окислителя. Можно использовать их и в качестве окислителя в жидкостных реактивных двигателях. В пользу реакции с участием фтора и его соединений говорит многое. Развивается более высокая температура — значит, и давление в камере сгорания будет больше, возрастет тяга реактивного двигателя. Твердых продуктов горения в результате таких реакций не образуется — значит, опасность забивки сопел и разрыва двигателя в этом случае также не грозит.

Но у фтора, как составной части ракетного топлива, есть ряд крупных недостатков. Он очень токсичен, коррозионно-активен и имеет очень низкую температуру кипения. Сохранить его в виде жидкости труднее, чем другие газы. Поэтому более приемлемы здесь соединения фтора с кислородом и галогенами.

Некоторые из этих соединений по своим окислительным свойствам не уступают жидкому фтору, но имеют

Таблица 3

Название соединения	Формула	Точка плавления, °С	Точка кипения, °С	Агрегатное состояние
Монофторид хлора	ClF	—155,6	—100,1	Газ
Трифторид хлора	ClF_3	—76,3	11,75	»
Монофторид брома	BrF	—33	20	Жидкость
Трифторид брома	BrF_3	8,8	127,6	»
Пентафторид брома	BrF_5	—61,3	40,5	»
Пентафторид иода	IF_5	9,43	100,5	»
Гептафторид иода	IF_7	Возг.	4,5	Газ
Окись фтора (дифторид кислорода)	OF_2	—223,8	—144,8	»
Трифторид азота	NF_3	—208,5	—129,1	»
Перхлорилфторид	$FClO_3$	—146	—46,8	»
Фтор	F_2	—227,6	—188,1	»

огромное преимущество: в обычных условиях это или жидкости, или же легко сжижаемые газы. Сравните их свойства, проанализировав данные табл. 3.

Среди фторгалоидных соединений наиболее удобны для использования в ракетном топливе трифторид хлора и пентафторид брома. Известно, например, что еще в 1956 г. в США трехфтористый хлор рассматривался как возможный окислитель реактивного горючего. Высокая химическая активность затрудняет применение подобных веществ. Однако эти затруднения не абсолютны и преодолимы.

Дальнейшее развитие химии коррозионных процессов, получение более коррозионноустойчивых материалов, успехи в синтезе новых окислителей на основе фтора, вероятно, позволят осуществить многие замыслы ракетостроителей, связанные с использованием элемента № 9 и его соединений. Но мы не будем заниматься предсказаниями. Современная техника развивается стремительно. Быть может, через несколько лет появятся какие-то принципиально новые типы двигателей, а ЖРД отойдут в область истории... В любом случае бесспорно, что фтор еще не сказал своего последнего слова в освоении космического пространства.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ. Среднее содержание фтора в почвах равнин 0,02%.

В каждом литре морской воды 0,3 мг фтора. В раковинах устриц его в 20 раз больше.

В коралловых рифах заключены миллионы тонн фторидов.

Среднее содержание фтора в живых организмах в 200 раз меньше, чем в земной коре.

КАК ВЫГЛЯДИТ ФТОР? В обычных условиях фтор — бледно-желтый газ, при температуре −188° С — жидкость канареечно-желтого цвета, при −228° С фтор замерзает и превращается в светло-желтые кристаллы. Если температуру понизить до −252° С, эти кристаллы обесцветятся.

КАК ПАХНЕТ ФТОР? Запахи хлора, брома и иода, как известно, трудно отнести к разряду приятных. В этом отношении фтор мало отличается от своих собратьев — галогенов. Его запах — резкий и раздражающий — напоминает одновременно запахи хлора и озона. Одной миллионной доли фтора в воздухе достаточно, чтобы человеческий нос уловил его присутствие.

В ДОЛИНЕ ТЫСЯЧИ ДЫМОВ. Газы вулканического происхождения иногда содержат фтористый водород. Наиболее известный природный источник таких газов — фумаролы Долины Тысячи Дымов (Аляска). Ежегодно с вулканическим дымом в атмосферу уносится около 200 тыс. т фтористого водорода.

СВИДЕТЕЛЬСТВУЕТ ДЭВИ. «Я предпринял эксперимент по электролизу чистой фтористоводородной кислоты с большим интересом, так как он давал наиболее вероятную возможность убедиться в действительной природе фтора. Но при осуществлении процесса встретились значительные трудности. Жидкая фтористоводородная кислота немедленно разрушала стекло и все животные и растительные вещества. Она действует на все тела, содержащие окиси металлов. Я не знаю ни одного вещества, которое бы не растворялось в ней, за исключением некоторых металлов, древесного угля, фосфора, серы и некоторых соединений хлора».

ФТОР И АТОМНАЯ ЭНЕРГИЯ. Роль фтора и его соединений в производстве ядерного горючего исключительна. Можно смело утверждать, что не будь фтора, в мире до сих пор не было бы ни одной атомной электростанции, а общее число исследовательских реакторов нетрудно было бы сосчитать на пальцах.

Общеизвестно, что ядерным горючим может служить не всякий уран, а лишь некоторые его изотопы, в первую очередь ^{235}U.

Нелегко разделять изотопы, отличающиеся один от другого только числом нейтронов в ядре, причем чем тяжелее элемент, тем меньше ощущается разница в весе. Разделение изотопов урана осложняется еще и тем, что почти все современные методы разделения рассчитаны на газообразные вещества или летучие жидкости.

Уран кипит при температуре около 3500° С. Из каких материалов пришлось бы изготовить колонны, центрифуги, диафрагмы для разделения изотопов, если бы пришлось работать с парами урана?! Исключительно летучее соединение урана — его гексафторид UF_6. Он закипает при 56,2° С. Поэтому разделяют не металлический уран, а гексафториды урана-235 и урана-238. По химическим свойствам эти вещества, естественно, не отличаются друг от друга. Процесс разделения их идет на стремительно вращающихся центрифугах.

Разогнанные центробежной силой молекулы гексафторида урана проходят через мелкопористые перегородки: «легкие» молекулы, содержащие ^{235}U, проходят сквозь них чуть быстрее «тяжелых».

После разделения гексафторид урана превращают в тетрафторид UF_4, а затем и в металлический уран.

Гексафторид урана получают в результате реакции взаимодействия урана с элементным фтором, но эта реакция трудно управляема. Более удобно обрабатывать уран соединениями фтора с другими галогенами, например ClF_3, BrF и BrF_6. Получение тетрафторида урана UF_4 связано с использованием фтористого водорода. Известно, что в середине 60-х годов в США на производство урана затрачивалось почти 10% всего фтористого водорода — порядка 20 тыс. т.

Процессы производства таких важных для ядерной техники материалов, как торий, бериллий и цирконий, также включают в себя фазы получения фтористых соединений этих элементов.

ПЛАСТМАССОВАЯ ПЛАТИНА. Лев, пожирающий царя. Этот символ означал у алхимиков процесс растворения золота в царской водке — смеси азотной и соляной кислот. Все драгоценные металлы химически очень устойчивы. Золото не растворяется ни в кислотах (кроме селеновой и селенистой), ни в щелочах. И только царская водка «пожирает» и золото, и даже платину.

В конце 30-х годов в арсенале химиков появилось вещество, против которого бессилен даже «лев». Не по зубам царской водке оказалась пластмасса — фторопласт-4, известная также под названием тефлон. Молекулы тефлона отличаются от полиэтилено-

вых тем, что все атомы водорода, окружающие главную цепь (...—С—С—С—...), заменены фтором.

Фторопласт-4 получают полимеризацией тетрафторэтилена — бесцветного неядовитого газа.

Полимеризация тетрафторэтилена была открыта случайно. В 1938 г. в одной из зарубежных лабораторий внезапно прекратилась подача этого газа из баллона. Когда баллон вскрыли, выяснилось, что он заполнен неизвестным белым порошком, оказавшимся политетрафторэтиленом. Исследование нового полимера показало его удивительную химическую стойкость и высокие электроизоляционные свойства. Сейчас из этого полимера прессуют многие важнейшие детали самолетов, машин, станков.

Широко используются и другие полимеры, в состав которых входит фтор. Это политрифторхлорэтилен (фторопласт-3), поливинилфторид, поливинилиденфторид. Если вначале полимеры, содержащие фтор, были лишь заменителями других пластмасс и цветных металлов, то сейчас они сами стали незаменимыми материалами.

Самые ценные свойства фторсодержащих пластмасс — их химическая и термическая устойчивость, небольшой удельный вес, низкая влагопроницаемость, отличные электроизоляционные характеристики, отсутствие хрупкости даже при очень низких температурах. Эти свойства обусловили широкое применение фторопластов в химической, авиационной, электротехнической, атомной, холодильной, пищевой и фармацевтической промышленности, а также в медицине.

Очень перспективными материалами считаются и фторсодержащие каучуки. В разных странах уже создано несколько типов каучукоподобных материалов, в молекулы которых входит фтор. Правда, ни один из них по совокупности свойств не возвышается над остальными каучуками в такой же мере, как фторопласт-4 над обычными пластмассами, но ценных качеств у них немало. В частности, они не разрушаются дымящейся азотной кислотой и не теряют эластичности в большом интервале температур.

ЕЩЕ О ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ. Сотрудники Института физической химии АН СССР разработали и внедрили новый способ получения вольфрама. Восстанавливая водородом вольфрам из дифторида WF_2, они получили металл, который по качеству превосходит вольфрам, полученный методами порошковой металлургии.

Беседа с Н. Бартлеттом

На XII Менделеевском съезде (Баку, 1981 г.) корреспонденты «Химии и жизни» В. Черникова и В. Полищук взяли интервью у профессора Н. Бартлетта, который первым среди химиков-экспериментаторов получил истинные химические соединения благородных газов. Сначала ксенон, а затем криптон и радон вступили в реакцию с сильными окислителями — шестифтористой платиной и элементным фтором. Сейчас в разных странах и лабораториях получены сотни соединений благородных газов. Но первой стадией получения этих соединений было и остается взаимодействие благородных газов с фтором и некоторыми фторидами.

Подробнее о конкретных соединениях благородных газов рассказано в разделах «Криптон», «Ксенон» и «Радон». Здесь же — беседа с первооткрывателем этих своеобразных соединений. Рассказывает Н. Бартлетт:

Ксенон не может реагировать даже с самым активным элементом — фтором. Об этом было громогласно заявлено как раз тогда, когда я родился — в 1932 году. Работа была опубликована авторитетными экспериментаторами и убедила всех, в том числе, видимо, и теоретиков, которые предсказывали, что реакция идти может. Я имею в виду Лайнуса Полинга, вскользь упомянувшего о фторидах ксенона и криптона двумя годами ранее, а также немецкого физико-химика Антропоффа, написавшего статью о соединениях ксенона еще в 1924 году. (Журнал «Химия и жизнь», 1982, № 2, напечатал эту статью повторно вместе с публикуемой здесь беседой.)

Поэтому сороковые и пятидесятые годы прошли впустую: возобладал скепсис, старым прогнозам не верили.

Для меня все началось в ноябре 1956 года. Я заинтересовался шестифтористой платиной, решил ее полностью очистить от примеси бромидов. Как это сделать? Естественно — фтором. Бром и любые бромиды превратятся в летучий, светло-желтый трифторид брома...

Взял я кварцевую трубку, поместил туда гексафторид платины, нагрел бунзеновской горелкой и пустил фтор. Странная наблюдалась вещь: пошли красные пары. Неужели брома в образце так много? Нагреваю посильнее — паров становится больше. Прибавляю ток фтора — а их еще больше.

И тут я заметил, что это вовсе не бром: красное вещество оседает на холодном конце трубки в виде кристаллов. А бром-то — жидкость.

Кристаллы я собрал, но заняться ими как следует тогда не смог — шли последние дни работы над диссертацией. Моей темой были фториды серы, а вовсе не платины. Я только успел убедиться, что при сильном нагревании красное вещество не только возгоняется, но и разлагается. А если бросить его в воду — реагирует со взрывом.

Уточняем, где это происходило. Дело было еще в Даремском университете, в Англии, на родине нашего собеседника. Вот почему американский профессор так отчетливо, так понятно говорит по-английски: он же родом из Ньюкасла, исконно британского города.

После защиты, в 1958 году я перебрался в Канаду, в университет Британской Колумбии. И тут мне повезло: первый же мой аспирант, как выяснилось, владел методом анализа, позволявшим установить состав красных кристаллов. Это вещество — очень трудное для исследования. Но аспирант умел сжигать образцы в бомбе с натрием. Мы с ним установили, что никакого брома в веществе нет. Есть платина, фтор и... кислород. Формула — O_2PtF_6. Откуда взялся кислород? Может быть, проникла влага и получились оксифториды платины? Нет, воды во фторе не бывает — он же с ней реагирует. Так откуда кислород? Из воздуха? Тогда, выходит, попала в мои руки соль, в которой молекула шестифтористой платины соединена с молекулой кислорода.

Каким образом? Кислород ее окислил? Это абсолютно невозможно. Она его окислила? Тогда должен в составе соли быть парамагнитный катион O_2^+.

Мы его действительно там обнаружили. Сделали и рентгеноструктурный анализ — монокристалл, к сожалению, вырастить не удалось, но и анализ порошка нашу гипотезу подтвердил: формулу надо писать $O_2^+[PtF_6]^-$.

С этим я выступил на университетском семинаре. Сообщил, что шестифтористая платина, судя по моим данным, должна обладать колоссальным сродством к электрону — около 56 килокалорий на моль — и окислять молекулярный кислород.

А коллеги хором сказали: не может быть. Ищите ошибку. Они никак не хотели верить, что фторид платины — окислитель такой силы.

Потом-то я узнал, что группа Вайнстока, работавшая с шестифтористой платиной в Аргоннской лаборатории в США, начиная с 1957 года постоянно получала это красное вещество, и в немалых количествах. Но строением его долгое время никто не интересовался, были уверены, что это продукт гидролиза.

И в самом деле. Не надо быть химиком, чтобы знать, что кислород — окислитель. Бывают вещества, которые нельзя хранить на воздухе — они неустойчивы к кислороду. Но, как правило, это сильные восстановители. А кому в голову придет беречь от кислорода окислитель? И если он «испортился» — ясное дело, проникла влага (гексафторид платины к ней, в самом деле, неравнодушен). И возиться тут не с чем.

Таковы, очевидно, были соображения тех, кто возиться не стал. Бартлетт, между тем, от своего не отступился.

Чтобы убедить коллег в своей правоте, я решил с помощью шестифтористой платины сделать какое-нибудь еще более эффектное окисление. Подумал об азоте или инертных газах. Однако припомнил потенциал ионизации гелия — двадцать четыре электрон-вольта, у азота еще больше, и решил: не пойдет. О том, что потенциалы снижаются, если двигаться вниз по периодической таблице, я тогда не вспомнил.

Через несколько дней, готовясь к лекции, я листал учебник — и мне попалась на глаза известная диаграмма, похожая на пилу: зависимость потенциала ионизации от порядкового номера элемента. Каждый инертный газ — это пик на диаграмме, но чем больше атомная масса, тем пик ниже. У аргона, кажется, около семнадцати электрон-вольт, у криптона — четырнадцать, у ксенона — двенадцать и одна десятая. А у кислорода — двенадцать и две!

Он хватает блокнот, в котором мы делаем записи, и быстро рисует фломастером диаграмму. Спрашиваем его: «Периодическая система, стало быть, помогла?»

Абсолютно верно. Закон Менделеева!

Однако в тот момент углубляться в эту идею я не мог — опаздывал на лекцию. Поэтому учебник пришлось захлопнуть. Но немедленно после лекции я начал расспрашивать, где можно достать немного ксенона. Меня направили к спектроскопистам — они, мол, часто применяют

благородные газы для разбавления своих образцов. Но спектроскописты сказали: криптона у нас сколько угодно, а вот ксенона нет. Когда я объяснил им свою проблему, они посоветовали — берите криптон, ведь потенциал ионизации у него ненамного больше. С их, физической, точки зрения — ненамного. А ведь это у ксенона потенциал меньше, чем у кислорода. У ксенона, а вовсе не у криптона. В конце концов я раздобыл ксенон.

Название газа Бартлетт произносит протяжно: «зи-инон». Видно, что это слово он повторяет с удовольствием. Спрашиваем, кто помогал ему в знаменитых экспериментах, а Бартлетт отвечает — никто.

Он делал их сам. Он вообще предпочитает все делать своими руками.

У меня были два студента из Индии, совсем новички, работать с фторидами они еще не умели. Да если бы и умели — я бы все равно провел опыты сам. Такие вещи лучше делать самому. Это доставляет огромное удовлетворение.

Итак, следовало смешать ксенон с шестифтористой платиной. У меня нашелся кварцевый сосуд, в котором можно было точно измерить объем газа, а потом привести его к стандартному объему. Я загрузил в него исходные вещества и стал ждать. Ждал целый день, и когда удостоверился, что газ до конца израсходовался, действительно вступил в реакцию, было уже поздно, около семи вечера. Хотелось оповестить весь мир, но тут я обнаружил, что в здании пусто. Все коллеги ушли, была пятница — начинался уик-энд. Абсолютно не перед кем похвастаться!

Еле дождался понедельника.

Он радуется своим воспоминаниям, и мы вместе с ним как бы переселяемся в 1961 год, в эту счастливую пятницу. И понимаем: сколько же терпения требовалось! Ждать битый день, пока этот медлительный газ израсходуется, потом терпеть еще два дня, чтобы поделиться радостью с коллегами. . .

Реакция получилась — но это, как всегда, оказалось только началом. Образовалась смесь веществ очень не простая, в работе неудобная. Никак не удавалось получить из нее кристаллические продукты. Это, кстати, и до сих пор не удалось — те же вещества пришлось потом готовить обходными путями. Без кристаллов же нельзя было сделать рентгеноструктурный анализ, а без него

доказать, что в веществе содержится катион ксенона, было довольно трудно. Кроме того, реакция идет не очень-то однозначно. Если взять избыток ксенона, получается, в основном, желтое вещество с формулой ксенон — платина фтор шесть. Но если в избытке шестифтористая платина, то образуется другое вещество, красное: ксенон фтор — платина фтор шесть, и пятифтористая платина, продукт восстановления шестифтористой.

Он снова рисует фломастером в нашем блокноте. С разгона наш собеседник изобразил и схему, по которой позднее получили еще одно соединение — $XeF^+Pt_2F_{11}^-$. Спрашиваем, а когда же получили фториды ксенона?

Разумеется, как только удалась реакция с шестифтористой платиной и стало ясно, что ключ — в потенциалах ионизации, мы немедленно повторили давний опыт. Смешали ксенон с фтором. Только не стали греть в стальной бомбе или пропускать электрический разряд, как это делали неудачливые предшественники тридцатью годами ранее, а просто погрели смесь в стеклянном приборе. Реакция пошла!

Правда, чистые фториды в тот раз выделить не удалось — снова образовалась смесь. Но, к счастью, вскоре в Аргоннской лаборатории установили, что при нагревании синтезированных нами гексафторплатинатов образуется чистейший четырехфтористый ксенон. Он летуч и отделяется очень легко. А к концу 1962 года там же получили в индивидуальном виде и дифторид, и гексафторид ксенона.

Это они успели, пока я пытался изготовить соединения криптона — надеялся, что с их помощью фториды ксенона удастся сделать чище.

Бартлетт рисует схему получения четырехфтористого ксенона, а мы спрашиваем, обзавелся ли он тогда, наконец, единомышленниками.

О, да! После того, как возможность окислить ксенон была доказана, коллеги сомневаться перестали, и все как один обратились в мою веру. Тем не менее, справиться с криптоном удалось не сразу. Я понимал, что шестифтористой платины здесь уже недостаточно и надеялся на гексафториды свинца или родия. Последний как раз синтезировался к тому времени в США. Но с криптоном не справился и родий — фтор шесть.

Соединения криптона мы все же получили, потому что были уверены в успехе. Потенциал ионизации у него действительно не такой уж большой. А вот с аргоном бьемся до сих пор. Я не думаю, что можно синтезировать соединения самых легких благородных газов, гелия и неона. Но аргон, это уже установлено, может образовать катион, в котором энергия связи Ar—F весьма солидная — 63 килокалории на моль. Проблема состоит лишь в том, чтобы подобрать анион, способный существовать в паре с таким сильным окислителем. Возможно, здесь подошел бы анион шестифтористого золота. Анион этот известен, но само шестифтористое золото — нет.

Я думаю, с помощью электролиза солей этого аниона мы такое золото все-таки получим. И тогда не исключено, что в наши руки попадет материя, способная окислить даже аргон.

Бартлетт охотно и подробно рассказывает, что и с чем он собирается смешать, дабы приготовить этот невиданный окислитель — он не из тех, кто помалкивает о своих планах. А мы не упускаем возможности тоже кое-что ему порассказать и сообщаем историю, которую услышали от академика И. В. Петрянова. Перед войной в Москве у профессора Казарновского работала Берта Григорьевна Зискинд, которая очень интересовалась благородными газами. Так вот, она не поддалась всеобщему скепсису и реакцию ксенона с фтором все же проделала. Успела получить какие-то соединения, но публикации так и не подготовила, все проверяла и проверяла себя. . . Бартлетт почти не удивляется услышанному.

Верю, и охотно. Все дело в предрассудках. Теперь-то мы знаем, что достаточно поместить смесь ксенона и фтора в кварцевую ампулу и выставить ее на солнце, чтобы на стенке появились кристаллы дифторида ксенона. У нас в Пасадене для этого хватает минуты, а где-нибудь поближе к экватору довольно и секунд. Дифторид ксенона оказался чрезвычайно доступным соединением. Так что человек, свободный от предрассудков, мог получить его и сорок, и пятьдесят лет назад — просто жизнь распорядилась иначе.

Вот и вся история того, что успело уже стать классикой химии.

НЕОН



Неон был открыт Рамзаем в 1898 г. В истории элементов этой подгруппы последнее десятилетие прошлого века — это время, чрезвычайно насыщенное открытиями. Среди их авторов много известных ученых, причем не только химиков. Но два имени должны быть названы в первую очередь — имена английских естествоиспытателей Рэлея и Рамзая.

«Не кажется ли вам, что есть место для газообразных элементов в конце первой колонны периодической системы, т. е. между галогенами и щелочными металлами?» Это слова из письма Рамзая Рэлею. Письмо было написано, когда из всех инертных газов науке были известны лишь гелий и аргон. Место гелия обозначилось в конце первого периода. Аргон заключил третий. А второй?

В 1897 г. Рамзай выступил в Торонто с докладом под названием «Неоткрытый газ». Пользуясь «методом нашего учителя Менделеева», как выразился ученый, он предсказал существование простого газа с плотностью по водороду 10, атомным весом 20 и иными, промежуточными между Не и Ar константами. Двумя годами раньше, правда не столь детально, существование газообразного элемента с атомным весом 20 предсказал, также исходя из закона Менделеева, французский химик Лекок де Буабодран. Но где искать этот дважды предсказанный элемент?

Вначале Рамзай и его сотрудники занялись минералами, природными водами, даже метеоритами. Результаты анализов неизменно оказывались отрицательными. Между тем — теперь мы это знаем — новый газ в них был. Но методами, существовавшими в конце прошлого века, эти «микроследы» не улавливались.

Исследователи обратились к воздуху. Воздух сжижали, а затем начинали медленно испарять, собирая и исследуя различные фракции. Одним из методов поиска был спектральный анализ: газ помещали в разрядную трубку, подключали ток и по линиям спектра определяли «кто есть кто».



Уильям Рамзай (1852—1916) — английский химик и физик, прославившийся своими работами по недеятельным газам. Самостоятельно или в соавторстве с другими исследователями он открыл неон, аргон и другие газы, которые до последнего времени называли (да и сейчас еще называют) инертными

Когда в разрядную трубку поместили первую, самую легкую и низкокипящую фракцию воздуха, то в спектре наряду с известными линиями азота, гелия и аргона были обнаружены новые линии, из них особенно яркими были красные и оранжевые. Они придавали свету в трубке огненную окраску.

В момент, когда Рамзай наблюдал спектр только что полученного газа, в лабораторию вошел его двенадцатилетний сын, успевший стать «болельщиком» отцовых работ. Увидев необычное свечение, он воскликнул: «new one!» Так возникло название газа «неон», что по-древнегречески значит «новый».

Между аргоном и гелием

У атома неона замкнутая электронная оболочка: на двух энергетических уровнях находятся соответственно 2 и 8 электронов. Химическая инертность неона исключительна. В этом с ним может конкурировать только гелий. Пока не получено ни одного его валентного соединения. Даже так называемые клатратные соединения неона с водой, гидрохиноном и другими веществами* получить и сохранить очень трудно.

* Подобные соединения тяжелых благородных газов — радона, ксенона, криптона и даже аргона — широко известны.

В общем-то неон — легкий газ: он легче воздуха в 1,44 раза, легче аргона почти в 2 раза, но тяжелее гелия в 5 раз. По комплексу свойств он ближе к гелию, чем к аргону, и вместе с гелием составляет подгруппу легких инертных газов.

Неон сжижается при температуре — 245,98° С. А точка плавления неона отстоит от точки кипения всего на 2,6° С — рекордно малый диапазон, свидетельствующий о слабости сил межмолекулярного взаимодействия в неоне. Благодаря этому твердый неон получается без особого труда: достаточно недолго откачивать пары над жидким неоном, чтобы он отвердел.

Растворимость в воде и способность к адсорбции у неона малы; в 100 г воды при 20° С растворяется всего 1,75 $см^3$, или 1,56 мг, неона. Все же адсорбция неона на активированном угле при температуре жидкого воздуха уже достаточна, чтобы с ее помощью, многократно повторяя процесс, разделить смесь гелия и неона. При температуре жидкого водорода из смеси этих веществ выпадают кристаллы чистого неона, а газообразный гелий отгоняется. Технике это дало второй — конденсационный способ разделения гелия и неона.

Радиус атома неона — 1,62 Å — достаточно мал, чтобы этот газ мог в тысячи раз быстрее большинства газов диффундировать сквозь тонкие перегородки из кварцевого или боросиликатного стекла (если последние нагреты до 300—400° С, а по обе стороны имеется существенный перепад давления). Сквозь такие перегородки неон проникает примерно в 50 раз хуже, чем гелий, но в сотни тысяч раз лучше, чем аргон, азот и кислород. Именно поэтому диффузионный способ позволяет очищать неон от более тяжелых газов.

Известно, что тяжелые инертные газы оказывают на организм человека и животного наркотическое действие. Неону это свойство также присуще, но в очень малой степени, так как мала растворимость неона в жирах, крови, лимфе и других жидкостях организма.

Чтобы появились первые симптомы наркоза, необходимо вдыхать смесь неона с кислородом под давлением не меньше 25 атм.

Для неона характерны также высокая электрическая проводимость и яркое свечение при пропускании электрических разрядов.

Есть у неона черта, резко выделяющая его среди других благородных газов. Это — ярко-красный цвет излучения, причем интенсивность и оттенки свечения неона сильно зависят от напряжения тока, создающего электрический разряд, и примесей других газов.

Спектр неона богат, в нем выделено более 900 линий. Наиболее яркие линии составляют пучок в красной, оранжевой и желтой частях спектра на волнах от 6599 до 5400 Å. Эти лучи значительно меньше поглощаются и рассеиваются воздухом и взвешенными в нем частицами, чем лучи коротких волн — голубые, синие, фиолетовые. Оттого свет неоновых ламп виден лучше и дальше, чем свет иных источников, и словосочетание «неоновый свет реклам» стало избитым газетным штампом.

Как работает газосветная лампа и почему светится трубка с неоном? Под действием электрического поля разреженный неон превращается в смесь атомов, ионов и электронов. Положительные ионы — главным образом Ne^+ — движутся к аноду, а электроны — к катоду, что создает электрический ток. Сталкиваясь с атомами, быстро движущиеся электроны возбуждают их; отсюда и свечение газа — результат отдачи возбужденными атомами части своей энергии в виде фотонов света.

У нас и в космосе

Неон находят повсюду — «на Земле, в небесах и на море». Наибольшая концентрация его в атмосфере — 0,00182% по объему. А всего на нашей планете около $6{,}6 \cdot 10^{10}$ т неона.

У элемента № 10 три стабильных изотопа: ^{20}Ne, ^{21}Ne и ^{22}Ne. Повсеместно преобладает легкий ^{20}Ne. В воздушном неоне его 90,92%, на долю ^{21}Ne приходится 0,257%, а на долю ^{22}Ne — 8,82%.

Среднее содержание неона в земной коре мало́ — всего $7 \cdot 10^{-5}$ г/т. В изверженных породах, составляющих основную массу литосферы, около 3 млрд. т неона. Отсюда, по мере разрушения пород, неон улетучивается в атмосферу. В меньшей мере атмосферу снабжают неоном и природные воды.

Как видно из диаграмм, помещенных на странице 32, неон — самый малочисленный обитатель Земли из всех элементов своего периода. Это характерно для всех инерт-

ных газов, несмотря на то что элементам с четными номерами обычно присуща бóльшая распространенность. «Земная» диаграмма резко контрастирует с «космической»: в газовых туманностях и некоторых звездах неона в миллионы раз больше, чем на Земле.

Концентрация неона в мировой материи неравномерна, в целом же по распространенности во Вселенной он занимает пятое или шестое место среди всех элементов. Неон обильно представлен в горячих звездах — красных гигантах, в газовых туманностях, в атмосфере внешних планет солнечной системы — Юпитера, Сатурна, Урана, Нептуна. В 1974 г. американский астроном М. Харт установил, что атмосфера далекого Плутона в нижних слоях примерно так же плотна, как земная. Учитывая низкую температуру атмосферы Плутона (около 40 К) Харт вычислил, что в этой атмосфере преобладает неон.

Причину неоновой бедности нашей планеты ученые усматривают в том, что некогда Земля потеряла свою первичную атмосферу, которая и унесла с собой основную массу инертных газов. Они ведь не могли, как кислород и другие газы, химически связаться с другими элементами в минералы и тем самым закрепиться на планете.

До сих пор точно не выяснен источник главенствующего на Земле легкого изотопа ^{20}Ne. Во многих альфа-активных минералах относительное содержание тяжелых ^{21}Ne и ^{22}Ne в десятки и сотни раз больше содержания их в воздухе. Уже одно колебание содержания изотопов неона в минералах убеждает, что по меньшей мере часть неона-21 и неона-22 возникла в глубинах Земли; образовались эти изотопы в ядерных превращениях. Одно из них доказано бесспорно: это захват альфа-частиц ядрами тяжелого кислорода ^{18}O:

$$^{18}_{8}\mathrm{O} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{21}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{1}_{0}n.$$

Вероятно, и неон, подобно водороду и гелию, но только очень медленно, отлетает из атмосферы в космос. Однако существующие методы исследования недостаточно тонки, чтобы экспериментально подтвердить это положение; полагают, что слои атомарного кислорода и гелия в верхней атмосфере Земли содержат примесь неона.

Считается, что в космосе, как и на Земле, преобладает легкий изотоп ^{20}Ne. Правда, в метеоритах находят немало

^{21}Ne и ^{22}Ne, но предполагают, что эти изотопы образовались в самих метеоритах, покуда те странствовали во Вселенной под обстрелом космических лучей.

Из чего возник мировой неон? Этот вопрос — часть общей проблемы происхождения химических элементов во Вселенной. Физики подсчитали, что ядро неона-20, как и ядра других легких элементов с массовыми числами, кратными четырем, легче всего получается при слиянии ядер гелия на горячих звездах, где температура достигает 150 миллионов градусов и давления колоссальны...

Как получают неон

Воздух — единственный реальный источник неона. В процессе разделения воздуха низкотемпературной ректификацией самые летучие его компоненты — гелий и неон — уходят в первую фракцию. Ее отбирают из-под крышки конденсатора воздухоразделительного аппарата.

В этой первичной смеси неона с гелием — от 3 до 10% (остальное — азот). Это вполне естественно, ведь в 1000 л воздуха неона только 18,2 $см^3$, а гелия 5 $см^3$. Смесь направляют в дефлегматор, где бо́льшая часть азота конденсируется, и содержание неона и гелия в смеси повышается до 35—40%. В другом аппарате — дефлегматоре-адсорбере, где конденсация азота сочетается с адсорбцией, удается почти полностью освободиться от азота. В зависимости от степени очистки получаемая неоно-гелиевая смесь содержит 30—75% Ne и 10—25% He.

В СССР баллоны с неоно-гелиевой смесью окрашивают в светло-коричневый цвет с белой надписью, а баллоны с одним неоном — в черный цвет с желтой полосой.

Техника обычно довольствуется неоно-гелиевой смесью, но иногда нужен и чистый неон. Поэтому смесь легких инертных газов разделяют адсорбционно-термическим методом на угле при глубоком холоде или замораживают неон до твердого состояния.

В Тбилиси в Институте стабильных изотопов диффузионными методами получают индивидуальные изотопы неона. Они нужны для научных экспериментов. Так, в Дубне с помощью ионов ^{22}Ne были синтезированы 102-й и 104-й элементы. Это, можно сказать, самая современная профессия неона. Самая современная, но далеко не единственная.

Для чего нужен неон

Еще недавно электровакуумная промышленность и научные лаборатории были единственными потребителями неона. Их нужды могли удовлетворить отделения неоно-гелиевой смеси установок малой и средней мощности.

В последние годы положение стало меняться. На неон как хладагент предъявляет спрос интенсивно развивающаяся криогенная техника, и ей нужно куда больше неона, чем традиционным потребителям. Впрочем, понятие о количествах тут относительное. Даже на установке, перерабатывающей в час 170 тыс. м^3 воздуха, за сутки получают всего восемь сорокалитровых баллонов неона (под давлением 150 атм). Сегодня спрос на неон превышает его производство.

Какие качества неона привлекли к нему внимание криогенщиков? Определенную роль играет нехватка гелия, что заставило искать заменяющие его холодные жидкости. Сжиженный неон создает холод на уровне 43—27° абсолютной шкалы. Этого достаточно для криогенной радиоэлектроники (детекторы инфракрасного излучения, мазеры, лазеры) и отраслей электротехники, которые используют в качестве сверхпроводников сплавы с высокими критическими температурами перехода. Правда, такой и даже более сильный холод может дать и жидкий водород, но его применение чревато опасностью взрывов.

Жидкий неон взрывобезопасен, и, кроме того, у него есть сугубо индивидуальные достоинства. Он тяжелее воды, его скрытая теплота испарения в два раза больше, чем у водорода, и раз в двадцать больше, чем у гелия. Оттого малы потери неона: в современных криостатах он хорошо сохраняется в течение многих месяцев. Неон отводит в 3,3 раза больше тепла, чем такое же по объему количество жидкого водорода, а если пользоваться твердым неоном, то еще на 20% больше.

В неоновом криостате можно с большой точностью регулировать температуру. Для этого достаточно только поддерживать заданное давление: даже при малых изменениях температуры резко меняется упругость паров над жидким неоном.

При температурах жидкого неона хранят ракетное топливо. В жидком неоне замораживают свободные радикалы, консервируют животные ткани и имитируют усло-

вия космического пространства в термобарокамерах. В неоновых криостатах безопасно проводить такие деликатные, не терпящие тепла реакции, как прямой синтез H_2O_2 из жидкого озона и атомарного водорода или получение фторидов кислорода (O_2F_2, O_3F_2 и O_4F_2).

Подвижность неона, малая его растворимость в жидкостях организма позволяют заменять гелий в искусственном безазотном воздухе неоно-гелиевой смесью. Таким воздухом дышат океанавты, водолазы, вообще люди, работающие при повышенных давлениях, чтобы избежать азотной эмболии и азотного наркоза. Легкий неоно-гелиевый воздух облегчает также состояние больных, страдающих расстройствами дыхания. У неоно-гелиевого воздуха есть одно преимущество перед воздухом, в котором азот заменен чистым гелием,— он меньше охлаждает организм, так как теплопроводность его меньше.

И напоследок — о традиционном.

Неон — газ приборов и светильников

Неоном снаряжают те лампы, в которых нельзя заменить его более дешевым аргоном. Большинство ламп наполняется не чистым неоном, а неоно-гелиевой смесью с небольшой добавкой аргона, чтобы понизить напряжение зажигания. Поэтому свечение ламп имеет оранжево-красный цвет. Оно видно на далекие расстояния, невозможно спутать его с другими источниками света, туман ему не помеха.

Эти качества делают газосветные неоновые лампы незаменимыми для сигнальных устройств разнообразного назначения. Неон светит на маяках, неоновыми лампами обозначают вершины высотных зданий и телевизионных башен, границы аэродромов, водных и воздушных трасс.

В газоразрядных светильниках неон разрежен, так как интенсивность света, вначале нарастающая с давлением, далее начинает падать. Давление неона в трубках 2—5, а в лампах тлеющего свечения 5—20 мм ртутного столба.

Замечательная особенность неонового тлеющего свечения — его весьма малая инерционность. Это значит, что свечение мгновенно и чувствительно усиливается или ослабляется при изменении силы тока. Поэтому неоновые лампы применяют при устройстве сигнальных панелей и щитов радиотелевизионной аппаратуры, в коммутаторах

телефонных станций, в приборах самого разнообразного назначения.

Неоновая лампа тлеющего свечения чаще всего играет роль индикатора напряжения. Ее вспышка дает сигнал о том, что электрическая цепь, в которую включена лампа, оказалась под напряжением более высоким, чем напряжение зажигания разряда в лампе. А последнее легко регулируется конструкцией лампы. Неоновая лампа может также служить стабилизатором и делителем напряжения. Лампы с неоном применяют в качестве маломощных выпрямителей, осциллографов, генераторов колебаний.

Советский ученый Л. Н. Кораблев ввел в неоновую лампу управляющий сетчатый анод, что позволило заменить ею громоздкие электронные лампы во многих приборах и аппаратах импульсной техники.

Неон и тяжелые инертные газы присутствуют в газонаполненных фотоэлементах, ими заполнены тиратроны — электровакуумные ионные приборы, служащие быстродействующими реле и имеющие ряд других назначений.

С недавнего времени миниатюрные газоразрядные приборы с неоном (величиной в четверть спичечной коробки) находят применение в электронно-вычислительных машинах, заменяя радиолампы и полупроводники. Перед первыми они имеют преимущество долговечности и малого расхода электроэнергии, перед вторыми — нечувствительность к резким колебаниям температуры.

Вот что значит для нас сегодня неон — газ инертный, редкий и очень нужный.

ВЕЧНО ВТОРОЙ. Эти слова полностью определяют положение неона в семье благородных газов. Он второй по легкости, температуре плавления и кипения после гелия. По распространенности на Земле, в ее атмосфере, он тоже второй, но на этот раз уже после аргона.

НЕОН И НАУКА. Элемент № 10 оказался сопричастен, как минимум, к двум важным научным открытиям. Именно на примере неона в 1913 г. Дж. Дж. Томсон впервые установил существование изотопов в стабильном элементе. А в 1964 г. с помощью неона был впервые получен и открыт элемент № 104 — курчатовий. В чреве большого дубненского циклотрона происходила ядерная реакция плутония и неона, в результате которой были получены первые атомы нового элемента.

НАТРИЙ



3 января 1959 г. в небе появилась комета. Не обычная комета — искусственная: из летящей к Луне советской космической ракеты было выпущено облако паров натрия. Яркое свечение натриевой кометы позволило уточнить траекторию первого летательного аппарата, прошедшего по маршруту Земля — Луна.

Натрий и наши предки

По распространенности на нашей планете натрий занимает шестое место среди всех элементов. Природные соединения натрия — это полевые шпаты и каменная соль, криолит и селитра, мирабилит и бура, нефелин и ультрамарин.

И не удивительно, что с соединениями натрия наши предки познакомились очень давно. Питекантропу хлористый натрий был так же необходим, как и современному человеку.

В Ветхом завете упоминается некое вещество «нетер». Это вещество употреблялось, по современной терминологии, как моющее средство. Скорее всего нетер — это просто сода, углекислый натрий, который образовывался в соленых египетских озерах с известковыми берегами. Об этом же веществе, но под названием «нитрон» писали позже греческие авторы Аристотель, Диоскорид, а древнеримский историк Плиний Старший, упоминая это же вещество, называл его уже «нитрум». (Как это часто бывает, в конце концов возникла путаница, и в XVI в. термином «нитрум» обозначали селитру — азотнокислый натрий.)

У арабских алхимиков вместо «нитрум» употреблялся термин «натрон». От «натрона» и произошло современное название «натрий».

В XVIII в. химикам было известно уже очень много различных соединений натрия. Соли натрия широко применялись в медицине, при выделке кож, при крашении тканей. И хотя о соединениях натрия знали очень много,



Хэмфри Дэви (1778—1829) — английский химик и физик, первооткрыватель натрия, калия, магния, кальция, стронция и бария. Он же разработал водородную теорию кислот, подтвердил элементарность хлора, сделал ряд важных открытий в технике и физике

сам элемент вплоть до XIX в. открыт не был. Слишком активен этот металл, чтобы его можно было выделить традиционными химическими методами.

Из щелочи...

19 ноября 1807 г. в Лондоне на заседании Королевского общества сэр Хэмфри Дэви объявил об открытии им новых элементов — натрия и калия. Выделить эти элементы удалось с помощью электрического тока. Единственным реально применимым источником электричества в то время был вольтов столб. Вольтов столб, которым пользовался Дэви, состоял из 250 пар медных и цинковых пластин. Д. И. Менделеев так описывает открытие Дэви: «Соединяя с положительным (от меди или угля) полюсом кусок влажного (чтобы достичь гальванопроводности) едкого натра и выдолбив в нем углубление, в которое налита была ртуть, соединенная с отрицательным полюсом (катодом) сильного вольтова столба, Дэви заметил, что в ртути растворяется, при пропускании тока, особый металл, менее летучий, чем ртуть, и способный разлагать воду, вновь образуя едкий натр».

Дэви первым изучил свойства натрия и калия, он отметил легкую окисляемость щелочных металлов, указал, что пары натрия воспламеняются на воздухе.

Выделение щелочных металлов было, конечно, выдающимся открытием в химии, но технике того времени оно не дало ровным счетом ничего. Более того, никто не знал, какую вообще пользу могут принести мягкие и очень активные металлы, воспламеняющиеся под действием воды.

Через год после открытия Дэви Жозеф Гей-Люссак и Луи Тенар получили натрий не электролизом, а при помощи реакции едкого натра с железом, нагретым до красного каления. Но и это открытие не изменило положения натрия как элемента «только для химиков», элемента без применений; и так продолжалось почти 17 лет. Но в 1824 г. с помощью натрия был выделен алюминий (из хлористого алюминия), и интерес к натрию сразу возрос. Вскоре, однако, для восстановления алюминия стали применять калий, и производство натрия опять пошло на убыль. Лишь через 32 года А. Сент-Клер Девиль и Р. Бунзен доказали, что в производстве алюминия все-таки лучше пользоваться натрием, а не калием. Сент-Клер Девиль разработал первый промышленный способ получения алюминия, для которого натрий был необходим. Пришлось попутно разработать и промышленный способ получения элемента № 11.

По методу Сент-Клер Девиля натрий получили, восстанавливая соду углем в присутствии известняка.

В 1886 г. этот способ был усовершенствован, но в том же году натрий снова остался не у дел: спустя буквально несколько месяцев американец Холл и француз Эру почти одновременно разработали электролитический способ получения алюминия.

Для того чтобы элемент № 11 вновь вернулся в промышленные сферы, нужны были по меньшей мере две вещи: новые производства, которые не могли бы обойтись без натрия, и эффективные методы получения дешевого натрия.

Взаимное влияние

В 1890 г. был разработан электролитический способ получения элемента № 11. По существу, это был перенос в промышленность опыта 80-летней давности — опыта Дэви. Электролизу подвергали расплав едкого натра, только источники энергии были уже иные — более совершенные, чем вольтов столб.

Спустя 34 года американский инженер Г. Даунс принципиально изменил процесс электролитического получения натрия, заменив щелочь гораздо более дешевой поваренной солью. В наши дни мировое производство натрия измеряется сотнями тысяч тонн. На что его расходуют?

Прежде всего на производство некоторых соединений элемента № 11 — ведь далеко не все они есть в природе. Каменная соль (или галит) NaCl, чилийская селитра $NaNO_3$, криолит Na_3AlF_6, глауберова соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и некоторые силикаты — вот основные природные соединения натрия. А такие важные натриевые соли, как, например, соду или гипосульфит, приходится получать искусственно. К счастью, производства этих веществ обходятся без металлического натрия. Зато цианид натрия, применяемый в электрохимии и при добыче цветных металлов, выгоднее всего получать, используя в качестве сырья сам элемент № 11.

Или другой пример. Производное аммиака — амид натрия $NaNH_2$ — получают в реакции жидкого NH_3 с металлическим натрием. Это вещество нестойко, оно бурно реагирует с водой, и вообще, работая с ним, нужно соблюдать не меньше осторожности, чем при работе с металлическим натрием. Амид натрия нужен для получения двух очень важных для нас веществ — синтетического индиго и витамина А. Следовательно, для получения и красителя, и витамина нужен натрий. Нужен он и для производства еще одного важного органического вещества, в составе которого натрия — нет. Интерметаллическое соединение натрия со свинцом (по массе натрия в нем 10%) используют в производстве известного антидетонатора — тетраэтилсвинца. Очевидно, натрию здесь отведена роль инициатора реакции, как в известных опытах С. В. Лебедева с сотрудниками.

В 1928 г. группа ленинградских химиков во главе с профессором С. В. Лебедевым синтезировала первый в мире синтетический каучук, который назвали натрий-бутадиеновым. «Бутадиеновым» — потому, что этот СК — продукт полимеризации бутадиена-1,3, а «натрий-» — оттого, что именно элементный натрий служил катализатором процесса полимеризации.

Исходными веществами в производстве синтетических моющих средств чаще всего бывают высшие спирты (т. е.

спирты, молекулы которых содержат длинные цепочки атомов углерода). Эти спирты получают восстановлением соответствующих кислот, а лучший восстановитель в этих реакциях — все тот же натрий...

Многим, вероятно, покажется странным утверждение, что элемент № 11 нужен транспорту. Тем не менее это так. В производстве тетраэтилсвинца — пока еще самого распространенного антидетонатора моторных топлив — в качестве сырья используют сплав свинца с натрием (в соотношении 9 : 1). Другой сплав на основе свинца, в составе которого 0,58% натрия, необходим железнодорожному транспорту. Из этого сплава делают подшипники осей железнодорожных вагонов.

Металлический натрий — и твердый и жидкий — очень хорошо проводит и передает тепло. На этом основано его применение в качестве теплоносителя. Такую роль натрий выполняет в довольно многих химических производствах (когда нужен равномерный обогрев с температурой 450—650° С), в машинах для литья под давлением, в клапанах авиационных двигателей, в атомных реакторах. Для атомной техники важно также, что натрий почти не захватывает тепловые нейтроны и не влияет на ход цепной ядерной реакции.

Нельзя забывать еще об одном важном применении натрия. Как один из самых активных восстановителей, элемент № 11 используют для получения некоторых редких металлов, например циркония.

Стоит ли после всего этого удивляться не прекращающемуся росту производства натрия?

Заканчиваем наш рассказ об элементе № 11 словами Дмитрия Ивановича Менделеева, написанными много лет назад, но вдвойне справедливыми для наших дней: «Получение металлического натрия относится к важнейшим открытиям в химии не потому одному, что через то расширилось и стало более правильным понятие о простых телах, но потому особенно, что в натрии видны химические свойства, лишь слабо выраженные в других общеизвестных металлах».

Подробный рассказ о химических свойствах натрия опущен по той причине, что это один из немногих разделов химии, которые достаточно полно излагаются в школьных учебниках.

НАТРИЙ НА ПОДВОДНОЙ ЛОДКЕ. Натрий плавится при 98, а кипит только при 883° С. Следовательно, температурный интервал жидкого состояния этого элемента достаточно велик. Именно поэтому (и еще благодаря малому сечению захвата нейтронов) натрий стали использовать в ядерной энергетике как теплоноситель. В частности, американские атомные подводные лодки оснащены энергоустановками с натриевыми контурами. Тепло, выделяющееся в реакторе, нагревает жидкий натрий, который циркулирует между реактором и парогенератором. В парогенераторе натрий, охлаждаясь, испаряет воду, и полученный пар высокого давления вращает паровую турбину. Для тех же целей используют сплав натрия с калием.

НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ФОТОСИНТЕЗ. Обычно при окислении натрия образуется окись состава Na_2O. Однако если сжигать натрий в сухом воздухе при повышенной температуре, то вместо окиси образуется перекись Na_2O_2. Это вещество легко отдает свой «лишний» атом кислорода и обладает поэтому сильными окислительными свойствами. Одно время перекись натрия широко применяли для отбелки соломенных шляп. Сейчас удельный вес соломенных шляп в использовании перекиси натрия ничтожен; основные количества ее используются для отбелки бумаги и для регенерации воздуха на подводных лодках. При взаимодействии перекиси натрия с углекислым газом протекает процесс, обратный дыханию: $2Na_2O_2+2CO_2 \longrightarrow 2Na_2CO_3+O_2$, т. е. углекислый газ связывается, а кислород выделяется. Совсем как в зеленом листе!

НАТРИЙ И ЗОЛОТО. К тому времени, как был открыт натрий, алхимия была уже не в чести, и мысль превращать натрий в золото не будоражила умы естествоиспытателей. Однако сейчас ради получения золота расходуется очень много натрия. «Руду золотую» обрабатывают раствором цианистого натрия (а его получают из элементного натрия). При этом золото превращается в растворимое комплексное соединение, из которого его выделяют с помощью цинка. Золотодобытчики — среди основных потребителей элемента № 11. В промышленных масштабах цианистый натрий получают при взаимодействии натрия, аммиака и кокса при температуре около 800° С.

НАТРИЕВЫЕ ПРОВОДА. Электропроводность натрия в три раза ниже, чем электропроводность меди. Но натрий в 9 раз легче! Выходит, что натриевые провода выгоднее медных. Конечно, тонкие провода из натрия не делают, но вот шины для больших то-

ков целесообразно изготовлять именно из натрия. Эти шины представляют собой заваренные с торцов стальные трубы, внутри заполненные натрием. Такие шины дешевле медных.

НАТРИЙ В ВОДЕ. Каждый школьник знает, что произойдет, если бросить кусочек натрия в воду. Точнее, не в воду, а на воду, потому что натрий легче воды. Тепла, которое выделяется при реакции натрия с водой, достаточно, чтобы расплавить натрий. И вот бегает по воде натриевый шарик, подгоняемый выделяющимся водородом. Однако реакция натрия с водой — не только опасная забава; напротив она часто бывает полезной. Натрием надежно очищают от следов воды трансформаторные масла, спирты, эфиры и другие органические вещества, а с помощью амальгамы натрия (т. е. сплава натрия с ртутью) можно быстро определить содержание влаги во многих соединениях. Амальгама реагирует с водой намного спокойнее, чем сам натрий. Для определения влажности к пробе органического вещества добавляют определенное количество амальгамы натрия и по объему выделившегося водорода судят о содержании влаги.

НАТРИЕВЫЙ ПОЯС ЗЕМЛИ. Вполне естественно, что на Земле натрий никогда не встречается в свободном состоянии — слишком активен этот металл. Но в верхних слоях атмосферы — на высоте около 80 км — обнаружен слой атомарного натрия. На такой высоте практически нет кислорода, паров воды и вообще ничего, с чем натрий мог бы вступить в реакцию. Спектральными методами натрий был обнаружен и в межзвездном пространстве.

ИЗОТОПЫ НАТРИЯ. Природный натрий состоит только из одного изотопа с массовым числом 23. Известны 13 радиоактивных изотопов этого элемента, причем два из них представляют значительный интерес для науки. Натрий-22, распадаясь, излучает позитроны — положительно заряженные частицы, масса которых равна массе электронов. Этот изотоп с периодом полураспада 2,58 года используют в качестве позитронного источника. А изотоп натрий-24 (его период полураспада около 15 часов) применяют в медицине для диагностики и для лечения некоторых форм лейкемии — тяжелого заболевания крови.

КАК ПОЛУЧАЮТ НАТРИЙ. Современный электролизер для получения натрия — довольно внушительное сооружение, внешне напоминающее печь. Эта «печка» сложена из огнеупорного кирпича и снаружи окружена стальным кожухом. Снизу через дно электролизера введен графитовый анод, окруженный кольцеобраз-

ной сеткой — диафрагмой. Эта сетка не дает возможности натрию проникнуть в анодное пространство, где выделяется хлор. Иначе натрий сгорел бы в хлоре. Анод, кстати, тоже кольцеобразный. Он сделан из стали. Обязательная принадлежность электролизера — два колпака. Один устанавливают над анодом для сбора хлора, другой — над катодом для отвода натрия.

В электролизере загружают смесь тщательно высушенных хлористого натрия и хлористого кальция. Такая смесь плавится при более низкой температуре, чем чистый хлористый натрий. Обычно электролиз ведут при температуре около 600° С.

На электроды подают постоянный ток напряжением около 6 в; на катоде происходит разряд ионов Na^+ и выделение металлического натрия. Натрий всплывает и отводится в специальный сборник (разумеется, без доступа воздуха). На аноде разряжаются ионы хлора Cl^- и выделяется газообразный хлор — ценный побочный продукт натриевого производства.

Обычно электролизер работает под нагрузкой 25—30 тыс. А, при этом в сутки производится 400—500 кг натрия и 600—700 кг хлора.

«САМЫЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ МЕТАЛЛ». Так иногда называют натрий. Это не совсем справедливо: в менделеевской таблице нарастание металлических свойств происходит по мере продвижения справа налево и сверху вниз. Так что у аналогов натрия по группе — франция, рубидия, цезия, калия — металлические свойства выражены сильнее, чем у натрия. (Конечно, имеются в виду только химические свойства.) Но и у натрия есть полный комплекс «металлических» химических свойств. Он легко отдает свои валентные электроны (по одному на атом), всегда проявляет валентность 1+, обладает ярко выраженными восстановительными свойствами. Гидроокись натрия NaOH — сильная щелочь. Все это объясняется строением атома натрия, на внешней оболочке которого один электрон, и с ним атом легко расстается.

В кислороде, фторе и хлоре натрий горит, с серой реагирует уже при растирании в ступке, серную кислоту восстанавливает до серы или даже до сульфида, а «сухой лед» (твердая углекислота) при контакте с натрием взрывается (поэтому углекислотно-снежные огнетушители ни в коем случае нельзя применять для тушения горящего натрия). Не взаимодействует натрий только с азотом и с инертными газами.

Физические свойства натрия — тоже свойства типичного металла. Он весьма пластичен, даже мягок (легко режется ножом), свежий срез натрия блестит. Величины электропроводности и теплопроводности натрия достаточно высоки.

МАГНИЙ



Одной из основных «проблем», которые пытались разрешить средневековые алхимики, было получение «философского камня». Предполагалось, что он необходим для массового производства золота из «неблагородных» металлов.

Поиски велись в разных направлениях, но ни «камня философов», ни «элексира молодости» алхимики не нашли. Они делали много ошибок; некоторых из них современники уличали в плутнях, но для будущей химической науки, особенно для техники лабораторного эксперимента, алхимики сделали немало.

В XVII в. начался новый период в истории химической науки. Именно в этот период произошло открытие, в значительной степени предвосхитившее открытие элемента магния. В 1695 г. Н. Гро, выпаривая минеральную воду Эпсомского источника (Англия), получил соль, обладавшую горьким вкусом и слабительным действием. Спустя несколько лет выяснилось, что при взаимодействии с «постоянной щелочью» (так в те времена называли соду и поташ) эта соль образует белый рыхлый порошок. Точно такой же порошок получался при прокаливании минерала, найденного в окрестностях греческого города Магнезии. За это сходство эпсомская соль получила название белой магнезии.

В 1808 г. Хэмфри Дэви при электролизе слегка увлажненной белой магнезии с окисью ртути получил амальгаму нового металла, который вскоре был из нее выделен и назван магнием. Правда, магний, полученный Дэви, был загрязнен примесями; первый действительно чистый магний получен А. Бюсси в 1829 г.

Магний — серебристо-белый очень легкий металл, почти в 5 раз легче меди, в 4,5 раза легче железа; даже алюминий в 1,5 раза тяжелее магния. Плавится магний при 651° С, но в обычных условиях расплавить его довольно трудно: нагретый на воздухе до 550° С, он вспыхивает и мгновенно сгорает ослепительно ярким пламенем. Полоску магниевой фольги легко поджечь обыкновенной спичкой, а в атмосфере хлора магний самовозгорается даже при комнатной температуре.

При горении магния (внимание, любители загара!) выделяется большое количество ультрафиолетовых лучей и тепла — чтобы нагреть стакан ледяной воды до кипения, нужно сжечь всего 4 г магния.

На воздухе магний быстро тускнеет, так как покрывается окисной пленкой. Эта пленка служит надежным панцирем, предохраняющим металл от дальнейшего окисления.

Химические свойства магния довольно своеобразны. Он легко отнимает кислород и хлор у большинства элементов, не боится едких щелочей, соды, керосина, бензина и минеральных масел. В то же время он совершенно не выносит действия морской и минеральной воды и довольно быстро растворяется в них. Почти не реагируя с холодной пресной водой, он энергично вытесняет водород из воды горячей.

Двести минералов и три источника

Земная кора богата магнием — в ней содержится более 2,1% этого элемента. Лишь шесть элементов периодической системы встречаются на Земле чаще магния. Он входит в состав почти двухсот минералов. Но получают его в основном из трех — магнезита, доломита и карналлита.

В нашей стране богатые месторождения магнезита расположены на Среднем Урале (Саткинское) и в Оренбургской области (Халиловское). А в районе города Соликамска разрабатывается крупнейшее в мире месторождение карналлита. Доломит — самый распространенный из магнийсодержащих минералов — встречается в Донбассе, Московской и Ленинградской областях и многих других местах.

Получают металлический магний двумя способами — электротермическим (или металлотермическим) и электролитическим. Как явствует из названий, в обоих процессах участвует электричество. Но в первом случае его роль сводится к обогреву реакционных аппаратов, а восстанавливают окись магния, полученную из минералов, каким-либо восстановителем, например углем, кремнием, алюминием. Этот способ довольно перспективен, в последнее время он находит все большее применение. Однако основной промышленный способ получения магния — второй, электролитический.

Электролитом служит расплав безводных хлоридов магния, калия и натрия; металлический магний выделяется на железном катоде, а на графитовом аноде разряжаются ионы хлора. Процесс идет в специальных ваннах-электролизерах. Расплавленный магний всплывает на поверхность ванны, откуда его время от времени выбирают вакуум-ковшом и затем разливают по формам.

Но на этом процесс не заканчивается: в таком магнии еще слишком много примесей.

Поэтому неизбежен второй этап — очистка магния. Рафинировать магний можно двумя путями — переплавкой и флюсами или возгонкой в вакууме. Смысл первого метода общеизвестен: специальные добавки — флюсы — взаимодействуют с примесями и превращают их в соединения, которые легко отделить от металла механическим путем. Второй метод — вакуумная возгонка — требует более сложной аппаратуры, но с его помощью получают более чистый магний. Возгонку ведут в специальных вакуум-аппаратах — стальных цилиндрических ретортах. «Черновой» металл помещают на дно реторты, закрывают ее и выкачивают воздух. Затем нижнюю часть реторты нагревают, а верхняя все время охлаждается наружным воздухом. Под действием высокой температуры магний возгоняется — переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. Пары его поднимаются и конденсируются на холодных стенках верхней части реторты.

Таким путем можно получать очень чистый металл, содержащий свыше 99,99% магния.

Из царства Нептуна

Но не только земная кора богата магнием — практически неисчерпаемые и постоянно пополняющиеся запасы его хранят голубые кладовые океанов и морей. В каждом кубометре морской воды содержится около 4 кг магния. Всего же в водах мирового океана растворено более $6 \cdot 10^{16}$ т этого элемента.

Как добывают магний из моря? Морскую воду смешивают в огромных баках с известковым молоком, приготовленным из перемолотых морских раковин. При этом образуется так называемое магнезиальное молоко, которое высушивается и превращается в хлорид магния. Ну, а дальше в ход идут электролитические процессы.

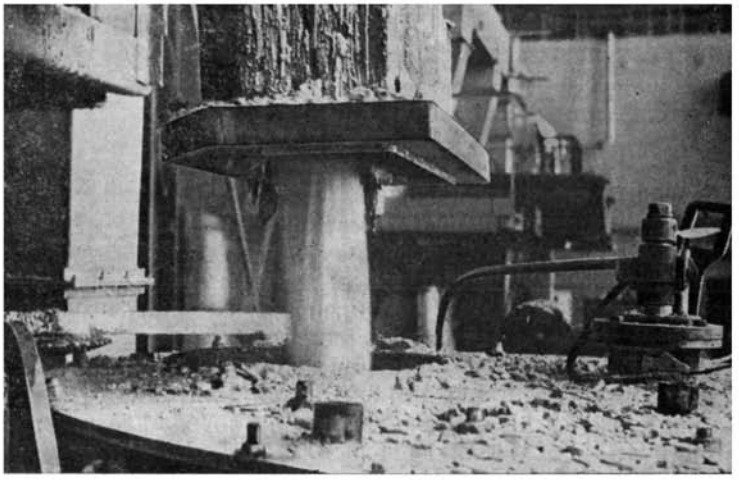
Источником магния может быть не только морская вода, но и вода соленых озер, содержащая хлористый магний. У нас в стране такие озера есть: в Крыму — Сакское и Сасык-Сивашское, в Поволжье — озеро Эльтон и многие другие.

Магниевая ракета не взлетит, но...

Для каких целей используют элемент № 12 и его соединения?

Магний чрезвычайно легок, и это свойство могло бы сделать его прекрасным конструкционным материалом, но, увы — чистый магний мягок и непрочен. Поэтому конструкторы используют магний в виде сплавов его с другими металлами. Особенно широко применяются сплавы магния с алюминием, цинком и марганцем. Каждый из компонентов вносит свой «пай» в общие свойства: алюминий и цинк увеличивают прочность сплава, марганец повышает его антикоррозионную стойкость. Ну, а магний? Магний придает сплаву легкость — детали из магниевого сплава на 20—30% легче алюминиевых и на 50—75% — чугунных и стальных. Есть немало элементов, которые улучшают магниевые сплавы, повышают их жаростойкость и пластичность, де-

Слив магния из реторты на Усть-Каменогорском титано-магниевом комбинате



лают устойчивее к окислению. Эти литий, бериллий, кальций, церий, кадмий, титан и другие.

Но есть, к сожалению, и «враги» — железо, кремний, никель; они ухудшают механические свойства сплавов, уменьшают их сопротивляемость коррозии.

Магниевые сплавы находят широкое применение. Авиация и реактивная техника, ядерные реакторы, детали моторов, баки для бензина и масла, приборы, корпуса вагонов, автобусов, легковых автомобилей, колеса, масляные насосы, отбойные молотки, пневмобуры, фото и киноаппараты, бинокли — вот далеко не полный перечень областей применения магниевых сплавов.

Немалую роль играет магний в металлургии. Он применяется как восстановитель в производстве некоторых ценных металлов — ванадия, хрома, титана, циркония. Магний, введенный в расплавленный чугун, модифицирует его, т. е. улучшает его структуру и повышает механические свойства. Отливки из модифицированного чугуна с успехом заменяют стальные поковки. Кроме того, металлурги используют магний для раскисления стали и сплавов.

Свойство магния (в виде порошка, проволоки или ленты) — гореть белым ослепительным пламенем — широко используется в военной технике для изготовления осветительных и сигнальных ракет, трассирующих пуль и снарядов, зажигательных бомб. Хорошо знакомы с магнием фотографы: «Спокойно! Снимаю!» — и яркая вспышка магния на мгновение ослепляет вас. Впрочем, в этой роли магний выступает все реже — электрическая лампа «блиц» вытеснила его практически повсеместно.

Место под солнцем

И еще в одной грандиозной работе — аккумуляции солнечной энергии — участвует магний. Он входит в состав хлорофилла, который поглощает солнечную энергию и с ее помощью превращает углекислый газ и воду в сложные органические вещества (сахар, крахмал и др.), необходимые для питания человека и животных. Без хлорофилла не было бы жизни, а без магния не было бы хлорофилла — в нем содержится 2% этого элемента. Много ли это? Судите сами: общее количество магния в хлорофилле всех растений Земли составляет около 100 млрд. т! Элемент № 12 входит и в состав практически всех живых организмов.

Если вы весите 60 кг, то приблизительно 25 г из них приходится на магний.

Услугами магния широко пользуется медицина: всем хорошо знакома «английская соль» $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. При приеме внутрь она служит надежным и быстродействующим слабительным, а при внутримышечных или внутривенных вливаниях снимает судорожное состояние, уменьшает спазмы сосудов. Чистая окись магния (жженая магнезия) применяется при повышенной кислотности желудочного сока, изжоге, отравлении кислотами. Перекись магния служит дезинфицирующим средством при желудочных расстройствах.

Но медициной не ограничиваются области применения соединений магния. Так, окись магния используют в производстве цементов, огнеупорного кирпича, в резиновой промышленности. Перекись магния («новозон») применяют для отбелки тканей. Сернокислый магний используют в текстильной и бумажной промышленности как протраву при крашении, водный раствор хлорида магния — для приготовления магнезиального цемента, ксилолита и других синтетических материалов. Карбонат магния $MgCO_3$ находит применение в производстве теплоизоляционных материалов.

И, наконец, еще одно обширное поле деятельности магния — органическая химия. Магниевый порошок используют для обезвоживания таких важных органических веществ, как спирт и анилин. Магнийорганические соединения широко применяют при синтезе многих органических веществ.

Итак, деятельность магния в природе и народном хозяйстве весьма многогранна.

Но вряд ли правы те, кто думает: «все, что мог, он уже совершил». Есть все основания считать, что лучшая роль магния — впереди.

СЫРЬЕ НА МОСТОВОЙ. При желании магний можно добывать даже из... простого булыжника: ведь в каждом килограмме камня, используемого для мощения дорог, содержится примерно 20 г магния. В таком процессе, правда, пока нет необходимости — магний из дорожного камня был бы слишком дорогим удовольствием.

МАГНИЙ, СЕКУНДА И ЭРА. Сколько содержится магния в океане? Представим себе, что с первых дней нашей эры люди начали

равномерно и интенсивно добывать магний из морской воды и к сегодняшнему дню исчерпали все водные запасы этого элемента. Как вы думаете, какова должна быть «интенсивность» добычи? Оказывается, каждую секунду в течение почти 2000 лет надо было бы добывать по... миллиону тонн! А ведь даже во время второй мировой войны, когда производство этого металла было максимальным, из морской воды получали ежегодно (!) всего лишь по 80 тыс. т магния.

ВКУСНЫЕ ЛЕКАРСТВА. Статистика утверждает, что у жителей районов с более теплым климатом спазмы кровеносных сосудов случаются реже, чем у северян. Медицина объясняет это особенностями питания тех и других. Ведь известно, что внутривенные и внутримышечные вливания растворов некоторых солей магния снимают спазмы и судороги. Накопить в организме необходимый запас этих солей помогают фрукты и овощи. Особенно богаты магнием абрикосы, персики и цветная капуста. Есть он и в обычной капусте, картофеле, помидорах.

ОСТОРОЖНОСТЬ НЕ ПОВРЕДИТ. Работа со сплавами магния иногда причиняет немало хлопот — магний легко окисляется. Плавку и литье этих сплавов приходится вести под слоем шлака — иначе расплавленный металл может загореться от соприкосновения с воздухом.

При шлифовке или полировке магниевых изделий над станком обязательно устанавливается раструб пылеотсасывающего устройства, потому что распыленные в воздухе мельчайшие частицы магния создают взрывоопасную смесь.

Однако это не значит, что всякая работа с магнием чревата опасностью пожара или взрыва. Поджечь магний можно, только расплавив его, а сделать это в обычных условиях не так-то просто — большая теплопроводность сплава не позволит спичке или даже факелу превратить литые изделия в белый порошок окиси. А вот со стружкой или тонкой лентой из магния нужно действительно обращаться очень осторожно.

ЖДАТЬ НЕ ПРИДЕТСЯ. Обычные радиолампы начинают нормально работать лишь после того, как их сетки нагреются до 800° С. Каждый раз, когда вы включаете радиоприемник или телевизор, приходится некоторое время ждать, прежде чем польются звуки музыки или замерцает голубой экран. Чтобы устранить этот недостаток радиоламп, польские ученые с кафедры электротехники Вроцлавского политехнического института предложили покрывать катоды ламп окисью магния: такие лампы начинают работать тотчас же после включения.

ПРОБЛЕМА ЯИЧНОЙ СКОРЛУПЫ. Несколько лет назад ученые Миннесотского университета в США избрали объектом научного исследования яичную скорлупу. Им удалось установить, что скорлупа тем прочнее, чем больше она содержит магния. Значит, изменяя состав корма для несушек, можно повысить прочность скорлупы. О том, сколь важен этот вывод для сельского хозяйства, можно судить хотя бы по таким цифрам: только в штате Миннесота ежегодные потери из-за боя яиц превышают миллион долларов. Уж тут никто не скажет, что эта работа ученых «яйца выеденного не стоит».

МАГНИЙ И... ИНФАРКТ. Опыты, проведенные венгерскими учеными на животных, показали, что недостаток магния в организме повышает предрасположенность к инфарктам. Одним собакам давали пищу, богатую солями этого элемента, другим — бедную. К концу эксперимента те собаки, в рационе которых было мало магния, «заработали» инфаркт миокарда.

БЕРЕГИТЕ МАГНИЙ! Французские биологи считают, что магний поможет медикам в борьбе с таким серьезным недугом XX в., как переутомление. Исследования показывают, что в крови уставших людей содержится меньше магния, чем у здоровых, а даже самые ничтожные отклонения «магниевой крови» от нормы не проходят бесследно.

Важно помнить, что в тех случаях, когда человек часто и по любому поводу раздражается, магний, содержащийся в организме, «сгорает». Вот почему у нервных, легко возбудимых людей нарушения работы сердечных мышц наблюдаются значительно чаще.

УГЛЕКИСЛЫЙ МАГНИЙ И ЖИДКИЙ КИСЛОРОД. Большие емкости для хранения жидкого кислорода, как правило, изготовляются в форме цилиндра или шара — чтобы меньше были потери тепла. Но удачно выбранная форма хранилища — это еще не все. Нужна надежная теплоизоляция. Можно в этих целях воспользоваться глубоким вакуумом (как в сосуде Дьюара), можно минеральной ватой, но часто между внутренней и внешней стенкой хранилища засыпают рыхлый порошок углекислого магния. Эта теплоизоляция и дешева, и надежна.

АЛЮМИНИЙ



Около 100 лет назад Николай Гаврилович Чернышевский сказал об алюминии, что этому металлу суждено великое будущее, что алюминий — металл социализма. Он оказался провидцем: в XX в. элемент № 13 алюминий стал основой многих конструкционных материалов.

Любопытно проследить динамику производства алюминия за полтора столетия, прошедших с тех пор, как человек впервые (впервые ли? — см. заметку на с. 197) взял в руки кусочек легкого серебристого металла.

За первые 30 лет, с 1825 по 1855 г., точных цифр нет. Промышленных способов получения алюминия не существовало, в лабораториях же его получали в лучшем случае килограммами, а скорее — граммами. Когда в 1855 г. на Всемирной парижской выставке впервые был выставлен алюминиевый слиток, на него смотрели как на редчайшую драгоценность. А появился он на выставке потому, что как раз в 1855 г. французский химик Анри Этьенн Сент-Клер Девиль разработал первый промышленный способ получения алюминия, основанный на вытеснении элемента № 13 металлическим натрием из двойного хлорида натрия и алюминия $NaCl \cdot AlCl_3$.

За 36 лет, с 1855 по 1890 г., способом Сент-Клер Девиля было получено 200 т металлического алюминия.

В последнее десятилетие XIX в. (уже по новому способу) в мире получили 28 тыс. т алюминия.

В 1930 г. мировая выплавка этого металла составила 300 тыс. т.

Спустя еще полстолетия — в 1980 г. — только в капиталистических и развивающихся странах мира выплавлено 12,6 млн. т алюминия. Это почти в два раза больше, чем меди, почти втрое больше, чем цинка и свинца. Алюминий в наши дни — самый крупнотоннажный продукт цветной металлургии.

Столь же поразительны перемены и в стоимости алюминия. В 1825 г. он стоил в 1500 раз дороже железа, в наши дни — лишь втрое. Сегодня алюминий дороже простой углеродистой стали, но дешевле нержавеющей. Если рас-



Ганс Христиан Эрстед (1777—1851) — датский физик, известный работами в области электромагнетизма. В 1820 г. открыл воздействие электрического тока на магнитную стрелку. Он же был первым ученым, сумевшим получить металлический алюминий

считывать стоимость алюминиевых и стальных изделий с учетом их массы и относительной устойчивости к коррозии, то оказывается, что в наши дни во многих случаях значительно выгоднее применять алюминий, чем многие марки стали.

Проценты, проценты...

8,80% массы земной коры составлены алюминием — третьим по распространенности на нашей планете элементом. Мировое производство алюминия постоянно растет. Сейчас оно составляет около 2% от производства стали, если считать по массе. А если по объему, то 5—6%, поскольку алюминий почти втрое легче стали. Алюминий уверенно оттеснил на третье и последующие места медь и все другие цветные металлы, стал вторым по важности металлом продолжающегося железного века. По прогнозам, к концу нынешнего столетия доля алюминия в общем выпуске металлов должна достигнуть 4—5% по массе.

Причин тому множество, главные из них — распространенность алюминия, с одной стороны, и великолепный комплекс свойств — легкость, пластичность, коррозионная стойкость, электропроводность, универсальность в полном смысле этого слова,— с другой.

Алюминий поздно пришел в технику потому, что в природных соединениях он прочно связан с другими элемента-

ми, прежде всего с кислородом и через кислород с кремнием, и для разрушения этих соединений, высвобождения из них легкого серебристого металла нужно затратить много сил и энергии.

Первый металлический алюминий в 1825 г. получил известный датский физик Ганс Христиан Эрстед, известный в первую очередь своими работами по электромагнетизму. Эрстед пропускал хлор через раскаленную смесь глинозема (окись алюминия Al_2O_3) с углем и полученный безводный хлористый алюминий нагревал с амальгамой калия. Затем, как это делал еще Дэви, которому, кстати, попытка получить алюминий электролизом глинозема не удалась, амальгаму разлагали нагреванием, ртуть испарялась, и — алюминий явился на свет.

В 1827 г. Фридрих Вёлер получил алюминий иначе, вытеснив его из того же хлорида металлическим калием. Первый промышленный способ получения алюминия, как уже упоминалось, был разработан лишь в 1855 г., а технически важным металлом алюминий стал лишь на рубеже XIX—XX вв. Почему?

Самоочевидно, что далеко не всякое природное соединение алюминия можно рассматривать как алюминиевую руду. В середине и даже в конце XIX в. в русской химической литературе алюминий часто называли глинием, его окись до сих пор называют глиноземом. В этих терминах — прямое указание на присутствие элемента № 13 в повсеместно распространенной глине. Но глина — достаточно сложный конгломерат трех окислов — глинозема, кремнезема и воды (плюс разные добавки); выделить из нее глинозем можно, но сделать это намного труднее, чем получить ту же окись алюминия из достаточно распространенной, обычно красно-бурого цвета горной породы, получившей свое название в честь местности Ле-Бо на юге Франции.

Эта порода — боксит содержит от 28 до 60% Al_2O_3. Главное ее достоинство в том, что глинозема в ней по меньшей мере вдвое больше, чем кремнезема. А кремнезем — самая вредная в этом случае примесь, от нее избавиться труднее всего. Кроме этих окислов, боксит всегда содержит окись железа Fe_2O_3, бывают в нем также окислы титана, фосфора, марганца, кальция и магния.

В годы второй мировой войны, когда многим воюющим странам не хватало алюминия, полученного из боксита,



Памятник Чарльзу Мартину Холлу (1863—1914) — американскому химику и металлургу, который первым получил электролитический алюминий

использовали по необходимости и другие виды сырья: Италия получала алюминий из лавы Везувия, США и Германия — из каолиновых глин, Япония — из глинистых сланцев и алунита. Но обходился этот алюминий в среднем впятеро дороже алюминия из боксита, и после войны, когда были обнаружены колоссальные запасы этой породы в Африке, Южной Америке, а позже и в Австралии, алюминиевая промышленность всего мира вернулась к традиционному бокситовому сырью.

В Советском Союзе существуют опробованные в заводских масштабах способы производства алюминия на основе нефелинсиенитовых и нефелиноапатитовых пород. В Азербайджанской ССР давно начато промышленное освоение алунита как комплексного, в том числе и алюминиевого, сырья. Но и лучшим алюминиевым сырьем — бокситом природа нас не обделила. У нас есть Северо-Уральский и Тургайский (расположенный в Казахстане) бокситоносные районы: есть бокситы в Западной и Восточной Сибири, на северо-западе европейской части страны. На базе Тихвинского бокситового месторождения и энергии Волховской ГЭС начинал в 1932 г. свою работу первенец отечественной алюминиевой промышленности Волховский алюминиевый завод. Дешевая электроэнергия огромных сибирских ГЭС и ГРЭС стала важным

«компонентом» развивающейся высокими темпами алюминиевой промышленности Сибири.

Разговор об энергии мы повели не случайно. Алюминиевое производство энергоемко. Чистая окись алюминия плавится при температуре 2050° С и не растворяется в воде, а чтобы получить алюминий, ее надо подвергнуть электролизу. Необходимо было найти способ как-то снизить температуру плавления глинозема хотя бы до 1000° С; только при этом условии алюминий мог стать технически важным металлом. Эту задачу блестяще разрешил молодой американский ученый Чарльз Мартин Холл и почти одновременно с ним француз Поль Эру. Они выяснили, что глинозем хорошо растворяется в криолите $3NaF \cdot AlF_3$. Этот раствор и подвергают электролизу на нынешних алюминиевых заводах при температуре 950° С.

Аппарат для электролиза представляет собой железную ванну, футерованную огнеупорным кирпичом с угольными блоками, которые выполняют роль катодов. На них выделяется расплавленный алюминий, а на анодах — кислород, реагирующий с материалом анодов (обычно — углем). Ванны работают под невысоким напряжением — 4,0—4,5 В, но при большой силе тока — до 150 тыс. А.

По американским данным, за последние три десятилетия потребление энергии при выплавке алюминия сократилось на одну треть, но все равно это производство остается достаточно энергоемким.

Каков он есть

Из электролитических ванн алюминий обычно извлекают с помощью вакуум-ковша и после продувки хлором (для удаления в основном неметаллических примесей) разливают в формы. В последние годы алюминиевые слитки все чаще отливают непрерывным методом. Получается технически чистый алюминий, в котором основного металла 99,7% (главные примеси: натрий, железо, кремний, водород). Именно этот алюминий идет в большинство производств. Если же нужен более чистый металл, алюминий рафинируют тем или иным способом. Электролитическое рафинирование с помощью органических электролитов позволяет получать алюминий чистотой 99,999%. Еще более чистый алюминий для нужд промышленности полу-

проводников получают зонной плавкой или дистилляцией через субфторид.

Последнее, видимо, нуждается в пояснении. Алюминий, который надо очистить, нагревают в вакууме до 1000° С в присутствии AlF_3. Эта соль возгоняется без плавления. Взаимодействие алюминия с фтористым алюминием приводит к образованию субфторида AlF, нестойкого вещества, в котором алюминий формально одновалентен. При температуре ниже 800° С субфторид распадается снова на фторид и чистый алюминий, подчеркиваем, чистый, ибо примеси в результате этой пертурбации переходят в состав фторида.

Повышение чистоты металла сказывается на его свойствах. Чем чище алюминий, тем он легче, хотя и не намного, тем выше его теплопроводность и электропроводность, отражательная способность, пластичность. Особенно заметен рост химической стойкости. Последнее объясняют большей сплошностью защитной окисной пленки, которой на воздухе покрывается и сверхчистый, и обычный технический алюминий.

Впрочем, все перечисленные достоинства сверхчистого алюминия в той или иной степени свойственны и обычному алюминию. Алюминий легок — это все знают, его плотность 2,7 г/см^3 — почти в 3 раза меньше, чем у стали, и в 3,3 раза меньше, чем у меди. А электропроводность алюминия лишь на одну треть уступает электропроводности меди. Эти обстоятельства и тот факт, что алюминий стал значительно дешевле меди (в наши дни — примерно в 2,5 раза), послужили причиной массового использования алюминия в проводах и вообще в электротехнике.

Высокая теплопроводность в сочетании с более чем удовлетворительной химической стойкостью сделали алюминий перспективным материалом для теплообменников и других аппаратов химической промышленности, домашних холодильников, радиаторов автомобилей и тракторов. Высокая отражательная способность алюминия оказалась очень кстати при изготовлении на его основе мощных рефлекторов, больших телевизионных экранов, зеркал. Малый захват нейтронов сделал алюминий одним из важнейших металлов атомной техники.

Все эти многочисленные достоинства алюминия становятся еще более весомыми оттого, что этот металл в высшей степени технологичен. Он прекрасно обрабатывается

давлением — прокаткой, прессованием, штамповкой, ковкой. В основе этого полезного свойства — кристаллическая структура алюминия. Его кристаллическая решетка составлена из кубов с центрированными гранями; расстояние между параллельными плоскостями 4,04 Å. Металлы, построенные таким образом, обычно хорошо воспринимают пластическую деформацию. Алюминий не стал исключением.

Но при этом алюминий малопрочен. Предел прочности чистого алюминия — всего 6—8 кг/мм², и если бы не его способность образовывать намного более прочные сплавы, вряд ли стал бы алюминий одним из важнейших металлов XX в.

О пользе старения и фазах-упрочнителях

«Алюминий весьма легко дает сплавы с различными металлами. Из них имеет техническое применение только сплав с медью. Его называют алюминиевою бронзою...»

Эти слова из менделеевских «Основ химии» отражают реальное положение вещей, существовавшее в первые годы нашего века. Именно тогда вышло последнее прижизненное издание знаменитой книги с последними коррективами автора. Действительно, из первых сплавов алюминия (самым первым из них был сплав с кремнием, полученный еще в 50-х годах прошлого века) практическое применение нашел лишь сплав, упомянутый Менделеевым. Впрочем, алюминия в нем было всего 11%, а делали из этого сплава в основном ложки и вилки. Очень немного алюминиевой бронзы шло в часовую промышленность.

Между тем в начале XX в. были получены первые сплавы семейства дюралюмина. Эти сплавы на алюминиевой основе с добавками меди и магния получал и исследовал в 1903—1911 гг. известный немецкий ученый А. Вильм. Он и открыл характерное для этих сплавов явление естественного старения, приводящее к резкому улучшению их прочностных свойств.

У дюралюмина после закалки — резкого охлаждения от 500° С до комнатной температуры и вылеживания при этой температуре в течение 4—5 суток — многократно увеличиваются прочность и твердость. Способность к деформации при этом не снижается, а величина предела прочности вырастает с 6—8 до 36—38 кг/мм². Это открытие имело

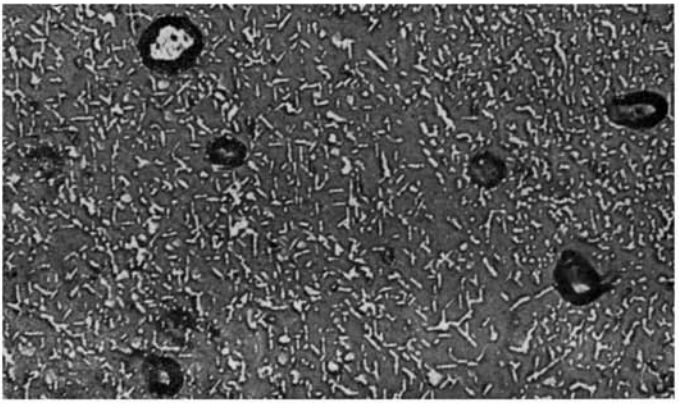
величайшее значение для развития алюминиевой промышленности.

И тотчас же начались дискуссии о механизме естественного старения сплавов, о том, почему происходит упрочнение. Было высказано предположение, что в процессе вылеживания закаленного дюралюмина из матрицы — пересыщенного раствора меди в алюминии — выделяются мельчайшие кристаллики состава $CuAl_2$ и эта упрочняющая фаза приводит к росту прочности и твердости сплава в целом.

Это объяснение казалось вполне удовлетворительным, но после его появления страсти разгорелись еще пуще, потому что в оптический микроскоп никому не удалось рассмотреть частицы состава $CuAl_2$ на отшлифованных пластинках дюралюмина. И реальность их существования в естественно состаренном сплаве стали подвергать сомнению. Оно было тем обоснованнее, что выделение меди из матрицы должно было снижать ее электросопротивление, а между тем при естественном старении дюралюмина оно росло, и это прямо указывало, что медь остается в твердом растворе.

Положение прояснил только рентгеноструктурный анализ. В последнее время благодаря мощным электронным микроскопам, позволяющим просматривать тонкие металлические пленки насквозь, картина стала наглядной. Исти-

Метастабильные частицы в сплаве ВАД23. Увеличено в 40 000 раз



на оказалась где-то «посредине». Медь не выделяется из твердого раствора и не остается внутри него в прежнем состоянии. В процессе старения она собирается в дискообразных участках толщиной в 1—3 атомных слоя и диаметром около 90 Å, образуя так называемые зоны Гинье — Престона. Они имеют искаженную кристаллическую структуру твердого раствора; искажается также прилегающая к зоне область самого твердого раствора.

Число таких образований огромно — оно выражается единицей с 16—18 нулями для 1 $см^3$ сплава. Изменения и искажения кристаллической решетки при образовании зон Гинье — Престона (зонное старение) и служат причиной повышения прочности дюралюмина при естественном старении. Эти же изменения увеличивают электрическое сопротивление сплава. При повышении температуры старения вместо зон, имеющих структуру, близкую к структуре алюминия, возникают мельчайшие частицы метастабильных фаз с собственной кристаллической решеткой (искусственное, или, точнее, фазовое старение). Это дальнейшее изменение структуры приводит к резкому повышению сопротивления малым пластическим деформациям.

Можно без преувеличения сказать, что крылья самолетов удерживаются в воздухе зонами или метастабильными частицами, и если в результате нагрева вместо зон и частиц появятся стабильные выделения, крылья потеряют свою прочность и просто согнутся.

В Советском Союзе в 20-х годах инженер-металлург В. А. Буталов разработал отечественный вариант дюралюмина, названный кольчугалюминием. Слово «дюралюмин» происходит от названия германского города Дюрена, в котором было начато промышленное производство этого сплава. А кольчугалюминий делали в поселке (ныне городе) Кольчугино Владимирской области. Из кольчугалюминия был сделан первый советский металлический самолет АНТ-2 конструкции А. Н. Туполева.

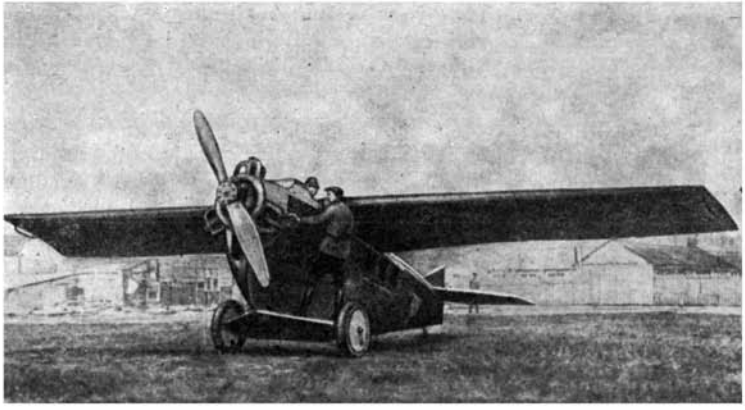
Подобные сплавы и сейчас важны для техники. Из сплава Д1 делают, в частности, лопасти самолетных винтов. Во время войны, когда летчикам нередко приходилось садиться на случайные площадки или, не выпуская шасси, на «брюхо», много раз случалось, что лопасти винтов сгибались при ударе о землю. Сгибались, но не ломались! Тут же в полевых условиях их выпрямляли и

снова летали с тем же винтом... Другой сплав того же семейства дюралюминов — Д16 используют в авиастроении иначе — из него делают нижние панели крыльев.

Принципиально новые сплавы появляются тогда, когда открываются новые фазы-упрочнители. Их искали, ищут и будут искать исследователи. Фазы — это, по существу, химические соединения-интерметаллиды, образующиеся в сплаве и заметно влияющие на его свойства. Разные фазы по-разному повышают прочность, коррозионную стойкость и другие практически важные характеристики сплава. Однако со времени открытия Вильма их найдено совсем немного — меньше десятка. Их образование возможно лишь при условии растворимости соответствующих элементов в алюминии. Очевидно, каждая из фаз-упрочнителей заслуживает достаточно обстоятельного рассказа.

Уже упоминалось, что первым алюминиевым сплавом был его сплав с кремнием, соседом по менделеевской таблице. Но свойства этого сплава были неудовлетворительны, и потому долгое время считали, что добавка кремния алюминию вредна. Но уже в начале 20-х годов нашего века было твердо установлено, что сплавы системы Al — Mg — Si (фаза Mg_2Si) обладают, подобно дюралюминам, эффектом упрочнения при старении. Предел прочности

Первый советский металлический самолет АНТ-2 был сделан из кольчуг-алюминия — сплава, подобного дюралюмину. Фотография 1924 г.



таких сплавов — от 12 до 36 кг/мм², в зависимости от содержания кремния и магния и от добавок меди и марганца.

Эти сплавы широко применяют в судостроении, а также в современном строительстве. Любопытная деталь: в наши дни в некоторых странах (в США, например) на строительство расходуется больше алюминия, чем на все виды транспорта, вместе взятые: самолеты, суда, железнодорожные вагоны, автомобили. В нашей стране алюминиевые сплавы широко применялись при строительстве Дворца пионеров на Ленинских горах и здания Комитета стандартов СССР на Ленинском проспекте в Москве, Дворца спорта в Киеве, а также многих других современных зданий. Тысячи сборных алюминиевых домиков успешно «работают» в Заполярье и в горных районах, там, где нет поблизости местных стройматериалов или строительство сопряжено с колоссальными трудностями. В такие места алюминиевые (в основном) дома доставляются алюминиевыми же (в основном) вертолетами.

Кстати, о вертолетах. Лопасти их винтов во всем мире делают из сплавов системы Al — Mg — Si, потому что эти сплавы обладают очень высокой коррозионной стойкостью и хорошо противостоят вибрационным нагрузкам. Именно это свойство первостепенно важно для вертолетчиков и их пассажиров. Малейшие коррозионные дефекты могут резко ускорить развитие усталостных трещин. Для спокойствия пассажиров отметим, что в действительности усталостные трещины развиваются достаточно медленно, и на всех вертолетах установлены приборы, подающие летчику сигнал о появлении первой мелкой трещинки. И тогда лопасти меняют, несмотря на то что они могли бы работать еще сотни часов.

Эффект старения присущ и сплавам системы Al — Zn — Mg. Эта система сразу же проявила себя дважды рекордсменом: рекордсменом по прочности — еще в 20-х годах получены алюминий-цинк-магниевые сплавы прочностью 55—60 кг/мм² — и «рекордсменом наоборот» по химической стойкости — листы и рулоны из таких тройных сплавов растрескивались, а то и рассыпались под влиянием атмосферной коррозии еще в процессе вылеживания, прямо на заводском дворе.

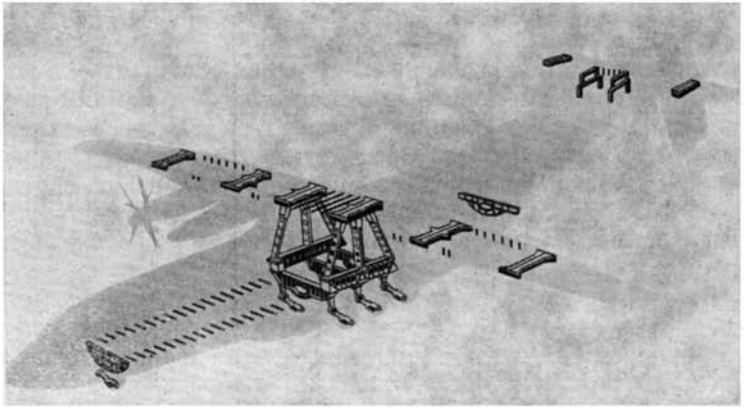
Десятки лет исследователи разных стран искали возможность повысить коррозионную стойкость подобных

сплавов. В конце концов уже в 50-х годах появились высокопрочные алюминиевые сплавы с цинком и магнием, обладающие удовлетворительной коррозионной стойкостью. Среди них — отечественные сплавы В95 и В96. В этих сплавах, помимо трех основных компонентов, есть также медь, хром, марганец, цирконий. При такой комбинации химических элементов существенно меняется характер распада пересыщенного твердого раствора, отчего и повышается коррозионная стойкость сплава.

Однако, когда авиаконструктор О. К. Антонов приступил к созданию гигантского самолета «Антей» и для силового каркаса «Антея» потребовались большие поковки и штамповки, равнопрочные во всех направлениях, сплавы В95 и В96 не подошли. В сплаве для «Антея» малые добавки марганца, циркония и хрома пришлось заменить железом. Так появился известный сплав В93.

В последние десятилетия возникли новые требования. Для широкофюзеляжных самолетов настоящего и ближайшего будущего, рассчитанных на 300—500 пассажиров и на 30—50 тыс. летных часов эксплуатации, повышаются главные критерии — надежность и долговечность. Широкофюзеляжные самолеты и аэробусы конструируют в основном из алюминиевых сплавов, от которых требуется и очень высокая прочность и очень высокая коррозионная стойкость. Почему прочность — понятно, почему

Силовой каркас «Антея» из сплава В93



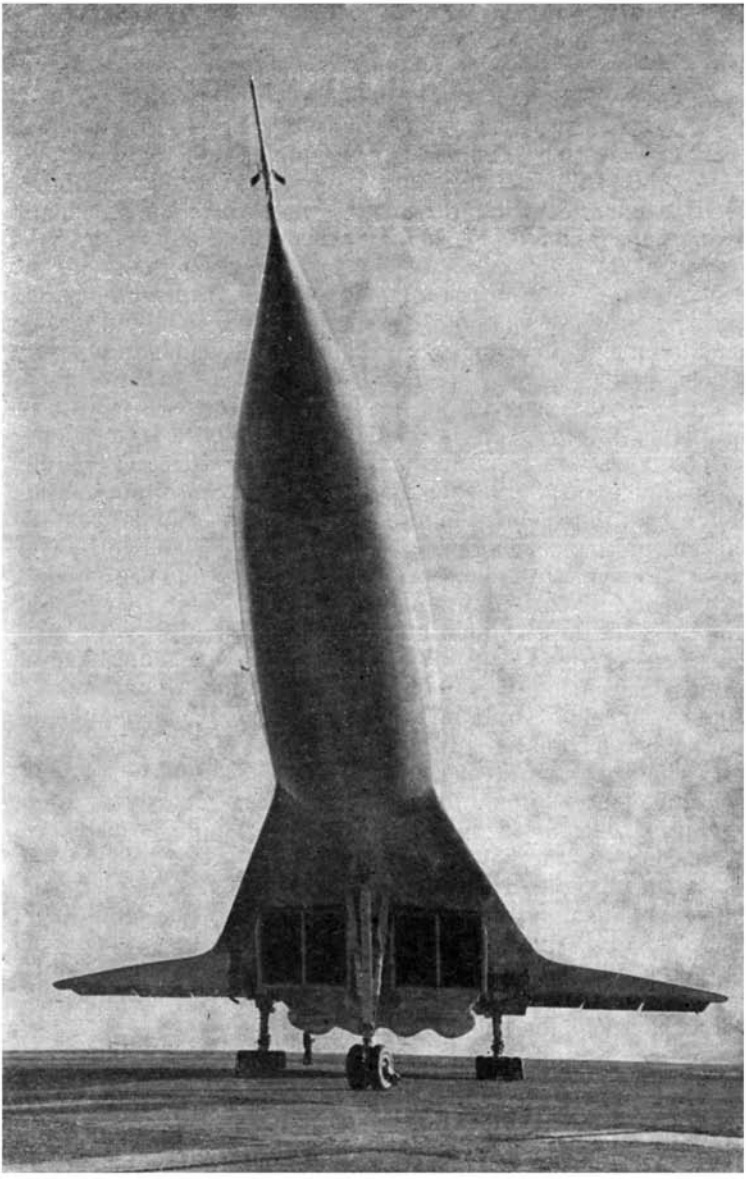
химическая стойкость — в меньшей мере, хотя приведенный выше пример с вертолетными лопастями, очевидно, достаточно нагляден. . .

Возникла концепция безопасно-повреждаемых конструкций, которая гласит: если в конструкции и появилась трещина, она должна развиваться медленно, и, даже достигнув значительных размеров, будучи легко обнаруживаемой, она, эта трещина, ни в коем случае не должна вызывать разрушения конструкции в целом. Это значит, что высокопрочные алюминиевые сплавы для таких самолетов должны обладать высокой вязкостью разрушения, высокой остаточной прочностью при наличии трещины, а это возможно лишь при высокой коррозионной стойкости.

Все эти свойства прекрасно сочетаются в алюминиевых сплавах повышенной чистоты: примесей железа — десятые доли процента, кремния — сотые, а натрия, микродобавки которого значительно улучшают свойства сплавов алюминия с кремнием, здесь должно быть не больше нескольких десятитысячных долей процента. А основа таких сплавов — система Al — Zn — Mg — Cu. Старение этих сплавов ведут таким образом, чтобы упрочняющие частицы стали несколько больше обычного (коагуляционное старение). Правда, при этом немного теряется прочность, и некоторые детали приходится делать более толстостенными, но это пока неизбежная плата за ресурс и надежность. Ирония судьбы: алюминиевые сплавы с цинком и магнием, бывшие когда-то самыми коррозионно-нестойкими, наука превратила в своего рода эталон коррозионной стойкости. Причины этого чудесного превращения — добавка меди и рациональные режимы старения.

Еще один пример совершенствования давно известных систем и сплавов. Если в классическом дюралюмине резко ограничить содержание магния (до сотых долей процента), но сохранить марганец и повысить концентрацию меди, то сплав приобретает способность хорошо свариваться плавлением. Конструкции из таких сплавов хорошо работают в температурном интервале от абсолютного нуля до +150—200° С.

В наше время некоторым техническим изделиям приходится попеременно воспринимать то умеренный жар, то неумеренный холод. Не случайно из подобных сплавов были изготовлены баки жидкого водорода и жидкого



Современный сверхзвуковой самолет

кислорода на американских ракетах «Сатурн», доставивших на Луну экипажи кораблей «Аполлон».

При решении земных проблем перевозки и хранения сжиженного газа с трехкомпонентными сплавами Al — Cu — Mn довольно успешно конкурируют очень легкие двухкомпонентные сплавы алюминия с магнием — магналии. Магналии не упрочняются термической обработкой. В зависимости от технологии изготовления и содержания магния их прочность меняется от 8 до 38 кг/мм². При температуре жидкого водорода они хрупки, но в среде жидкого кислорода и сжиженных горючих газов работают вполне успешно. Области их применения весьма обширны. В частности, они прекрасно зарекомендовали себя в судостроении: из магналиев изготовлены корпуса судов на подводных крыльях — «Ракет» и «Метеоров». Применяют их и в конструкциях некоторых ракет.

Особо следует отметить возможность использования малолегированных магналиев для упаковки пищевых продуктов. Консервные банки, обертка для сыров, фольга для тушения мяса, банки для пива, крышки для бутылок с молочнокислыми продуктами — вот не полный перечень околопищевых применений этих сплавов. Скоро в нашей стране алюминиевые консервные банки будут выпускаться миллиардами штук, и тогда определение Александра Евгеньевича Ферсмана — «металл консервной банки» — перейдет от олова к алюминию. Но вернемся к фазам-упрочнителям.

В 1965 г. группой советских ученых был открыт эффект упрочнения при старении в сплавах системы Al — Li — Mg. Эти сплавы, в частности сплав 01420, имеют такую же прочность, как дюралюмины, но при этом они на 12% легче и имеют более высокий модуль упругости. В конструкциях летательных аппаратов это позволяет получить 12—14%-ный выигрыш в весе. К тому же сплав 01420 хорошо сваривается, обладает высокой коррозионной стойкостью. К сплавам этой системы и сегодня во всем мире проявляют повышенный интерес.

Быстрое охлаждение преобразует кристаллы

Прежде чем получить слитки или фасонные отливки из алюминиевого сплава, металл нужно очистить от газов и твердых неметаллических включений. Из газов в

жидком алюминии растворен главным образом водород. Чем выше температура расплава, тем его больше. При остывании и кристаллизации он не успевает выделиться и остается в металле в виде мельчайших, а иногда и довольно крупных пор. Водород приносит много неприятностей: пустоты в фасонном литье, пузыри в листах и профилях, поры при сварке плавлением. И только в одном случае водород оказался весьма полезным — речь идет о так называемом пеноалюминии, напоминающем хороший голландский сыр (только пор в таком металле гораздо больше, и «слезу» он не пускает). Удельный вес пеноалюминия может быть доведен до 0,3—0,5 г/см^3. Поры в нем замкнутые, и металл свободно плавает в воде. У него исключительно низкая тепло- и звукопроводность, он режется и паяется. Чтобы получить рекордное количество пустот, жидкий алюминий, по «рецепту» профессора М. Б. Альтмана, перегревают и затем вводят в него гидрид циркония или титана, который немедленно разлагается, выделяя водород. Тут же металл, вскипающий огромным количеством пузырьков, быстро разливают в формы.

Но во всех других случаях от водорода стараются избавиться. Самый лучший способ для этого — продувка расплава хлором. Пузырьки хлора, двигаясь через жидкий алюминий, вбирают в себя атомы и мельчайшие пузырьки водорода, захватывают взвешенные частицы шлака и окисных пленок. Большой эффект дает вакуумирование жидкого алюминия, что убедительно показано советским ученым К. Н. Михайловым.

Все неметаллические включения особенно вредны при медленной кристаллизации металла, поэтому при литье всегда стремятся увеличить скорость кристаллизации. Фасонные детали отливают не в земляные формы, а в металлические кокили; при литье слитков чугунные изложницы заменяют медными с водяным охлаждением. Но даже при самом быстром отводе тепла от стенки изложницы или формы после кристаллизации первого тонкого слоя между стенкой и этой корочкой появляется воздушный зазор. Воздух плохо проводит тепло... Скорость отвода тепла от металла резко падает.

Долгое время все попытки радикально ускорить охлаждение стенок терпели неудачу из-за этого воздушного зазора. В конце концов верное решение было найдено, как

это нередко бывает в технике, совершенно «с другой стороны»: вместо борьбы с потерями тепла в воздушном зазоре ликвидировали сам зазор. Охлаждающей водой стали орошать непосредственно кристаллизующийся металл. Так родился метод непрерывного литья алюминиевых слитков.

В медный или алюминиевый кристаллизатор небольшой высоты заливается жидкий металл. В кристаллизатор вдвинут поддон, заменяющий неподвижное дно. Как только начинается затвердевание алюминия, поддон медленно опускают — постепенно и с той же скоростью, с какой идет процесс кристаллизации. А сверху непрерывно доливают жидкий металл.

Процесс регулируют так, чтобы лунка расплавленного алюминия находилась в основном ниже кромки кристаллизатора, куда непосредственно на застывающий слиток подается вода.

Освоение непрерывного литья слитков из алюминиевых сплавов происходило в трудные годы войны. Но к 1945 г. на наших металлургических заводах не осталось ни одной изложницы для алюминиевых слитков. Качество литого металла радикально улучшилось. Большая роль в разработке непрерывного литья алюминия принадлежит А. Ф. Белову, В. А. Ливанову, С. М. Воронову и В. И. Добаткину. Кстати, метод непрерывной разливки стали в черной металлургии, освоение которого началось в последующие годы, многим обязан именно успешному освоению непрерывного литья алюминия.

Позже Ф. И. Квасов, З. Н. Гецелев и Г. А. Балахонцев выдвинули оригинальную идею, позволившую кристаллизовать многотонные алюминиевые слитки вообще без форм. В процессе кристаллизации жидкий металл удерживается в подвешенном состоянии электромагнитным полем.

Не менее остроумным был разработанный в годы войны В. Г. Головкиным непрерывный способ производства литой алюминиевой проволоки диаметром до 9 мм. Из горизонтального отверстия в печи непрерывно выливалась струя жидкого металла. Прямо на выходе на металл подавалась охлаждающая вода, а вскоре частично отвержденная струйка подхватывалась роликами и вытягивалась дальше. Поверхность такой проволоки получалась гладкой и блестящей, по прочности она не уступала холоднотя-

путой. А потребность в ней была громадной. Каждому, кто летал на самолете, приходилось видеть бесконечные ряды заклепок на крыльях и фюзеляже. Но, видимо, далеко не все знают, что число этих заклепок на истребителе военного времени доходило до 100—200 тыс. штук, а на бомбардировщике — даже до миллиона...

Рассказывая о фазах-упрочнителях, мы подчеркивали, что они — результат растворения соответствующих металлов в алюминии и химического взаимодействия с ним. Это в высшей степени полезные включения. С окисными же включениями ведут упорнейшую борьбу на всех стадиях производства. Но такова уж диалектика свойств вещества: нерастворимые в алюминии и наносящие ему вред окисные включения совершенно изменили свое качество, как только их превратили в тончайшие пленки.

САП и САС

Если жидкий алюминий распылить, получатся более или менее округлые частицы, сплошь покрытые тонкими пленками окиси. Эти частицы (они называются пульверизатом) размалывают в шаровых мельницах. Получаются тончайшие «лепешки» толщиной 0,1 мкм. Если такую пудру предварительно не окислить, то при соприкосновении с воздухом она мгновенно взорвется — произойдет бурное окисление. Поэтому в мельницах создают инертную атмосферу с регулируемым содержанием кислорода, и процесс окисления пудры идет постепенно.

На первой стадии размола насыпной вес пудры уменьшается до 0,2 г/см^3, содержание окиси алюминия постепенно увеличивается до 4—8%. Размол продолжается, мелкие частицы укладываются более плотно, не слипаются между собой, так как к пудре специально добавляют жир, и насыпной вес материала повышается до 0,8 г/см^3. Окисление происходит достаточно интенсивно, и содержание окиси алюминия достигает 9—14%. Постепенно жир почти полностью улетучивается, и мельчайшие окисленные частицы «склепываются», сращиваются в более крупные конгломераты.

Такая «тяжелая» пудра (в ней содержится до 20—25% окиси) уже не летит как пух, ее можно спокойно ссыпать в стаканы. Затем порошок брикетируют в прессах под

давлением 30—60 кг/мм² и при температуре 550—650° С. После этого материал приобретает металлический блеск, он имеет сравнительно высокую прочность, электро- и теплопроводность. Из брикетов можно прессовать, прокатывать, ковать трубы, листы, прутки и другие изделия. Все эти полуфабрикаты именуются САП — по первым буквам слов «спеченный алюминиевый порошок».

При содержании окиси алюминия 20—25% прочность САП достигает максимума — 45—48 кг/мм². Иначе говоря, благодаря окиси прочность алюминия увеличивается в 6 раз. Объясняется это, конечно, не просто присутствием окиси алюминия, а ее дисперсностью, способом наращивания пленки, механизмом ее взаимодействия с алюминием.

Чем меньше расстояние между частицами, тем прочнее САП. Благодаря тому что природа дисперсных образований в обычных стареющих алюминиевых сплавах и в САП различна, эти материалы очень различаются и по своим свойствам. САП сохраняет высокую прочность до 500—600° С, а все алюминиевые сплавы при этой температуре переходят в полужидкое или вязкое состояние. Тысячи часов при температуре до 500° С в общем мало сказываются на прочности САП, потому что взаимодействие окисных частиц и алюминиевой матрицы мало меняется после нагрева. Сплавы же алюминия при таком испытании совершенно теряют прочность.



Буля искусственного рубина, выращенная из окиси алюминия на аппарате конструкции советского ученого С. К. Попова. Такие кристаллы нужны часовой промышленности и лазерной технике

САП не нуждается в закалке, по коррозионной стойкости он близок к чистому алюминию. По

электропроводности и теплопроводности этот материал ближе к чистому алюминию, чем стареющие сплавы такой же прочности. Характерная особенность САП — адсорбция огромного количества влаги разветвленной поверхностью окисленных частиц.

Поэтому САП необходимо хорошо дегазировать в вакууме, нагревая материал до точки плавления алюминия. Из САП изготовляют поршни двигателей, работающих при температуре до 400 и даже 450° С, материал этот перспективен для судостроения и химического машиностроения.

Заканчивая рассказ о применении алюминия как конструкционного материала, надо упомянуть и о его спеченных сплавах с кремнием, никелем, железом, хромом, цирконием. Они называются САС — по первым буквам слов «спеченный алюминиевый сплав». Сплавы имеют низкий коэффициент линейного расширения, и это позволяет использовать их в сочетании со сталью в механизмах и приборах. У обычного же алюминия коэффициент линейного расширения примерно вдвое выше, чем у стали, и это вызывает большие напряжения, искажения размеров и нарушения прочности.

Рассказать об элементе № 13 можно, конечно же, гораздо больше, чем о металле алюминии. С «биографией» элемента № 13 связана судьба многих научных проблем и открытий, самых разных процессов и продуктов — красок, полимерных материалов, катализаторов и многих других.

И все-таки не будет ошибки, если утверждать, что металл алюминий по значимости в современной технике, в современной жизни — важнее, нежели все соединения алюминия, вместе взятые.

НЕ ТОЛЬКО ЛЕГЕНДА. Во многих популярных книгах по химии и металлургии приводится рассказ о том, что алюминий якобы был известен еще в древности. Некий изобретатель (имя его осталось неизвестным) принес одному из владык чашу из металла — очень легкого, но внешне похожего на серебро. История закончилась плачевно: изобретателя казнили, поскольку владыка боялся, как бы новый металл не обесценил его серебро.

Скорее всего, эта история — не больше чем красивая сказка. А вот некоторыми соединениями алюминия люди пользовались и в древности. И не только глиной, основу которой составляет Al_2O_3.

В «Естественной истории» Плиния Старшего упоминается, что квасцы (их формула $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) еще на рубеже старой и новой эры применяли в качестве протравы при крашении тканей. В начале нашей эры римский полководец Архелай во время войны с персами приказал обмазать деревянные башни квасцами. В результате дерево приобрело огнестойкость, и персы не смогли поджечь укрепления римлян.

АЛЮМИНОТЕРМИЯ. В 1865 г. известный русский химик Н. Н. Бекетов открыл метод восстановления металлов с помощью алюминия, получивший название алюминотермии. Сущность метода состоит в том, что при поджигании смеси окислов многих металлов с элементным алюминием происходит восстановление этих металлов. Если окисел взят в избытке, то полученный металл будет почти свободным от примеси элемента № 13. Этим методом сейчас широко пользуются при получении хрома, ванадия, марганца.

СИНТЕТИЧЕСКИЙ КРИОЛИТ. Для получения алюминия электролизом необходим криолит. Этот минерал, внешне похожий на лед, позволяет намного снизить температуру плавления глинозема — сырья для производства алюминия. Состав криолита $3NaF \cdot AlF_3$. Единственное крупное месторождение этого минерала почти исчерпано, и можно сказать, что алюминиевая промышленность мира работает сейчас на синтетическом криолите. В нашей стране первые попытки получить искусственный криолит сделаны еще в 1924 г. В 1933 г. неподалеку от Свердловска вступил в строй первый криолитовый завод. Существуют два основных способа производства этого минерала — кислотный и щелочной, первый используется шире. В этом случае сырьем служит плавиковый шпат CaF_2, который обрабатывают серной кислотой и получают фтористый водород. Растворив в воде, его превращают в плавиковую кислоту, которая взаимодействует с гидроокисью алюминия. Полученную фторалюминиевую кислоту H_3AlF_6 нейтрализуют содой. В осадок выпадает мало растворимый в воде криолит.

ПЕРВЫЙ КАТАЛИЗАТОР. Уже много лет не прекращаются разговоры о катализаторах К. Циглера и Д. Натта — элементоорганических соединениях, революционизировавших производство многих полимерных материалов, прежде всего синтетических каучуков. Полимеры, полученные с помощью таких катализаторов, отличаются особенно четкой структурой и оттого — лучшими физико-химическими свойствами. Первыми катализаторами стереоспецифической полимеризации были алюминийорганические соединения.

И ВСЕ ЭТО — ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ! Алюминий давно уже перестал быть драгоценным металлом, но некоторые его соединения по-прежнему остаются драгоценными камнями. Монокристаллы окиси алюминия с небольшими добавками красящих окислов — это и ярко-красный рубин и сияющий синий сапфир — драгоценные камни первого — высшего порядка. Цвет им придают: сапфиру — ионы железа и титана, рубину — хрома. Чистая кристаллическая окись алюминия бесцветна, ее называют корундом. Алюминий входит также в состав турмалина, бесцветного лейкосапфира, желтого «восточного топаза» и многих других ценных камней. В заводских масштабах производятся искусственные корунд, сапфир и рубин, эти камни нужны не только ювелирам, но и многим отраслям современной техники. Достаточно вспомнить о рубиновых лазерах, о часах «на пятнадцати камнях», о наждаке, который делается преимущественно из корунда, получаемого в электропечах, о сапфировых окнах «Токамака» — одной из первых установок для изучения термоядерных процессов.

ТОЛЬКО ОДИН ИЗОТОП. Природный алюминий состоит только из одного «сорта» атомов — изотопа с массовым числом 27. Известны несколько искусственных радиоактивных изотопов элемента № 13, большинство из них — короткоживущие и лишь один — алюминий-26 имеет период полураспада около миллиона лет.

АЛЮМИНАТЫ. Алюминатами называют соли ортоалюминиевой H_3AlO_3 и метаалюминиевой $HAlO_2$ кислот. Среди природных алюминатов — благородная шпинель и драгоценный хризоберилл. Алюминат натрия $NaAlO_2$, образующийся при получении глинозема, применяют в текстильном производстве как протраву. В последнее время приобрели практическое значение и алюминаты редкоземельных элементов, отличающиеся высокой тугоплавкостью и характерной, во многих случаях красивой, окраской. Алюминаты лантана и самария — кремовые, европия, гадолиния и диспрозия — розовые, неодима — сиреневые, празеодима — желтые. Эти материалы считаются перспективными в производстве специальной керамики и оптических стекол, а также в ядерной энергетике: некоторые редкоземельные элементы отличаются исключительно высокой способностью к захвату тепловых нейтронов. Подробнее об этом — в рассказах о лантаноидах.

УЧИТЕЛЬ — ОБ УЧЕНИКЕ. «...Я считаю, что сделал открытие: открыл человека. В 1880 году вскоре после моего возвращения из Японии, где я преподавал четыре года химию, я обратил внимание на шестнадцатилетнего паренька. Этот юноша приходил в лабораторию, чтобы за несколько центов купить стеклянные трубки,

пробирки или еще что-нибудь в этом роде. Я ничего не знал об этом мальчике, но часто думал, что, возможно, он станет ученым — ведь он занимается исследованиями в те годы, когда другие подростки проводят время только в играх и развлечениях. Этот подросток и был Чарльз М. Холл, человек, в 23 года открывший метод выделения алюминия из руд.

Чарльз поступил в колледж, и после того как он прошел часть обязательного курса, я забрал его к себе в лабораторию. Как-то, беседуя со студентами, я сказал: «Изобретатель, которому удастся разработать дешевый способ получения алюминия и сделать алюминий металлом массового потребления, окажет большую услугу человечеству и заслужит славу выдающегося ученого».

Я услышал, как, обернувшись к одному из своих сокурсников, Чарльз сказал: «Я займусь этим металлом». И он принялся за работу. Он испробовал множество методов, но все безуспешно. Наконец, Холл остановился на электролизе. Я отдал ему старые, ненужные приборы и батареи. Те из вас, кто видел электрические батареи, рассмеялись бы при виде того, что смог соорудить Холл из разных чашек с кусками угля. Но ток мы получили такой, какой нам был нужен.

Вскоре после этого Холл закончил колледж и забрал это сооружение к себе. Он устроил свою лабораторию в лесу неподалеку от дома, упорно продолжал свои опыты и часто рассказывал мне о результатах.

Нужно было найти растворитель для окиси алюминия — основного алюминиевого сырья. И через шесть месяцев Холл установил, что окисел хорошо растворим в расплаве фтористого алюмината натрия $3NaF \cdot AlF_3$.

Однажды утром Холл вбежал ко мне с радостным возгласом: «Профессор, я получил его!» На протянутой ладони лежало двенадцать маленьких шариков алюминия, самого первого алюминия, полученного электролизом. Это произошло 23 февраля 1886 года».

Это рассказ профессора Иветта, перепечатанный нами из сборника «Вспышка гения», составленного по первоисточникам американским ученым А. Гарретом.

АЛЮМИНИЙ В РАКЕТНОМ ТОПЛИВЕ. При сгорании алюминия в кислороде и фторе выделяется много тепла. Поэтому его используют как присадку к ракетному топливу. Ракета «Сатурн», к примеру, сжигала за время полета 36 т алюминиевого порошка. Идею использования металлов в качестве компонента ракетного топлива впервые высказал Ф. А. Цандер.

КРЕМНИЙ



Чем знаменит кремний? Во-первых, этот элемент — второй по распространенности на Земле после кислорода. Масса земной коры более чем на четверть —27,6% — состоит из кремния.

Во-вторых, этот элемент — ближайший аналог углерода со всеми, как говорится, вытекающими отсюда последствиями.

Очевидно, с этих точек зрения и стоит рассматривать кремний — достаточно обыкновенный и достаточно необыкновенный элемент.

Природные соединения

«Показывают мне,— писал в одной из своих популярных книг академик А. Е. Ферсман,— самые разнообразные предметы: прозрачный шар, сверкающий на солнце чистотой холодной ключевой воды, красивый, пестрого рисунка агат, яркой игры многоцветный опал, чистый песок на берегу моря, тонкую, как шелковинка, нитку из плавленого кварца или жароупорную посуду из него, красиво ограненные груды горного хрусталя, таинственный рисунок фантастической яшмы, окаменелое дерево, превращенное в камень, грубо обработанный наконечник стрелы древнего человека... все это одно и то же химическое соединение элементов кремния и кислорода».

Как ни разнообразен этот перечень, он, конечно, не исчерпывает многообразия природных соединений кремния. Начнем, однако, с упомянутых. «Грубо обработанный наконечник стрелы древнего человека» был сработан из кремня. А что такое кремень? Современный человек видел эти наконечники, равно, как и кремневые ружья, разве только в историческом музее. «Кремни», вставляемые в зажигалки курильщиков, ни внешне, ни по составу нимало не похожи на те кремни. Впрочем, многие из нас в детстве высекали искры, ударяя камешком о камешек, и скорее всего, тогда в наших руках были настоящие кремни.



Йенс Якоб Берцелиус (1779—1848) — выдающийся шведский химик и минералог, продолживший труды Ломоносова, Лавуазье, Дальтона. Ему удалось первому выделить элементный кремний. В 1814 г. Берцелиус ввел современные обозначения химических элементов первыми буквами их латинских или греческих названий

Так что такое кремень? Химик на этот вопрос ответит буквально по Ферсману: двуокись кремния, кремнезем. Возможно, при этом добавит, что кремнезем кремня — аморфный, в отличие от кристаллического кремнезема кварцевого песка и горного хрусталя, и что часть химиков считает кремень кристаллогидратом $m\,SiO_2 \cdot n\,H_2O$.

Геолог на тот же вопрос ответит иначе, но тоже в общем-то будничпо: минеральное образование, распространенное и мало интересное, пласты и «желваки» кремня обычно залегают среди известняков и меловых отложений...

И лишь гуманитарий-историк отзовется, должен отозваться, о кремне восторженно, ибо именно кремень — невзрачный и не очень прочный камень — помог в свое время человеку стать Человеком. Каменный век — век кремневых орудий труда. Причиной тому не только и не столько распространенность и доступность кремня, сколько способность его при сколе образовывать острые режущие кромки.

Обратимся теперь к кристаллическим аналогам кремня: «красиво ограненные груды горного хрусталя», «чистый песок на берегу моря»... Разница между ними небольшая, по существу лишь в размерах и примесях. Чистый песок — чистая кристаллическая двуокись кремния. Чистой воды горный хрусталь — то же самое. И что еще очень

важно, оба этп вещества — полимеры, неорганические полимеры.

Одним из первых предположенпе о полимерном строении двуокиси кремния высказал Дмитрий Иванович Менделеев. Именно этим обстоятельством объяснял он нелетучесть и тугоплавкость веществ состава SiO_2 или, правильнее, $(SiO_2)_n$. Рентгеноструктурные исследования наших дней подтвердили правильность этой догадки. Установлено, что кристаллический кремнезем представляет собой трехмерный сетчатый полимер. Цепочка кремнекислородных тетраэдров очень прочна, связь кремния с кислородом намного прочнее, чем, например, связь между атомами углерода в цепях органических полимеров. Кремнекислородным цепям хватает и гибкости, но в мире минералов они образуют жесткие сплетения в виде пространственных решеток и сеток, которые хрупки, неподатливы при механической обработке. Чтобы кремнекислородные цепочки остались гибкими, эластичными, их нужно изолировать одну от другой, окружить другими атомами или группами атомов. Это сделали химики, синтезировавшие

Кристаллы искусственного кварца, выращенного в промышленных условиях. Спичечный коробок, поставленный рядом,— свидетельство внушительных размеров искусственных кристаллов



многочисленные ныне кремнийорганические полимеры, речь о которых ниже. Впрочем, и природа дала великолепный образец волокнистого по структуре полимерного соединения кислорода и кремния — это асбест.

Сегодня очень непросто ответить на детский вопрос, какая из разновидностей кристаллической двуокиси кремния — песок или горный хрусталь — важнее для современного человека. Если брать в расчет только природный горный хрусталь, запасы которого практически исчерпаны, то ответ однозначен: конечно, песок. Из кварцевого песка делают кварцевое стекло, а из него — превосходную лабораторную посуду, баллоны ламп специального назначения и многое другое. Горный же хрусталь — не только поделочный материал, он и пьезоэлектрик. Он нужен радиотехнике во все возрастающих количествах, и вряд ли возможно было бы быстрое развитие этой отрасли, если бы люди не научились выращивать крупнокристаллический искусственный кварц в виде монокристаллов.

В 30-х годах Александр Евгеньевич Ферсман писал: «Через несколько десятков лет геологи не будут больше с опасностью для жизни взбираться на вершины Альп, Урала или Кавказа в погоне за кристаллами, не будут добывать их в безводных пустынях Южной Бразилии или в наносах Мадагаскара. Я уверен, что мы будем по телефону заказывать нужные куски кварца на государственном кварцевом заводе». Кварцевые заводы появились даже раньше, чем предсказывал ученый. Они выпускают кристаллы кварца, ничем не уступающие природному горному хрусталю, в количествах, достаточных не только для радиоэлектронной промышленности, не только для оптики, но и для украшений. Сомневающимся в этом утверждении рекомендуем обратиться в ближайший от их дома ювелирный магазин.

Кремний — элементный

Мы умышленно ограничили рассказ о природных соединениях кремния тремя веществами и одним, по существу, соединением. Обо всем в коротком очерке все равно не расскажешь, а соединения с кислородом — самые важные. Вернемся, однако, собственно к кремнию.

Несмотря на распространенность в природе, этот элемент открыли сравнительно поздно. В 1825 г. выдающий-

ся шведский химик и минералог Йенс Якоб Берцелиус сумел в двух реакциях выделить не очень чистый аморфный кремний в виде коричневого порошка. Для этого он восстановил металлическим калием газообразное вещество, известное ныне как тетрафторид кремния SiF_4, и кроме того, провел такую реакцию: $K_2SiF_6+4K \rightarrow 6KF+Si$.

Новый элемент был назван силицием (от латинского silex — кремень). Русское название этого элемента появилось спустя девять лет, в 1834 г., и благополучно дожило, в отличие, скажем, от «буротвора», до наших дней.

Кремний, как и углерод, образует различные аллотропические модификации. Кристаллический кремний так же мало похож на аморфный, как алмаз на графит. Это твердое вещество серо-стального цвета с металлическим блеском и гранецентрированной кристаллической решеткой того же типа, что у алмаза. Впрочем, аморфный кремний, как выяснилось, тоже не аморфный, а мелкокристаллический.

Первый промышленный способ производства кремния, изобретенный во второй половине XIX в. известным русским химиком Н. Н. Бекетовым, основан на восстановлении четыреххлористого кремния $SiCl_4$ парообразным цинком. Технически чистый кремний (95—98% Si) сейчас получают главным образом восстановлением кремнезема в электрической дуге между графитовыми электродами. Используется до сих пор изобретенный еще в прошлом веке способ восстановления кремнезема коксом в электрических печах. Этот способ также дает технический кремний, нужный металлургии как раскислитель, связывающий и удаляющий из металла кислород, и как легирующая добавка, повышающая прочность и коррозионную стойкость сталей и многих сплавов на основе цветных металлов. Впрочем, здесь важно «не переборщить»: избыток кремния может привести к хрупкости.

Не отошел в прошлое и бекетовский способ получения кремния (в реакции между парами цинка и тетрахлоридом кремния — летучей бесцветной жидкостью с температурой кипения всего 57,6° С). Это один из способов получения высокочистого полупроводникового кремния, о котором определенно наслышаны читатели этой книги.

Полагают, что при абсолютном нуле идеально чистый и идеально правильный монокристаллический кремний должен быть идеальным электроизолятором. Но идеаль-

ная чистота так же недостижима, как и абсолютный нуль. В нашем случае это, что называется, к добру. Не идеальный, а просто высокочистый и сверхчистый кремний стал важнейшим полупроводниковым материалом. При температуре, отличной от абсолютного нуля, в нем возникает собственная проводимость, причем носителями электрического тока являются не только свободные электроны, но и так называемые дырки — места, покинутые электронами.

Вводя в сверхчистый кремний те или иные легирующие добавки (в микроколичествах; обычно это делается с помощью ионно-лучевых установок), в нем создают проводимость того или иного типа. Добавки элементов третьей группы менделеевской таблицы ведут к созданию дырочной проводимости, а пятой — электронной. Что значат для нас сегодня полупроводники, объяснять, вероятно, излишне. Расскажем лучше вкратце о способах получения полупроводникового кремния.

Один из этих способов упомянут выше. Заметим только, что реакцию высокочистых паров цинка с очень чистым четыреххлористым кремнием проводят при температуре 950° С в трубчатом реакторе, изготовленном из плавленого кварца. Элементный кремний образуется в виде игольчатых кристаллов, которые потом измельчают и промывают соляной кислотой, разумеется, тоже весьма чистой. Затем следует еще одна ступень очистки — зонная плавка, и лишь после нее поликристаллическую кремниевую массу превращают в монокристаллы.

Есть и другие реакции, в которых получают высокочистый полупроводниковый кремний. Это восстановление водородом трихлорсилана $SiHCl_3$ или четыреххлористого кремния $SiCl_4$ и термическое разложение моносилана, гидрида кремния SiH_4 или тетраиодида SiJ_4. В последнем случае разложение соединения происходит на разогретой до 1000° С танталовой ленте. Дополнительная очистка зонной плавкой следует после каждой из этих реакций.

В полупроводниковом кремнии содержание примесей крайне мало — 10^{-5}—10^{-6}% и даже меньше.

Кремнийорганика

Первое органическое соединение, содержащее кремний, было получено еще в 1845 г. в реакции этилового спирта с четыреххлористым кремнием: $SiCl_4+4C_2H_5OH\rightarrow$

$\rightarrow Si(OC_2H_5)_4+4HCl$. Но это не был первый синтез кремнийорганического соединения в том смысле, какой вкладывает в это понятие современная химическая номенклатура. Кремнийорганическими сейчас признают лишь те соединения, в которых есть связь углерод — кремний. Так что первое кремнийорганическое соединение — тетраэтилсилиций $Si(C_2H_5)_4$ — было получено лишь в 1863 г.

Конечно, в то время никто не предполагал, что спустя 100 лет кремнийорганика разовьется в самостоятельную и важную ветвь химической науки, что кремнийорганические соединения, особенно полимерные, станут первостепенно важны для многих видов промышленности, для транспорта и строительства, даже для быта.

Опытная хозяйка перед стиркой смажет руки силиконовым кремом, который предохранит их не только от воды, но и от разъедающего действия соды или стирального порошка. Сдавая в чистку платье или костюм, мы охотно доплачиваем за несминаемую складку и за «пропитку», благодаря которой платье будет меньше грязниться. И в том и в другом случае нашу одежду на фабрике химической чистки обработают кремнийорганическими жидкостями...

Этот же раздел химической науки подарил нам самые теплостойкие и в то же время самые морозостойкие синтетические каучуки. Температурный интервал работоспособности кремнийорганических каучуков от —80 до +260° С, и эти каучуки уже давно существуют не в виде экзотических лабораторных образцов, а в виде массовой промышленной продукции.

Для современной электротехники очень важны кремнийорганические лаки, представляющие собой растворы кремнийорганических полимеров. Они обладают отличными электроизоляционными свойствами, устойчивы к атмосферным воздействиям, перепадам температур, солнечной радиации. Вот лишь один пример эффективности подобных материалов в технике. До внедрения кремнийорганических лаков изоляция электродвигателя врубовой машины в условиях шахты служила в среднем 5 месяцев. Когда в качестве изоляции стали применять кремнийорганический лак, срок службы двигателя до первого ремонта вырос до 3 лет.

Подобных примеров можно привести десятки, и число их будет множиться с каждым годом: появляются новые



Академик К. А. Андрианов (1904—1978) первым в мире получил кремнийорганические полимеры — полиорганосилоксаны. Под его руководством проведены работы по синтезу термостойких кремнийорганических полимеров и материалов на их основе, нашедших широкое применение во многих отраслях промышленности

вещества, в состав которых наряду с кремнием и традиционными элементами органического мира входят алюминий, титан и другие металлы. Каждый привносит в молекулу что-то свое, и на каком-то этапе количество переходит в качество.

Многие известные ученые работали и продолжают работать в этой области химии. Советскую школу кремнийоргаников основал академик К. А. Андрианов, который еще в 1937 г. получил первые в мире кремнийорганические полимеры — полиорганосилоксаны.

Кремний и жизнь

В обзорной статье о кремнии, написанной еще лет десять назад, такой раздел был бы необязателен. Слишком мало знала наука о роли кремния в жизни высших животных и человека. Известно было, что кремний (его двуокись) составляет основу скелетов у некоторых морских организмов — радиолярий, диатомей, некоторых губок, морских звезд. Известно также, что он нужен растениям: от злаков и осоки до пальм и бамбука. Чем жестче стебель растения, тем больше в его золе находят кремния. Растения, как и морские животные, берут кремний из воды. И в пресной, и в соленой воде растворено около 3 мг/л кремния (в виде кремниевых кислот и их солей). Роль же

кремния в жизни высших животных и человека долгое время оставалась неясной. Было широко распространено мнение о биологической инертности и бесполезности соединений кремния.

Но, с другой стороны, давно известно серьезное заболевание — силикоз, вызываемое длительным вдыханием пыли, содержащей свободную двуокись кремния. Некоторые кремнийорганические соединения — арилсилатроны оказались токсичными для всех теплокровных животных.

И в то же время известно, что в человеческом организме кремний есть практически повсеместно, больше всего — в костях, коже, соединительной ткани, а также в некоторых железах. При переломах костей содержание кремния в месте перелома возрастает почти в 50 раз. Минеральные воды с высоким содержанием кремния (например, известная кавказская вода «Джермук») оказывают благотворное влияние на здоровье людей, особенно пожилых.

Нельзя сказать, что роль кремния в жизни выяснена уже окончательно — скорее, наоборот: появление новой информации все больше осложняет картину. Синтезом и исследованием биологически активных соединений кремния сейчас заняты во многих лабораториях мира. Очень активно работают над комплексом проблем, который кратко можно назвать так же, как названа эта глава, т. е. кремний и жизнь, сотрудники Иркутского института органической химии во главе с членом-корреспондентом Академии наук СССР М. Г. Воронковым. В одной из своих статей он писал: «Уже имеющиеся многочисленные наблюдения позволяют прийти к заключению о необходимости широких и тщательных исследований (в том числе на молекулярном уровне) роли кремния в живых организмах и изыскания возможностей использовать соединения этого элемента для лечения и профилактики различных заболеваний и травм, а также для борьбы со старением». Пояснения здесь, наверное, требует лишь последний тезис. Дело в том, что установлены возрастные особенности кремниевого обмена в организме: с возрастом содержание этого элемента в костной ткани, артериях, коже существенно уменьшается...

Этот раздел наших знаний об элементе № 14 еще не стал сводом общепринятых, устоявшихся истин. Но, очевидно,

именно здесь проходит в наши дни передний край борьбы за познание кремния — ближайшего аналога углерода, жизненно важного элемента.

КОРОТКО ОБ ИЗОТОПАХ. Природный кремний состоит из трех изотопов с массовыми числами 28, 29 и 30. Преобладает (92,27%) легкий изотоп — кремний-28. Известны также несколько радиоактивных изотопов кремния; долгоживущий лишь один кремний-32 с периодом полураспада около 710 лет.

БОЛЬШЕ ВСЕГО — В СИЛИКАТАХ. Во всех природных соединениях кремний связан с кислородом. На долю кремнезема (во всех его разновидностях) приходится около 12% массы земной коры. Намного больше доля силикатов и алюмосиликатов: 75% массы земной коры составлено из этих соединений кремния, кислорода и других элементов, в первую очередь алюминия.

ФЕРРОСИЛИЦИЙ. Сплав кремния с железом — ферросилиций широко используется в черной металлургии и для изготовления кислотоупорных изделий. Этот сплав готовят, прокаливая смесь двуокиси кремния, угля и железной руды в доменных или электрических печах. На ферросилиций с 15% Si не действуют большинство кислот; правда, он подвержен разрушению соляной кислотой. Чтобы ферросилиций был устойчив к действию и этой кислоты, нужно, чтобы в нем было не меньше 50% Si.

КАРБОРУНД — СОПЕРНИК АЛМАЗА. Это соединение, как и многие карбиды, отличается прочностью, твердостью, жаропрочностью и химической стойкостью. По твердости кристаллы SiC уступают лишь алмазу и боразону, но поскольку карбид кремния значительно дешевле, его широко применяют для обработки твердых материалов. Получают карборунд в реакции кварцевого песка с углем, проходящей в электрической печи при температуре около 2000° С. Чистый карборунд бесцветен, ему, как и кремнию, свойственны качества полупроводника. А еще это единственное соединение, в котором есть связь кремний — углерод и которое тем не менее не относят к кремнийорганическим соединениям. Очевидно, потому, что вообще все карбиды считаются неорганическими соединениями.

СОЛНЕЧНЫЕ БАТАРЕИ. На спутниках, луноходах, космических кораблях и станциях установлены солнечные батареи, преобразующие в электричество лучистую энергию Солнца. В них работают кристаллы полупроводниковых материалов и в первую очередь

кремния. При поглощении кванта света в таком кристалле освобождаются электроны. Если такие кристаллы составят довольно внушительных размеров панели, то нетрудно соединить проводником освещенный и неосвещенный участки. По проводнику потечет ток. Кремниевые преобразователи солнечной энергии в электрическую уже работают не только в космосе, но и на земле. А в павильоне «Космос» на ВДНХ их может увидеть каждый.

СТЕКЛА, СТЕКЛА, СТЕКЛА... Перефразируя И. А. Крылова, можно сказать: «Что стекла разны, всякий знает». Что без стекла современному человеку пришлось бы худо,— тоже. Что в составе подавляющего большинства стекол есть двуокись кремния, тоже, пожалуй, знают почти все. А вот соотношение различных окислов в составе различных стекол известно лишь химикам. В «нормальном» стекле 75,3% SiO_2, в бутылочном — 73, оконном — 72, электроламповом — всего 69,4%. Зато в высокопрочном стекле «пирекс», отличающемся также повышенной химической стойкостью, двуокиси кремния 80,9% — больше, чем в любом другом стекле, кроме, конечно, кварцевого.

И РАСТВОРИМОЕ СТЕКЛО. Самый распространенный клей — силикатный, он же растворимое стекло, метасиликат натрия Na_2SiO_3. Это знает каждый школьник, но это не совсем верно. В растворимом стекле наряду с Na_2SiO_3 содержатся и более сложные силикаты натрия. Помутнение силикатного клея — результат отщепления части молекул SiO_2. Этот клей плохо пристает к резине, потому его лучше держать в сосуде с резиновой, а не корковой или тем более стеклянной пробкой.

КРЕМНИЙ В ГАЗАХ. Некоторые соединения кремния газообразны при обычных условиях. Во-первых, это его тетрафторид — бесцветный газ с резким запахом, который переходит в жидкое состояние лишь при температуре —77° С под давлением 2 атм. Газообразны и два простейших кремневодорода — моносилан SiH_4, аналог метана, и дисилан Si_2H_6, аналог этана. Оба эти газа чрезвычайно легко окисляются и обладают малоприятными запахами.

ЧТО ТАКОЕ АМЕТИСТ. Среди веществ состава SiO_2 немало поделочных и полудрагоценных камней. Знаменитый лиловый аметист — это природный, окрашенный примесью марганца горный хрусталь. При нагревании до 300—350° С аметисты необратимо обесцвечиваются или даже желтеют. А аметисты, обесцвеченные рентгеновским излучением, способны восстановить свою изначальную окраску.

ФОСФОР



«...Да! Это была собака, огромная, черная, как смоль. Но такой собаки еще никто из нас, смертных, не видывал. Из ее отверстой пасти вырывалось пламя, глаза метали искры, по морде и загривку переливался мерцающий огонь. Ни в чьем воспаленном мозгу не могло возникнуть видение более страшное, более омерзительное, чем это адское существо, выскочившее на нас из тумана... Страшный пес, величиной с молодую львицу. Его огромная пасть все еще светилась голубоватым пламенем, глубоко сидящие дикие глаза были обведены огненными кругами.

Я дотронулся до этой светящейся головы и, отняв руку, увидел, что мои пальцы тоже засветились в темноте. Фосфор,— сказал я».

Узнали? Артур Конан-Дойл. «Собака Баскервилей».

Вот в какой скверной истории оказался замешан элемент № 15.

Еще одна скверная история

Более трехсот лет отделяют нас от того момента, когда гамбургский алхимик Геннинг Бранд открыл новый элемент — фосфор. Подобно другим алхимикам, Бранд пытался отыскать эликсир жизни или философский камень, с помощью которых старики молодеют, больные выздоравливают, а неблагородные металлы превращаются в золото. Не забота о благе людском, а корысть руководила Брандом. Об этом свидетельствуют факты из истории единственного настоящего открытия, сделанного этим алхимиком.

В ходе одного из опытов он выпарил мочу, смешал остаток с углем, песком и продолжил выпаривание. Вскоре в реторте образовалось вещество, светившееся в темноте. Правда, kaltes Feuer (холодный огонь), или «мой огонь», как Бранд его называл, не превращал свинец в золото и не изменял облика старых людей, но то, что полученное вещество светилось без подогрева, было необычно и ново.

Этим свойством нового вещества Бранд не замедлил

воспользоваться. Он стал показывать фосфор различным привилегированным лицам, получая от них подарки и деньги. Хранить тайну получения фосфора было нелегко, и вскоре Бранд продал ее дрезденскому химику И. Крафту. Число демонстраторов фосфора увеличилось, когда рецепт его изготовления стал известен И. Кункелю и К. Кирхмейеру. В 1680 г. независимо от предшественников новый элемент был получен знаменитым английским физиком и химиком Робертом Бойлем. Но вскоре Бойль умер, а его ученик А. Ганквиц изменил чистой науке и вновь возродил «фосфорную спекуляцию». Лишь в 1743 г. А. Маркграф отыскал более совершенный способ получения фосфора и опубликовал свои данные для всеобщего сведения. Это событие положило конец брандовскому бизнесу и послужило началом серьезного изучения фосфора и его соединений.

На первом, пятидесятилетнем этапе истории фосфора, кроме открытия Бойля, лишь одно событие отмечено историей науки: в 1715 г. Генсинг установил наличие фосфора в мозговой ткани. После опытов Маркграфа история элемента, приобретшего много лет спустя номер 15, стала историей многих больших открытий.

Хронология этих открытий

В 1769 г. Ю. Ган доказал, что в костях содержится много фосфора. То же самое подтвердил через два года знаменитый шведский химик К. Шееле, предложивший способ получения фосфора из золы, образующейся при обжиге костей.

Еще несколькими годами позже Ж. Л. Пруст и М. Клапрот, исследуя различные природные соединения, доказали, что фосфор широко распространен в земной коре, главным образом в виде фосфата кальция.

Больших успехов в изучении свойств фосфора достиг в начале 70-х годов XVIII в. великий французский химик Антуан Лоран Лавуазье. Сжигая фосфор с другими веществами в замкнутом объеме воздуха, Лавуазье доказал, что фосфор — самостоятельный элемент, а воздух имеет сложный состав и слагается по крайней мере из двух компонентов — кислорода и азота. «Таким образом он впервые поставил на ноги всю химию, которая в своей флогистической форме стояла на голове». Так Ф. Энгельс писал

о работах Лавуазье в предисловии ко второму тому «Капитала».

В 1799 г. Дондональд доказал, что соединения фосфора необходимы для нормального развития растений.

В 1839 г. другой англичанин, Лауз, впервые получил суперфосфат — фосфорное удобрение, легко усвояемое растениями.

В 1847 г. немецкий химик Шреттер, нагревая белый фосфор без доступа воздуха, получил новую разновидность (аллотропную модификацию) элемента № 15 — красный фосфор, а уже в XX в., в 1934 г., американский физик П. Бриджмен, изучая влияние высоких давлений на разные вещества, выделил похожий на графит черный фосфор. Таковы основные вехи в истории элемента № 15. Теперь проследим, что последовало за каждым из этих открытий.

«В 1715 году Генсинг установил наличие фосфора в мозговой ткани... В 1769 году Ган доказал, что в костях содержится много фосфора»

Фосфор — аналог азота. Хотя физические и химические свойства этих элементов очень сильно различаются, есть у них и общее, в частности то, что оба эти элемента совершенно необходимы животным и растениям. Академик А. Е. Ферсман называл фосфор «элементом жизни и мысли», и это определение вряд ли можно отнести к категории литературных преувеличений. Фосфор обнаружен буквально во всех органах зеленых растений: в стеблях, корнях, листьях, но больше всего его в плодах и семенах. Растения накапливают фосфор и снабжают им животных.

В организме животных фосфор сосредоточен главным образом в скелете, мышцах и нервной ткани.

Из продуктов человеческого питания особенно богат фосфором желток куриных яиц.

Тело человека содержит в среднем около 1,5 кг элемента № 15. Из этого количества 1,4 кг приходится на кости, около 130 г — на мышцы и 12 г — на нервы и мозг. Почти все важнейшие физиологические процессы, происходящие в нашем организме, связаны с превращениями фосфорорганических веществ. В состав костей фосфор входит главным образом в виде фосфата кальция. Зубная эмаль — это тоже соединение фосфора, которое по составу и кристаллическому строению соответствует важнейшему минералу фосфора апатиту $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl)$.

Естественно, что, как и всякий жизненно необходимый элемент, фосфор совершает в природе круговорот. Из почвы его берут растения, от растений этот элемент попадает в организмы человека и животных. В почву фосфор возвращается с экскрементами и при гнении трупов. Фосфоробактерии переводят органический фосфор в неорганические соединения.

Однако в единицу времени из почвы выводится значительно больше фосфора, чем поступает в почву. Мировой урожай сейчас ежегодно уносит с полей больше 3 млн. т фосфора.

Естественно, что для получения устойчивых урожаев этот фосфор должен быть возвращен в почву, и потому нет ничего удивительного в том, что мировая добыча фосфоритной руды сейчас составляет значительно больше 100 млн. т в год.

«...Пруст и Клапрот доказали, что фосфор широко распространен в земной коре, главным образом в виде фосфата кальция»

В земной коре фосфор встречается исключительно в виде соединений. Это главным образом малорастворимые соли ортофосфорной кислоты; катионом чаще всего служит ион кальция.

На долю фосфора приходится 0,08% веса земной коры. По распространенности он занимает 13-е место среди всех элементов. Фосфор содержится не менее чем в 190 минералах, из которых главнейшие: фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$, гидроксилапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$, фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$ с примесями.

Реже встречаются вивианит $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, монацит $(Ce, La)PO_4$, амблигонит $LaAl(PO_4)F$, трифилит $Li(Fe, Mn)PO_4$ и еще реже ксенотим YPO_4 и торбернит $Cu(UO_2)_2[PO_4]_2 \cdot 12H_2O$.

Минералы фосфора делятся на первичные и вторичные. Из первичных особенно распространены апатиты, часто встречающиеся среди пород магматического происхождения. Эти минералы образовались в момент становления земной коры.

В отличие от апатитов фосфориты залегают среди пород осадочного происхождения, образовавшихся в результате отмирания живых существ. Это вторичные минералы.

В виде фосфидов железа, кобальта, никеля фосфор встречается в метеоритах. Разумеется, этот распространенный элемент есть и в морской воде ($6 \cdot 10^{-6}\%$).

«Лавуазье доказал, что фосфор — самостоятельный химический элемент...»

Фосфор — неметалл (то, что раньше называли металлоид) средней активности. На наружной орбите атома фосфора находятся пять электронов, причем три из них не спарены. Поэтому он может проявлять валентности 3—, 3+ и 5+.

Для того чтобы фосфор проявлял валентность 5+, необходимо какое-либо воздействие на атом, которое бы превратило в неспаренные два спаренных электрона последней орбиты.

Фосфор часто называют многоликим элементом. Действительно, в разных условиях он ведет себя по-разному, проявляя то окислительные, то восстановительные свойства. Многоликость фосфора — это и его способность находиться в нескольких аллотропных модификациях.

Пожалуй, самая известная модификация элемента № 15 — мягкий, как воск, белый или желтый фосфор. Это ее открыл Бранд, и благодаря ее свойствам элемент получил свое имя: по-гречески «фосфор» значит светящийся, светоносный. Молекула белого фосфора состоит из четырех атомов, построенных в форме тетраэдра. Плотность 1,83, температура плавления 44,1° С. Белый фосфор ядовит, легко окисляется. Растворим в сероуглероде, жидких аммиаке и SO_2, бензоле, эфире. В воде почти не растворяется.

При нагревании без доступа воздуха выше 250° С белый фосфор превращается в красный. Это уже полимер, но не очень упорядоченной структуры. Реакционная способность у красного фосфора значительно меньше, чем у белого. Он не светится в темноте, не растворяется в сероуглероде, не ядовит *. Плотность его намного больше, структура мелкокристаллическая.

Менее известны другие, еще более высокомолекулярные модификации фосфора — фиолетовый, коричневый и черный, отличающиеся одна от другой молекулярным ве-

---

* Всегда содержит небольшие количества белого фосфора, вследствие чего может оказаться ядовитым.

сом и степенью упорядоченности макромолекул. Черный фосфор, впервые полученный П. Бриджменом в условиях больших давлений (200 тыс. атм при температуре 200° С), скорее напоминает графит, чем белый или красный фосфор. Эти модификации — лабораторная экзотика и в отличие от белого и красного фосфора практического применения пока не нашли.

Кстати, о применениях элементного фосфора; главные его потребители — производство спичек, металлургия, химические производства. В недавнем прошлом часть получаемого элементного фосфора расходовалась на военных предприятиях, его использовали для приготовления дымовых и зажигательных составов.

Металлурги обычно стремятся избавиться от примеси фосфора в металле — он ухудшает механические свойства, но иногда фосфор вводят в сплавы умышленно. Это делается, когда нужно, чтобы при затвердевании металл немного расширился и точно воспринял очертания формы. Широко используется фосфор и в химии. Часть его идет на приготовление хлоридов фосфора, нужных при синтезе некоторых органических препаратов; стадия производства элементного фосфора есть и в некоторых технологических схемах производства концентрированных фосфорных удобрений.

Теперь о его соединениях.

Фосфорный ангидрид P_2O_5 — превосходный осушитель, жадно поглощающий воду из воздуха и других веществ. Содержание P_2O_5 — основной критерий ценности всех фосфорных удобрений.

Фосфорные кислоты, в первую очередь ортофосфорная H_3PO_4, используются в основной химической промышленности. Соли фосфорных кислот — это прежде всего фосфорные удобрения (о них разговор особый) и фосфаты щелочных металлов, необходимые для производства моющих средств.

Галогениды фосфора (главным образом хлориды PCl_3 и PCl_5) используются в промышленности органического синтеза.

Из соединений фосфора с водородом наиболее известен фосфин PH_3 — сильно ядовитый бесцветный газ с чесночным запахом.

Среди соединений фосфора особое место принадлежит фосфорорганическим соединениям. Большинство их обла-

дает биологической активностью. Поэтому одни фосфорорганические соединения используются как лекарства, другие — как средства борьбы с сельскохозяйственными вредителями.

Самостоятельный класс веществ составили фосфонитрилхлориды — соединения фосфора с азотом и хлором. Мономер фосфонитрилхлорида способен к полимеризации. С ростом молекулярного веса меняются свойства веществ этого класса, в частности заметно уменьшается их растворимость в органических жидкостях. Когда молекулярный вес полимера достигает нескольких тысяч, получается каучукоподобное вещество — единственный пока каучук, в составе которого совсем нет углерода. Дальнейший рост молекулярного веса приводит к образованию твердых пластмассоподобных веществ. «Безуглеродный каучук» обладает значительной термостойкостью: он начинает разрушаться лишь при 350° С.

«В 1839 г. англичанин Лауз впервые получил суперфосфат — фосфорное удобрение, легко усвояемое растениями»

Чтобы растения могли усваивать фосфор, он должен находиться в составе растворимого соединения. Чтобы получить эти соединения, фосфат кальция и серную кислоту смешивают в таких соотношениях, чтобы на одну грамм-молекулу фосфата приходилось две грамм-молекулы кислоты. В результате взаимодействия образуются сульфат и растворимый дигидрофосфат кальция: $Ca_3(PO_4)_2+2H_2SO_4 \rightarrow 2CaSO_4+Ca(H_2PO_4)_2$. Смесь этих двух солей известна под названием суперфосфата. В этой смеси сульфат кальция с точки зрения агрохимии — балласт, однако его обычно не отделяют, так как эта операция требует больших затрат и сильно удорожает удобрение. В простом суперфосфате содержится всего 14—20% P_2O_5.

Более концентрированное фосфорное удобрение — двойной суперфосфат. Его получают при взаимодействии фосфата кальция с фосфорной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2.$$

В двойном суперфосфате содержится 40—50% P_2O_5. По сути, его правильнее было бы называть тройным: он в три раза богаче фосфором, чем простой суперфосфат.

Иногда в качестве фосфорного удобрения используется преципитат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, который получается при взаимодействии фосфорной кислоты с гидроокисью или с карбонатом кальция.

В этом удобрении 30—35% P_2O_5.

Фосфор содержат и некоторые комбинированные удобрения, например диамофос $(NH_4)_2HPO_4$, содержащий также и азот.

С разведанными запасами фосфорного сырья в нашей стране, как и во всем мире, дело обстоит не совсем благополучно. Академик С. И. Вольфкович с трибуны IX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии говорил: «Если сырьевая база азотной промышленности — воздушный океан, вода и природный газ — не ограничивает масштабов нового строительства, а разведанные к настоящему времени залежи калийных солей обеспечивают развитие производства калийных удобрений более чем на тысячелетие, то изученных к настоящему времени запасов отечественного фосфорного сырья при намеченных больших объемах производства удобрений хватит всего на несколько десятилетий».

В целом, это утверждение справедливо и для наших дней, несмотря на то, что масштабы производства фосфорных удобрений значительно выросли: в 1980 г. в СССР произведено больше 30 млн. т фосфатных удобрений и 4,4 млн. т фосфоритной муки — в 1965 г. было соответственно 8,04 и 3,24 млн. т.

Фосфор и сегодня остается лимитирующим элементом агрохимии, хотя возможности для дальнейшего расширения производства фосфорных удобрений есть. Много дополнительного фосфора можно будет получить при комплексной переработке минерального сырья, донных морских отложений и более детальной геологической разведке. Следовательно, особых оснований для пессимизма у нас нет, тем более что по учтенным запасам фосфорных руд СССР занимает первое место в мире. Тем не менее, искать новые месторождения, разрабатывать способы получения фосфорных удобрений из более бедных руд необходимо. Необходимо для будущего, потому что фосфор — «элемент жизни и мысли» — будет нужен человечеству всегда.

ИЗОТОПЫ ФОСФОРА. Природный фосфор в отличие от подавляющего большинства элементов состоит только из одного изотопа ^{31}P. В ядерных реакциях синтезировано несколько короткоживущих радиоактивных изотопов элемента № 15. Один из них — фосфор-30 оказался вообще первым изотопом, полученным искусственным путем. Это его получили в 1934 г. Фредерик и Ирен Жолио-Кюри при облучении алюминия альфа-частицами. Фосфор-30 имеет период полураспада 2,55 минуты и, распадаясь, излучает позитроны («положительные электроны»). Сейчас известны шесть радиоактивных изотопов фосфора. Наиболее долгоживущий из них ^{33}P имеет период полураспада 25 дней. Изотопы фосфора применяются главным образом в биологических исследованиях.

НАЧАЛО СУПЕРФОСФАТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. Первое в мире промышленное производство суперфосфата было организовано в 1842 г. в Англии. В России подобные предприятия появились в 1868 и 1871 гг. До революции в нашей стране было построено всего шесть суперфосфатных заводов, их общая производительность не превышала 50 тыс. т в год. В годы первой мировой войны, иностранной интервенции и гражданской войны четыре завода из шести вышли из строя, и в 1918 г. в нашей стране было выпущено всего 2,8 тыс. т суперфосфата. А всего через 20 лет, в 1938 г., по производству фосфорных удобрений Советский Союз занял первое место в Европе и второе место в мире. Сейчас доля нашей страны в мировом производстве фосфоритной руды и фосфорных удобрений составляет примерно четвертую часть.

СВИДЕТЕЛЬСТВУЕТ Д. Н. ПРЯНИШНИКОВ. «...Как бы правильно ни хранился и применялся навоз, он не может вернуть почве того, чего он сам не содержит, т. е. крупной доли фосфора, отчужденного из хозяйства в проданном зерне, костях животных, в молоке и пр.; таким образом, почва постепенно, но неуклонно теряет свой фосфор (или по крайней мере его усвояемую часть), и за известным пределом фосфор попадает в положение того «минимального фактора», которого наиболее недостает для получения хорошего урожая, как это совершенно правильно было подмечено еще Либихом». (Из статьи «О значении фосфатов для нашего земледелия и о расширении возможности непосредственного применения фосфоритов», 1924).

АПАТИТЫ ЗАПОЛЯРЬЯ. В 1926 г. А. Е. Ферсманом и его сотрудниками были открыты огромные запасы апатита на Кольском полуострове. Спустя много лет академик А. Е. Ферсман писал об этом месторождении: «...зеленый искристый апатит с серым нефелином образует сплошную стену в 100 м. На 25 км протягивается

этот замечательный пояс хибинских тундр, огибая их кольцом. Исследования показали, что апатитовая руда уходит в глубину даже ниже поверхности океана, и около двух миллиардов тонн этих ценнейших ископаемых накоплено здесь в Хибинах, не имея себе равных нигде в мире» («Занимательная минералогия», 1937). На базе этого месторождения был построен горнохимический комбинат «Апатит» им. С. М. Кирова. Незадолго до войны было открыто еще одно очень крупное месторождение фосфорного сырья — фосфориты Кара-Тау в Казахстане. Фосфориты есть и в других районах нашей страны, в частности в Подмосковье. Но лучшее сырье для производства фосфорных удобрений до сих пор дает апатитовый «пояс хибинских тундр».

КАК ВЫГЛЯДИТ АПАТИТ. Вновь обратимся к «Занимательной минералогии». «Апатит — это фосфорнокислый кальций, но внешний вид его такой разнообразный и странный, что недаром старые минералоги назвали его апатитом, что значит по-гречески «обманщик»: то это прозрачные кристаллики, до мелочей напоминающие берилл или даже кварц, то это плотные массы, неотличимые от простого известняка, то это радиально-лучистые шары, то порода зернистая и блестящая, как крупнозернистый мрамор».

КТО ЖЕ ПЕРВЫЙ? Французский историк Ф. Гефер утверждает, что общепринятое мнение, будто фосфор впервые получен алхимиком Г. Брандом в 1669 г., неверно. По его данным, фосфор умели получать еще в XII в. арабские алхимики, причем технология получения фосфора у них была такая же, как у Бранда: выпаривание мочи и нагревание сухого остатка с углем и песком. Если так, то человечество знакомо с элементом № 15 почти 800 лет.

КРАСНЫЙ И ФИОЛЕТОВЫЙ. Самые известные модификации фосфора — белая и красная, обе они используются в промышленности. Прочие разновидности элемента № 15 — фиолетовый, коричневый, черный фосфор — можно встретить только в лабораториях. Но фиолетовый фосфор стал известен людям намного раньше, чем красный. Русский ученый А. А. Мусин-Пушкин впервые получил его еще в 1797 г. В некоторых книгах можно встретить утверждение, что красный и фиолетовый фосфор — одно и то же. Но эти разновидности отличаются не только цветом. Кристаллы фиолетового фосфора крупнее. Красный фосфор получается при нагревании белого в замкнутом объеме уже при 250° С, а фиолетовый — только при 500° С.

«СВЕТЯЩИЙСЯ МОНАХ». Из воспоминаний академика С. И. Вольфковича: «Фосфор получался в электрической печи,

установленной в Московском университете на Моховой улице. Так как эти опыты проводились тогда в нашей стране впервые, я не предпринял тех предосторожностей, которые необходимы при работе с газообразным фосфором — ядовитым, самовоспламеняющимся и светящимся голубоватым цветом элементом. В течение многих часов работы у электропечи часть выделяющегося газообразного фосфора настолько пропитала мою одежду и даже ботинки, что когда ночью я шел из университета по темным, не освещенным тогда улицам Москвы, моя одежда излучала голубоватое сияние, а из-под ботинок (при трении их о тротуар) высекались искры.

За мной каждый раз собиралась толпа, среди которой, несмотря на мои объяснения, немало было лиц, видевших во мне «новоявленного» представителя потустороннего мира. Вскоре среди жителей района Моховой и по всей Москве из уст в уста стали передаваться фантастические рассказы о «светящемся монахе»...

ЧУДЕСА БЕЗ ЧУДЕС. Церковь не раз пользовалась белым фосфором для одурачивания верующих. Известны, как минимум, два вида «чудес», к которым причастно это вещество. Чудо первое: свеча, загорающаяся сама. Делается это так: на фитиль наносят раствор фосфора в сероуглероде, растворитель довольно быстро испаряется, а оставшиеся на фитиле крупинки фосфора окисляются кислородом воздуха и самовоспламеняются. Чудо второе: «божественные» надписи, вспыхивающие на стенах. Тот же раствор, те же реакции. Если раствор достаточно насыщен, то надписи сначала светятся, а затем вспыхивают и исчезают.

ФОСФОРОРГАНИКА И ЖИЗНЬ. О роли фосфорорганических соединений в важнейших биохимических реакциях организма написаны многие тома. В любом учебнике биохимии эти вещества не только многократно упоминаются, но и подробно описываются. Без фосфорорганических соединений не мог бы идти процесс обмена углеводов в ткани мозга. Фосфорсодержащий фермент фосфорилаза способствует не только распаду, но и синтезу полисахаридов в мозгу. В процессе окисления углеводов в ткани мозга важную роль играют дифосфопиридиннуклеотид и неорганический фосфат. Другой важнейший процесс — сокращение мышц поддерживается энергией, выделяющейся при реакциях с участием аденозинфосфатов. При сокращении мышцы молекула аденозинтрифосфата (АТФ) распадается на аденозиндифосфат и неорганическую фосфорную кислоту. При этом освобождается много энергии (8—11 ккал/моль). О важнейшей роли этих веществ свидетельствует и тот факт, что в мышечной ткани всегда поддерживается постоянный уровень АТФ.

СЕРА



Сера — одно из немногих веществ, которыми уже несколько тысяч лет назад оперировали первые «химики». Она стала служить человечеству задолго до того, как заняла в таблице Менделеева клетку под № 16.

Об одном из самых древних (хотя и гипотетических!) применений серы рассказывают многие старинные книги. Как источник тепла при термообработке грешников серу живописуют и Новый и Ветхий заветы. И если книги такого рода не дают достаточных оснований для археологических раскопок в поисках остатков райских кущ или геенны огненной, то их свидетельство о том, что древние были знакомы с серой и некоторыми ее свойствами, можно принять на веру.

Одна из причин этой известности — распространенность самородной серы в странах древнейших цивилизаций. Месторождения этого желтого горючего вещества разрабатывались греками и римлянами, особенно в Сицилии, которая вплоть до конца прошлого века славилась в основном серой.

С древнейших времен серу использовали для религиозно-мистических целей, ее зажигали при различных церемониях и ритуалах. Но так же давно элемент № 16 приобрел и вполне мирские назначения: серой чернили оружие, ее употребляли при изготовлении косметических и лекарственных мазей, ее жгли для отбелки тканей и для борьбы с насекомыми. Добыча серы значительно увеличилась после того, как был изобретен черный порох. Ведь сера (вместе с углем и селитрой) — непременный его компонент.

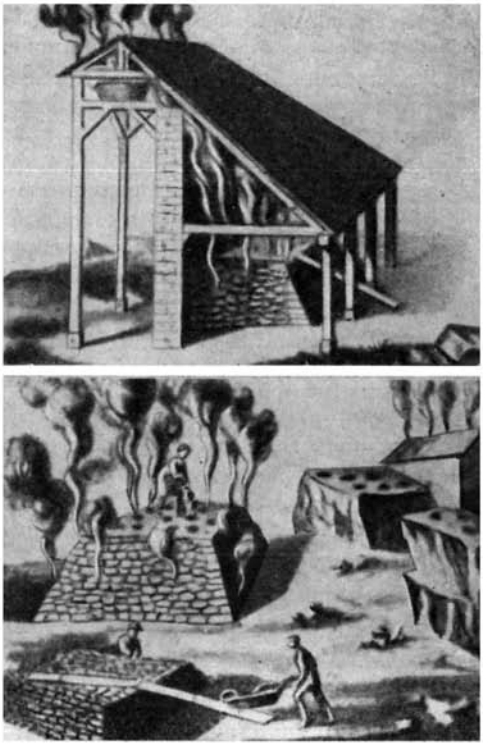
И сейчас пороховое производство потребляет часть добываемой серы, правда весьма незначительную. В наше время сера — один из важнейших видов сырья для многих химических производств. И в этом причина непрерывного роста мирового производства серы.

Происхождение серы

Большие скопления самородной серы встречаются не так уж часто. Чаще она присутствует в некоторых рудах. Руда самородной серы — это порода с вкраплениями серы.

Когда образовались эти вкрапления — одновременно с сопутствующими породами или позже? От ответа на этот вопрос зависит направление поисковых и разведочных работ. Но, несмотря на тысячелетия общения с серой, человечество до сих пор не имеет однозначного ответа. Существует несколько теорий, авторы которых придерживаются противоположных взглядов.

Теория сингенеза (т. е. одновременного образования серы и вмещающих пород) предполагает, что образование самородной серы происходило в мелководных бассейнах. Особые бактерии восстанавливали сульфаты, растворенные в воде, до сероводорода, который поднимался вверх, попадал в окислительную зону и здесь химическим путем или при участии других бактерий окислялся до элементной серы. Сера осаждалась на дно, и впоследствии содержащий серу ил образовал руду.



Обжиг пиритов. Гравюра из энциклопедии XVII в.

Теория эпигенеза (вкрапления серы образовались позднее, чем основные породы) имеет несколько вариантов. Самый распространенный из них предполагает, что подземные воды, проникая сквозь толщи пород, обогащаются сульфатами. Если такие воды соприкасаются с месторождениями нефти или природного газа, то ионы сульфатов восстанавливаются углеводородами до сероводорода. Сероводород поднимается к поверхности и, окисляясь, выделяет чистую серу в пустотах и трещинах пород.

В последние десятилетия находит все новые подтверждения одна из разновидностей теории эпигенеза — теория метасоматоза (в переводе с греческого «метасоматоз» означает «замещение»). Согласно ей в недрах постоянно происходит превращение гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и ангидрита $CaSO_4$ в серу и кальцит $CaCO_3$. Эта теория создана в 1935 г. советскими учеными Л. М. Миропольским и Б. П. Кротовым. В ее пользу говорит, в частности, такой факт.

В 1961 г. в Ираке было открыто месторождение Мишрак. Сера здесь заключена в карбонатных породах, которые образуют свод, поддерживаемый уходящими вглубь опорами (в геологии их называют крыльями). Крылья эти состоят в основном из ангидрита и гипса. Такая же картина наблюдалась на отечественном месторождении Шор-Су.

Геологическое своеобразие этих месторождений можно объяснить только с позиций теории метасоматоза: первичные гипсы и ангидриты превратились во вторичные карбонатные руды с вкраплениями самородной серы. Важно не только соседство минералов — среднее содержание серы в руде этих месторождений равно содержанию химически связанной серы в ангидрите. А исследования изотопного состава серы и углерода в руде этих месторождений дали сторонникам теории метасоматоза дополнительные аргументы.

Но есть одно «но»: химизм процесса превращения гипса в серу и кальцит пока не ясен, и потому нет оснований считать теорию метасоматоза единственно правильной. На Земле и сейчас существуют озера (в частности, Серное озеро близ Серноводска), где происходит сингенетическое отложение серы и сероносный ил не содержит ни гипса, ни ангидрита.

Все это означает, что разнообразие теорий и гипотез о происхождении самородной серы — результат не только

и не столько неполноты наших знаний, сколько сложности явлений, происходящих в недрах. Еще из элементарной школьной математики все мы знаем, что к одному результату могут привести разные пути. Этот закон распространяется и на геохимию.

Добыча серы

Серные руды добывают разными способами — в зависимости от условий залегания. Но в любом случае приходится уделять много внимания технике безопасности. Залежам серы почти всегда сопутствуют скопления ядовитых газов — соединений серы. К тому же нельзя забывать о возможности ее самовозгорания.

Добыча руды открытым способом происходит так. Шагающие экскаваторы снимают пласты пород, под которыми залегает руда. Взрывами рудный пласт дробят, после чего глыбы руды отправляют на обогатительную фабрику, а оттуда — на сероплавильный завод, где из концентрата извлекают серу. Методы извлечения различны. О некоторых из них будет рассказано ниже. А здесь уместно кратко описать скважинный метод добычи серы из-под земли, позволивший Соединенным Штатам Америки и Мексике стать крупнейшими поставщиками серы.

В конце прошлого века на юге Соединенных Штатов были открыты богатейшие месторождения серной руды. Но подступиться к пластам было непросто: в шахты (а именно шахтным способом предполагалось разрабатывать месторождение) просачивался сероводород и преграждал доступ к сере. Кроме того, пробиться к сероносным пластам мешали песчаные плавуны. Выход нашел химик Герман Фраш, предложивший плавить серу под землей и через скважины, подобные нефтяным, выкачивать ее на поверхность. Сравнительно невысокая (меньше 120° С) температура плавления серы подтверждала реальность идеи Фраша. В 1890 г. начались испытания, приведшие к успеху.

В принципе установка Фраша очень несложна: труба в трубе. В пространство между трубами подается перегретая вода и по нему идет в пласт. А по внутренней, обогреваемой со всех сторон, трубе поднимается расплавленная сера. Современный вариант установки Фраша дополнен третьей — самой узкой трубой. Через нее в скважину подается сжатый воздух, который помогает поднять рас-

плавленную серу на поверхность. Одно из основных достоинств метода Фраша — в том, что он позволяет уже на первой стадии добычи получить сравнительно чистую серу. При разработке богатых руд этот метод весьма эффективен.

Раньше считалось, что метод подземной выплавки серы применим только в специфических условиях «соляных куполов» тихоокеанского побережья США и Мексики. Однако опыты, проведенные в Польше и СССР, опровергли это мнение. В Польше этим методом уже добывают большое количество серы; в 1968 г. пущены первые серные скважины и в СССР.

А руду, полученную в карьерах и шахтах, приходится перерабатывать (часто с предварительным обогащением), используя для этого различные технологические приемы.

Известно несколько методов получения серы из серных руд: пароводяные, фильтрационные, термические, центрифугальные и экстракционные.

Термические методы извлечения серы — самые старые. Еще в XVIII в. в Неаполитанском королевстве выплавляли серу в кучах — «сольфатарах». До сих пор в Италии выплавляют серу в примитивных печах — «калькаронах». Тепло, необходимое для выплавления серы из руды, получают, сжигая часть добытой серы. Процесс этот малоэффективен, потери достигают 45%.

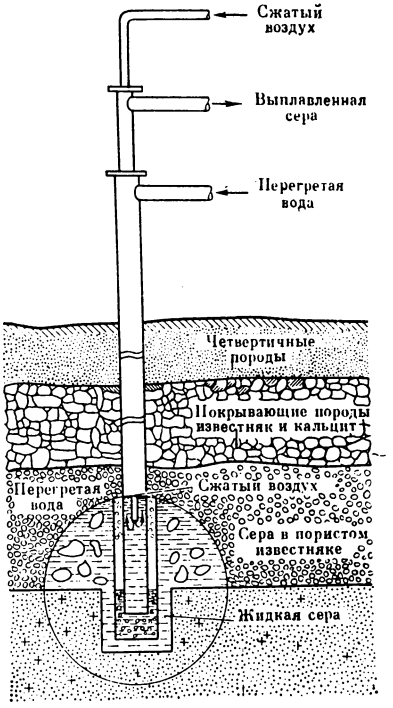


Схема добычи серы по методу Г. Фраша. По наружной трубе в пласт подается перегретая вода, по внутренней напорной трубе поднимается подпираемая водой расплавленная сера. Самая тонкая труба служит для подачи в пласт сжатого воздуха

Италия стала родиной и пароводяных методов извлечения серы из руд. В 1859 г. Джузеппе Джилль получил патент на свой аппарат — предшественник нынешних автоклавов. Автоклавный метод (значительно усовершенствованный, конечно) используется и сейчас во многих странах.

В автоклавном процессе обогащенный концентрат серной руды, содержащий до 80% серы, в виде жидкой пульпы с реагентами подается насосами в автоклав. Туда же под давлением подается водяной пар. Пульпа нагревается до 130° С. Сера, содержащаяся в концентрате, плавится и отделяется от породы. После недолгого отстоя выплавленная сера сливается. Затем из автоклава выпускаются «хвосты» — взвесь пустой породы в воде. Хвосты содержат довольно много серы и вновь поступают на обогатительную фабрику.

В России автоклавный способ был впервые применен инженером К. Г. Патхановым в 1896 г.

Современные автоклавы — это огромные аппараты высотой с четырехэтажный дом. Такие автоклавы установлены, в частности, на сероплавильном заводе Роздольского горно-химического комбината в Прикарпатье.

На некоторых производствах, например на крупном серном комбинате в Тарнобжеге (Польша), пустую породу отделяют от расплавленной серы на специальных фильтрах. Метод разделения серы и пустой породы на центрифугах разработан в нашей стране. Словом, «руду золотую (точнее — золотистую) отделять от породы пустой» можно по-разному.

В последнее время все большее внимание уделяется скважинным геотехнологическим способам добычи серы. На Язовском месторождении в Прикарпатье серу — классический диэлектрик плавят под землей токами высокой частоты и выкачивают на поверхность через скважины, как в методе Фраша. Ученые Института горно-химического сырья предложили способ подземной газификации серы. По этому способу серу поджигают в пласте, а на поверхность выкачивают сернистый газ, который идет на производство серной кислоты и других полезных продуктов.

По-разному и удовлетворяют свои потребности в сере разные страны. Мексика и США используют в основном метод Фраша. Италия, занимающая по добыче серы третье место среди капиталистических государств, продолжает

добывать и перерабатывать (разными методами) серные руды сицилийских месторождений и провинции Марке. У Японии есть значительные запасы серы вулканического происхождения. Франция и Канада, не имеющие самородной серы, развили крупное производство ее из газов. Нет собственных серных месторождений и в Англии и ФРГ. Свои потребности в серной кислоте они покрывают за счет переработки серусодержащего сырья (преимущественно пирита), а элементную серу импортируют из других стран.

Советский Союз и социалистические страны полностью удовлетворяют свои потребности благодаря собственным источникам сырья. После открытия и освоения богатых Прикарпатских месторождений СССР и Польша значительно увеличили производство серы. Эта отрасль промышленности продолжает развиваться. В последние годы построены новые крупные предприятия на Украине, реконструированы старые комбинаты на Волге и в Туркмении, расширено производство серы из природного газа и отходящих газов.

Кристаллы и макромолекулы

В том, что сера — самостоятельный химический элемент, а не соединение, первым убедился великий французский химик Антуан Лоран Лавуазье в XVIII в.

С тех пор представления о сере как элементе изменились не очень сильно, но значительно углубились и дополнились.

Сейчас известно, что элемент № 16 состоит из смеси четырех устойчивых изотопов с массовыми числами 32, 33, 34 и 36. Это типичный неметалл.

Лимонно-желтые кристаллы чистой серы полупрозрачны. Форма кристаллов не всегда одинакова. Чаще всего встречается ромбическая сера (наиболее устойчивая модификация). В эту модификацию при комнатной (или близкой к комнатной) температуре превращаются все прочие модификации. Известно, например, что при кристаллизации из расплава (температура плавления серы 119,5° С) сначала получаются игольчатые кристаллы (моноклинная форма). Но эта модификация неустойчива, и при температуре 95,6° С она переходит в ромбическую. Подобный процесс происходит и с другими модификациями серы.

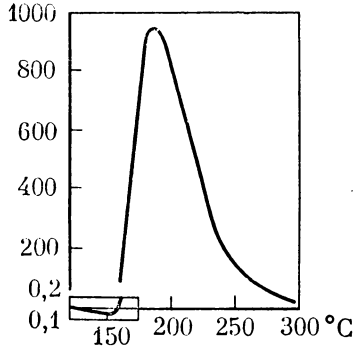
Напомним известный опыт — получение пластической серы.

Если расплавленную серу вылить в холодную воду, образуется эластичная, во многом похожая на резину масса. Ее можно получить и в виде нитей. Но проходит несколько дней, и масса перекристаллизуется, становится жесткой и ломкой.

Молекулы кристаллов серы всегда состоят из восьми атомов (S_8), а различие в свойствах модификаций серы объясняется полиморфизмом — неодинаковым строением кристаллов. Атомы в молекуле серы построены в замкнутый цикл, образующий своеобразный венец. При плавлении связи в цикле рвутся, и циклические молекулы превращаются в линейные.

Необычному поведению серы при плавлении даются различные толкования. Одно из них — такое. При температуре от 155 до 187°, по-видимому, происходит значительный рост молекулярного веса, это подтверждается многократным увеличением вязкости. При 187° С вязкость расплава достигает чуть ли не тысячи пуаз, получается почти твердое вещество. Дальнейшей рост температуры приводит к уменьшению вязкости (молекулярный вес падает). При 300° С сера вновь переходит в текучее состояние, а при 444,6° С закипает.

У паров серы с повышением температуры число атомов в молекуле постепенно уменьшается: $S_8 \rightarrow S_6 \rightarrow S_4 \xrightarrow{(800°C} \rightarrow S_2$. При 1700° С пары серы одноатомны.



Изменение вязкости серы (в пуазах) при нагревании. Плавление происходит при 112—120° С (в зависимости от чистоты образца, модификации, давления паров). При постепенном повышении температуры до 155° С вязкость расплава становится все меньше, но затем в интервале 155—187° С она возрастает в тысячи раз. Затем снова наступает спад. Необычному поведению серы при плавлении дают разные объяснения. Одно из них приведено в главе «Кристаллы и макромолекулы»

Коротко о соединениях серы

По распространенности элемент № 16 занимает 15-е место. Содержание серы в земной коре составляет 0,05% по весу. Это немало.

К тому же сера химически активна и вступает в реакции с большинством элементов. Поэтому в природе сера встречается не только в свободном состоянии, но и в виде разнообразных неорганических соединений. Особенно распространены сульфаты (главным образом щелочных и щелочноземельных металлов) и сульфиды (железа, меди, цинка, свинца). Сера есть и в ископаемых углях, сланцах, нефти, природных газах, в организмах животных и растений.

При взаимодействии серы с металлами, как правило, выделяется довольно много тепла. В реакциях с кислородом сера дает несколько окислов, из них самые важные SO_2 и SO_3 — ангидриды сернистой H_2SO_3 и серной H_2SO_4 кислот. Соединение серы с водородом — сероводород H_2S — очень ядовитый зловонный газ, всегда присутствующий в местах гниения органических остатков. Земная кора в местах, расположенных близ месторождений серы, часто содержит довольно значительные количества сероводорода. В водном растворе этот газ обладает кислотными свойствами. Хранить его растворы на воздухе нельзя, он окисляется с выделением серы:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S.$$

Сероводород — сильный восстановитель. Этим его свойством пользуются во многих химических производствах.

Для чего нужна сера

Среди вещей, окружающих нас, мало таких, для изготовления которых не нужны были бы сера и ее соединения. Бумага и резина, эбонит и спички, ткани и лекарства, косметика и пластмассы, взрывчатка и краска, удобрения и ядохимикаты — вот далеко не полный перечень вещей и веществ, для производства которых нужен элемент № 16. Для того чтобы изготовить, например, автомобиль, нужно израсходовать около 14 кг серы. Можно без преувеличения сказать, что промышленный потенциал страны довольно точно определяется потреблением серы.

За недостатком места мы коротко перечислим лишь несколько отраслей производства, в которых не обойтись без элемента № 16 в виде простого вещества.

Значительную часть мировой добычи серы поглощает бумажная промышленность (соединения серы помогают выделить целлюлозу). Для того чтобы произвести 1 т целлюлозы, нужно затратить более 100 кг серы. Много элементной серы потребляет и резиновая промышленность — для вулканизации каучуков.

В сельском хозяйстве сера применяется как в элементном виде, так и в различных соединениях. Она входит в состав минеральных удобрений и препаратов для борьбы с вредителями. Наряду с фосфором, калием и другими элементами сера необходима растениям. Впрочем, бóльшая часть вносимой в почву серы не усваивается ими, но помогает усваивать фосфор. Серу вводят в почву вместе с фосфоритной мукой. Имеющиеся в почве бактерии окисляют ее, образующиеся серная и сернистая кислоты реагируют с фосфоритами, и в результате получаются фосфорные соединения, хорошо усваиваемые растениями.

Однако основной потребитель серы — химическая промышленность. Примерно половина добываемой в мире серы идет на производство серной кислоты. Чтобы получить 1 т H_2SO_4, нужно сжечь около 300 кг серы. А роль серной кислоты в химической промышленности сравнима с ролью хлеба в нашем питании.

Значительное количество серы (и серной кислоты) расходуется при производстве взрывчатых веществ и спичек. Чистая, освобожденная от примесей сера нужна для производства красителей и светящихся составов.

Соединения серы находят применение в нефтехимической промышленности. В частности, они необходимы при производстве антидетонаторов, смазочных веществ для аппаратуры сверхвысоких давлений; в охлаждающих маслах, ускоряющих обработку металла, содержится иногда до 18% серы.

Перечисление примеров, подтверждающих первостепенную важность элемента № 16, можно было бы продолжить, но «нельзя объять необъятное». Поэтому вскользь упомянем, что сера необходима и таким отраслям промышленности, как горнодобывающая, пищевая, текстильная, и — поставим точку.

*

Наш век считается веком «экзотических» материалов — трансурановых элементов, титана, полупроводников и так далее. Но внешне непритязательный, давно известный элемент № 16 продолжает оставаться абсолютно необходимым. Подсчитано, что в производстве 88 из 150 важнейших химических продуктов используют либо саму серу, либо ее соединения. Это ли не свидетельство первостепенной важности элемента № 16? Элемента, древнего как мир...

ИЗ ДРЕВНИХ И СРЕДНЕВЕКОВЫХ КНИГ. «Сера применяется для очищения жилищ, так как многие держатся мнения, что запах и горение серы могут предохранить от всяких чародейств и прогнать всякую нечистую силу».

Плиний Старший.
«Естественная история». I в. н. э.

«Если травы чахлы, бедны соками, а ветви и листва деревьев имеют окраску тусклую, грязную, темноватую вместо блестящего зеленого цвета, это признак, что подпочва изобилует минералами, в которых господствует сера.»

«Если руда очень богата серой, ее зажигают на широком железном листе с множеством отверстий, через которые сера вытекает в горшки, наполненные доверху водой.»

«Сера входит также в состав ужасного изобретения — порошка, который может метать далеко вперед куски железа, бронзы или камня — орудие войны нового типа.»

Агрикола.
«О царстве минералов». XVI в.

КАК ИСПЫТЫВАЛИ СЕРУ в XIV ВЕКЕ. «Если ты хочешь испытать серу, хороша она или нет, то возьми кусок серы в руку и поднеси к уху. Если сера трещит так, что ты слышишь ее треск, значит она хороша; если же сера молчит и не трещит, то она нехороша...»

Этот своеобразный метод определения качества материала на слух (применительно к сере) может быть использован и сейчас. Экспериментально подтвердилось, что «трещит» только сера, содержащая не больше одного процента примесей. Иногда дело не ограничивается только треском — кусок серы раскалывается на части.

УДУШАЮЩИЙ СЕРНЫЙ ГАЗ. Как известно, выдающийся естествоиспытатель древности Плиний Старший погиб в 79 г. н. э.

при извержении вулкана. Его племянник в письме историку Тациту писал: «...Вдруг раздались раскаты грома, и от горного пламени покатились вниз черные серные пары. Все разбежались. Плиний поднялся и, опираясь на двух рабов, думал тоже уйти; но смертоносный пар окружил его со всех сторон, его колени подогнулись, он снова упал и задохся».

«Черные серные пары», погубившие Плиния, состояли, конечно, не только из парообразной серы. В состав вулканических газов входят и сероводород, и двуокись серы. Эти газы обладают не только резким запахом, но и большой токсичностью. Особенно опасен сероводород. В чистом виде он убивает человека почти мгновенно. Опасность велика даже при незначительном (порядка 0,01%) содержании сероводорода в воздухе. Сероводород тем более опасен, что он может накапливаться в организме. Он соединяется с железом, входящим в состав гемоглобина, что может привести к тяжелейшему кислородному голоданию и смерти. Сернистый газ (двуокись серы) менее токсичен, однако выпуск его в атмосферу приводил к тому, что вокруг металлургических заводов гибла вся растительность. Поэтому на всех предприятиях, производящих или использующих эти газы, вопросам техники безопасности уделяется особое внимание.

СЕРНИСТЫЙ ГАЗ И СОЛОМЕННАЯ ШЛЯПКА. Соединяясь с водой, сернистый газ образует слабую сернистую кислоту H_2SO_3, существующую только в растворах. В присутствии влаги сернистый газ обесцвечивает многие красители. Это свойство используется для отбелки шерсти, шелка, соломы. Но такие соединения, как правило, не обладают большой стойкостью, и белые соломенные шляпки со временем приобретают первоначальную грязно-желтую окраску.

НЕ АСБЕСТ, ХОТЯ И ПОХОЖ. Сернистый ангидрид SO_3 в обычных условиях представляет собой бесцветную очень летучую жидкость, кипящую при 44,8° С. Твердеет он при —16,8° С и становится очень похожим на обыкновенный лед. Но есть и другая — полимерная модификация твердого серного ангидрида (формулу его в этом случае следовало бы писать $(SO_3)_n$). Внешне она очень похожа на асбест, ее волокнистую структуру подтверждают рентгенограммы. Строго определенной точки плавления эта модификация не имеет, что свидетельствует о ее неоднородности.

ГИПС и АЛЕБАСТР. Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — один из самых распространенных минералов. Но распространенные в медицинской практике «гипсовые шины» делаются не из природного гипса, а из алебастра. Алебастр отличается от гипса только количеством

кристаллизационной воды в молекуле, его формула $2CaSO_4 \cdot H_2O$. При «варке» алебастра (процесс идет при 160—170° С в течение 1,5—2 часов) гипс теряет три четверти кристаллизационной воды, и материал приобретает вяжущие свойства. Алебастр жадно захватывает воду, при этом происходит быстрая беспорядочная кристаллизация. Разрастись кристаллики не успевают, но сплетаются друг с другом; масса, образованная ими, в мельчайших подробностях воспроизводит форму, в которой происходит твердение. Химизм происходящего в это время процесса обратен происходящему при варке: алебастр превращается в гипс. Поэтому отливка — гипсовая, маска — гипсовая, повязка — тоже гипсовая, а делаются они из алебастра.

ГЛАУБЕРОВА СОЛЬ. Соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, открытая крупнейшим немецким химиком XVII в. Иоганном Рудольфом Глаубером и названная в его честь, до сих пор широко применяется в медицине, стеклоделии, кристаллографических исследованиях. Глаубер так описывал ее: «Эта соль, если она хорошо приготовлена, имеет вид льда; она образует длинные, совершенно прозрачные кристаллы, которые растапливаются на языке, как лед. У нее вкус обыкновенной соли, без всякой едкости. Брошенная на пылающие угли, она не растрескивается с шумом, как обыкновенная кухонная соль, и не воспламеняется со взрывом, как селитра. Она без запаха и выносит любую степень жара. Ее можно применять с выгодой в медицине как снаружи, так и внутрь. Она заживляет свежие раны, не раздражая их. Это превосходное внутреннее лекарство: будучи растворена в воде и дана больному, она очищает кишки».

Минерал глауберовой соли называется мирабилитом (от латинского «mirabilis» — удивительный). Название происходит от имени, которое дал Глаубер открытой им соли; он назвал ее чудесной. Крупнейшие в мире разработки этого вещества находятся в нашей стране, чрезвычайно богата глауберовой солью вода знаменитого залива (теперь озера) Кара-Богаз-Гол.

СУЛЬФИТЫ, СУЛЬФАТЫ, ТИОСУЛЬФАТЫ... Если вы фотолюбитель, вам необходим фиксаж, т. е. натриевая соль серноватистой (тиосерной) кислоты $H_2S_2O_3$. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ (он же гипосульфит) служил поглотителем хлора в первых противогазах.

Если вы порезались во время бритья, кровь можно остановить кристаллом алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Если вы хотите побелить потолки, покрыть медью какой-либо предмет или уничтожить вредителей в саду — вам не обойтись без темно-синих кристаллов медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Если врачи порекомендовали вам очистить желудок, восполь-

зуйтесь горькой солью $MgSO_4$. (Она же придает горький вкус морской воде.)

Бумага, на которой напечатана эта книга, сделана с помощью гидросульфита кальция $Ca(HSO_3)_2$.

Широко используются также железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, хромовые квасцы $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ и многие другие соли серной, сернистой и тиосерной кислот.

КИНОВАРЬ. Если в лаборатории разлили ртуть (возникла опасность отравления ртутными парами!), ее первым делом собирают, а те места, из которых серебристые капли не извлекаются, засыпают порошкообразной серой. Ртуть и сера вступают в реакцию даже в твердом состоянии — при простом соприкосновении. Образуется кирпично-красная киноварь — сульфид ртути — химически крайне инертное и безвредное вещество.

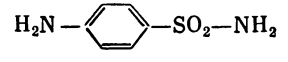
Выделить ртуть из киновари несложно. Многие другие металлы, в частности железо, вытесняют ртуть из киновари.

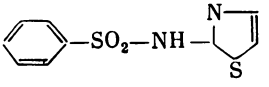
СЕРОБАКТЕРИИ. В природе постепенно происходит круговорот серы, подобный круговороту азота или углерода. Растения потребляют серу — ведь ее атомы входят в состав белка. Растения берут серу из растворимых сульфатов, а гнилостные бактерии превращают серу белков в сероводород (отсюда — отвратительный запах гниения).

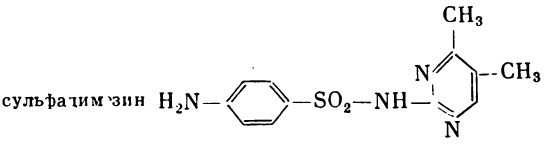
Но есть так называемые серобактерии, которым вообще не нужна органическая пища. Они питаются сероводородом, и в их организмах в результате реакции между H_2S, CO_2 и O_2 образуются углеводы и элементная сера. Серобактерии нередко оказываются переполнены крупинками серы — почти всю их массу составляет сера с очень небольшой «добавкой» органических веществ.

СЕРА — ФАРМАЦЕВТАМ. Все сульфамидные препараты — сульфидин, сульфазол, норсульфазол, сульгин, сульфадимезин, стрептоцид и другие подавляют активность многочисленных микробов. И все эти лекарства — органические соединения серы.

Вот структурные формулы некоторых из них:

белый стрептоцид 

норсульфазол 

сульфаметазин 

После появления антибиотиков роль сульфамидных препаратов несколько уменьшилась. Впрочем, и многие антибиотики можно рассматривать как органические производные серы. В частности, она обязательно входит в состав пенициллина.

Мелкодисперсная элементная сера — основа мазей, применяемых при лечении грибковых заболеваний кожи.

ЧТО МОЖНО ПОСТРОИТЬ ИЗ СЕРЫ. В 70-х годах в некоторых странах мира производство серы превысило потребности в ней. Поэтому сере стали искать новые применения, прежде всего в таких материалоемких областях, как строительство. В результате этих поисков появились серный пенопласт — как теплоизоляционный материал, бетонные смеси, в которых серой частично или полностью заменен портландцемент, покрытия для автострад, содержащие элементную серу.

ЧЕРНАЯ СЕРА. Соединение необычного состава S_4N_4 получено американскими химиками в конце 70-х годов. Это вещество получалось при взаимодействии безводного аммиака с одним из хлоридов серы. Соединение — чрезвычайно нестойкое, разлагается со взрывом, и хранят его либо при очень высоком давлении, либо под слоем бензола. В этих оранжево-красных кристаллах обнаружили черные прожилки, которые, как оказалось, состоят из элементной серы. Черная сера из тетранитрида оказалась новой аллотропной модификацией давно известного простого вещества.

НЕМЕТАЛЛ — МЕТАЛЛ. В 1980 г. журнал «Письма в ЖЭТФ» опубликовал сообщение о том, что сера при высоком давлении может переходить в металлическое и даже сверхпроводящее состояние.

ХЛОР



На западе Фландрии лежит крошечный городок. Тем не менее его название известно всему миру и долго еще будет сохраняться в памяти человечества как символ одного из величайших преступлений против человечества. Этот городок — Ипр. Креси *— Ипр — Хиросима — вехи на пути превращения войны в гигантскую машину уничтожения.

...В начале 1915 г. на линии западного фронта образовался так называемый Ипрский выступ. Союзные англо-французские войска к северо-востоку от Ипра вклинились на территорию, занятую германской армией. Германское командование решило нанести контрудар и выровнять линию фронта. Утром 22 апреля, когда дул ровный норд-ост, немцы начали необычную подготовку к наступлению — они провели первую в истории войн газовую атаку. На ипрском участке фронта были одновременно открыты 6000 баллонов хлора. В течение пяти минут образовалось огромное, весом в 180 т, ядовитое желто-зеленое облако, которое медленно двигалось по направлению к окопам противника.

Этого никто не ожидал. Войска французов и англичан готовились к атаке, к артиллерийскому обстрелу, солдаты надежно окопались, но перед губительным хлорным облаком они были абсолютно безоружными. Смертоносный газ проникал во все щели, во все укрытия. Результаты первой химической атаки (и первого нарушения Гаагской конвенции 1907 г. о неприменении отравляющих веществ!) были ошеломляющими — хлор поразил около 15 тысяч человек, причем примерно 5 тысяч — насмерть. И все это — ради того, чтобы выровнять линию фронта длиной в 6 км! Спустя два месяца немцы предприняли хлорную атаку и на восточном фронте. А через два года Ипр приумножил свою печальную известность. Во время тяжелого сражения 12 июля 1917 г. в районе этого города было впервые применено отравляющее вещество, названное впос-

* В битве при Креси в 1346 г. английскими войсками впервые в Европе применено огнестрельное оружие.

ледствии ипритом. Иприт — это производное хлора, дихлордиэтилсульфид.

Об этих эпизодах истории, связанных с одним маленьким городком и одним химическим элементом, мы напомнили для того, чтобы показать, как опасен может быть элемент № 17 в руках воинствующих безумцев. Это — самая мрачная страница истории хлора.

Но было бы совершенно неверно видеть в хлоре только отравляющее вещество и сырье для производства других отравляющих веществ...

История хлора

История элементного хлора сравнительно коротка, она ведет начало с 1774 г. История соединений хлора стара, как мир. Достаточно вспомнить, что хлористый натрий — это поваренная соль. И, видимо, еще в доисторические времена была подмечена способность соли консервировать мясо и рыбу.

Самые древние археологические находки — свидетельства использования соли человеком относятся примерно к 3—4 тысячелетию до н. э. А самое древнее описание добычи каменной соли встречается в сочинениях греческого историка Геродота (V в. до н. э.). Геродот описывает добычу каменной соли в Ливии. В оазисе Синах в центре Ливийской пустыни находился знаменитый храм бога Аммона-Ра. Поэтому-то Ливия и именовалась «Ammonia», и первое название каменной соли было «sal ammoniacum». Позднее, начиная примерно с XIII в. н. э., это название закрепилось за хлористым аммонием.

В «Естественной истории» Плиния Старшего описан метод отделения золота от неблагородных металлов при прокаливании с солью и глиной. А одно из первых описаний очистки хлористого натрия находим в трудах великого арабского врача и алхимика Джабир ибн-Хайяна (в европейском написании — Гебер).

Весьма вероятно, что алхимики сталкивались и с элементным хлором, так как в странах Востока уже в IX, а в Европе в XIII в. была известна «царская водка» — смесь соляной и азотной кислот. В выпущенной в 1668 г. книге голландца Ван-Гельмонта «Hortus Medicinae» говорится, что при совместном нагревании хлористого аммония и

азотной кислоты получается некий газ. Судя по описанию, этот газ очень похож на хлор.

Подробно хлор впервые описан шведским химиком Шееле в его трактате о пиролюзите. Нагревая минерал пиролюзит с соляной кислотой, Шееле заметил запах, характерный для царской водки, собрал и исследовал желто-зеленый газ, порождавший этот запах, и изучил его взаимодействие с некоторыми веществами. Шееле первым обнаружил действие хлора на золото и киноварь (в последнем случае образуется сулема) и отбеливающие свойства хлора.

Шееле не считал вновь открытый газ простым веществом и назвал его «дефлогистонированной соляной кислотой». Говоря современным языком, Шееле, а вслед за ним и другие ученые того времени полагали, что новый газ — это окисел соляной кислоты.

Несколько позже Бертоле и Лавуазье предложили считать этот газ окислом некоего нового элемента «мурия». В течение трех с половиной десятилетий химики безуспешно пытались выделить неведомый мурий.

Сторонником «окиси мурия» был поначалу и Дэви, который в 1807 г. разложил электрическим током поваренную соль на щелочной металл натрий и желто-зеленый газ. Однако, спустя три года, после многих бесплодных попыток получить мурий Дэви пришел к выводу, что газ, открытый Шееле,— простое вещество, элемент, и назвал его chloric gas или chlorine (от греческого χλωρος — желто-зеленый). А еще через три года Гей-Люссак дал новому элементу более короткое имя — хлор. Правда, еще в 1811 г. немецкий химик Швейгер предложил для хлора другое название — «галоген» (дословно оно переводится как солерод), но это название поначалу не привилось, а впоследствии стало общим для целой группы элементов, в которую входит и хлор.

«Личная карточка» хлора

На вопрос, что же такое хлор, можно дать минимум десяток ответов. Во-первых, это галоген; во-вторых, один из самых сильных окислителей; в-третьих, чрезвычайно ядовитый газ; в-четвертых, важнейший продукт основной химической промышленности; в-пятых, сырье для производства пластмасс и ядохимикатов, каучука и искусствен-

ного волокна, краспителей и медпкаментов; в-шестых, вещество, с помощью которого получают титан и кремний, глицерин и фторопласт; в-седьмых, средство для очистки питьевой воды и отбеливания тканей...

Это перечисление можно было бы продолжить.

При обычных условиях элементный хлор — довольно тяжелый желто-зеленый газ с резким характерным запахом. Атомный вес хлора 35,453, а молекулярный —70,906, потому что молекула хлора двухатомна. Один литр газообразного хлора при нормальных условиях (температура 0° С и давление 760 мм ртутного столба) весит 3,214 г. При охлаждении до температуры —34,05° С хлор конденсируется в желтую жидкость (плотностью 1,56 г/см^3), а при температуре —101,6° С затвердевает. При повышенном давлении хлор можно превратить в жидкость и при более высоких температурах вплоть до +144° С. Хлор хорошо растворяется в дихлорэтане и некоторых других хлорсодержащих органических растворителях.

Элемент № 17 очень активен — он непосредственно соединяется почти со всеми элементами периодической системы. Поэтому в природе он встречается только в виде соединений. Самые распространенные минералы, содержащие хлор, галит NaCl, сильвинит KCl NaCl, бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Это их в первую очередь «вина» (или «заслуга»), что содержание хлора в земной коре составляет 0,20% по весу. Для цветной металлургии очень важны некоторые относительно редкие хлорсодержащие минералы, например роговое серебро AgCl.

По электропроводности жидкий хлор занимает место среди самых сильных изоляторов: он проводит ток почти в миллиард раз хуже, чем дистиллированная вода, и в 10^{22} раз хуже серебра.

Скорость звука в хлоре примерно в полтора раза меньше, чем в воздухе.

И напоследок — об изотопах хлора.

Сейчас известны десять изотопов этого элемента, но в природе встречаются только два — хлор-35 и хлор-37. Первого примерно в три раза больше, чем второго.

Остальные восемь изотопов получены искусственно. Самый короткоживущий из них —^{32}Cl имеет период полураспада 0,306 секунды, а самый долгоживущий —^{36}Cl — 310 тыс. лет.

Как получают хлор

Первое, на что обращаешь внимание, попав на хлорный завод, это многочисленные линии электропередачи. Хлорное производство потребляет много электроэнергии — она нужна для того, чтобы разложить природные соединения хлора.

Естественно, что основное хлорное сырье — это каменная соль. Если хлорный завод расположен вблизи реки, то соль завозят не по железной дороге, а на баржах — так экономичнее. Соль — продукт недорогой, а расходуется ее много: чтобы получить тонну хлора, нужно примерно 1,7—1,8 т соли.

Соль поступает на склады. Здесь хранятся трех — шестимесячные запасы сырья — хлорное производство, как правило, многотоннажное.

Соль измельчают и растворяют в теплой воде. Этот рассол по трубопроводу перекачивается в цех очистки, где в огромных, высотой с трехэтажный дом баках рассол очищают от примесей солей кальция и магния и осветляют (дают ему отстояться). Чистый концентрированный раствор хлористого натрия перекачивается в основной цех хлорного производства — в цех электролиза.

В водном растворе молекулы поваренной соли превращаются в ионы Na^+ и Cl^-. Ион Cl^- отличается от атома хлора только тем, что имеет один лишний электрон. Значит, для того чтобы получить элементный хлор, необходимо оторвать этот лишний электрон. Происходит это в электролизере на положительно заряженном электроде (аноде). С него как бы «отсасываются» электроны: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\bar{e}$. Аноды сделаны из графита, потому что любой металл (кроме платины и ее аналогов), отбирая у ионов хлора лишние электроны, быстро корродирует и разрушается.

Существуют два типа технологического оформления производства хлора: диафрагменный и ртутный. В первом случае катодом служит перфорированный железный лист, а катодное и анодное пространства электролизера разделены асбестовой диафрагмой. На железном катоде происходит разряд ионов водорода и образуется водный раствор едкого натра. Если в качестве катода применяют ртуть, то на нем разряжаются ионы натрия и образуется амальга-

ма натрия, которая потом разлагается водой. Получаются водород и едкий натр. В этом случае разделительная диафрагма не нужна, а щелочь получается более чистой и концентрированной, чем в диафрагменных электролизерах.

Итак, производство хлора — это одновременно производство едкого натра и водорода.

Водород отводят по металлическим, а хлор по стеклянным или керамическим трубам. Свежеприготовленный хлор насыщен парами воды и потому особенно агрессивен. В дальнейшем его сначала охлаждают холодной водой в высоких башнях, выложенных изнутри керамическими плитками и наполненных керамической насадкой (так называемыми кольцами Рашига), а затем сушат концентрированной серной кислотой. Это единственный осушитель хлора и одна из немногих жидкостей, с которыми хлор не взаимодействует.

Сухой хлор уже не так агрессивен, он не разрушает, например, стальную аппаратуру. Транспортируют хлор обычно в жидком состоянии в железнодорожных цистернах или баллонах под давлением до 10 атм.

В России производство хлора было впервые организовано еще в 1880 г. на Бондюжском заводе. Хлор получали тогда в принципе тем же способом, каким в свое время получил его Шееле — при взаимодействии соляной кислоты с пиролюзитом. Весь производимый хлор расходовался на получение хлорной извести. В 1900 г. на заводе «Донсода» впервые в России был введен в эксплуатацию цех электролитического производства хлора. Мощность этого цеха была всего 6 тыс. т в год. В 1917 г. все хлорные заводы России выпускали лишь 12 тыс. т хлора.

Зачем нужен хлор

Все многообразие практического применения хлора можно без особой натяжки выразить одной фразой: хлор необходим для производства хлорпродуктов, т. е. веществ, содержащих «связанный» хлор. А вот говоря об этих самых хлорпродуктах, одной фразой не отделаешься. Они очень разные — и по свойствам, и по назначению.

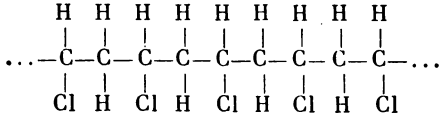
Рассказать обо всех соединениях хлора не позволяет ограниченный объем нашей статьи, но без рассказа хотя бы о некоторых веществах, для получения которых нужен хлор, наш «портрет» элемента № 17 был бы неполным и неубедительным.

Как это ни странно, много хлора тратится на производство хлоридов, хотя именно из хлорида — каменной соли — получается сам хлор. Но хлорид хлориду рознь. Многие хлориды — натрия, калия, магния, кальция, меди, серебра, ртути и т. д.— существуют в природе. Но не всегда в тех формах и в том количестве, которые нужны современной промышленности. Другие же приходится получать, воздействуя хлором на соединения соответствующих элементов ради того, чтобы таким обходным путем выделить из сырья и полупродуктов чрезвычайно важные для современной техники цветные металлы и полупроводниковые материалы.

Большинство хлоридов — твердые кристаллические вещества, а вот хлориды фосфора PCl_3, кремния $SiCl_4$, германия $GeCl_4$ — жидкости. Последние два очень важны для производства полупроводниковых кремния и германия. Тетрахлорид титана $TiCl_4$ — тоже жидкость — служит исходным продуктом для получения металлического титана, а насколько важен сейчас этот металл, вряд ли нужно объяснять.

Много хлора идет и на нужды промышленности основного органического синтеза. Широко применяются хлорированные углеводороды, не утратили значения хлорорганические инсектициды.

Если попросить любого школьника перечислить известные ему пластики, он одним из первых назовет поливинилхлорид (иначе, винипласт). С точки зрения химика, ПВХ (так часто поливинилхлорид обозначают в литературе) — это полимер, в молекуле которого на цепочку углеродных атомов «нанизаны» атомы водорода и хлора:



В этой цепочке может быть несколько тысяч звеньев.

А с потребительской точки зрения ПВХ — это изоляция для проводов и плащи-дождевики, линолеум и граммпластинки, защитные лаки и упаковочные материалы, химическая аппаратура и пенопласты, игрушки и детали приборов.

Поливинилхлорид образуется при полимеризации винил-

хлорида, который чаще всего получают, обрабатывая ацетилен хлористым водородом: $HC{\equiv}CH+HCl\longrightarrow CH_2{=}CHCl$. Существует и другой способ получения винилхлорида — термический крекинг дихлорэтана: $CH_2Cl-CH_2Cl\longrightarrow CH_2{=}CHCl+HCl$. Представляет интерес сочетание двух этих методов, когда в производстве винилхлорида по ацетиленовому способу используют HCl, выделяющийся при крекинге дихлорэтана.

Хлористый винил — бесцветный газ с приятным, несколько пьянящим эфирным запахом, легко полимеризуется. Для получения полимера жидкий винилхлорид под давлением нагнетают в теплую воду, где он дробится на мельчайшие капельки. Чтобы они не сливались, в воду добавляют немного желатины или поливинилового спирта, а чтобы начала развиваться реакция полимеризации, туда же вводят инициатор полимеризации — перекись бензоила. Через несколько часов капельки затвердевают, и образуется суспензия полимера в воде. Порошок полимера отделяют на фильтре или на центрифуге.

Полимеризация обычно происходит при температуре от 40 до 60° С, причем, чем ниже температура полимеризации, тем длиннее образующиеся полимерные молекулы.

*

Мы рассказали только о двух веществах, для получения которых необходим элемент № 17. Только о двух из многих сотен. Подобных примеров можно привести очень много. И все они говорят о том, что хлор — это не только ядовитый и опасный газ, но очень важный, очень полезный элемент.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ РАСЧЕТ. При получении хлора электролизом раствора поваренной соли одновременно получаются водород и едкий натр: $2NaCl+2H_2O=H_2+Cl_2+2NaOH$. Конечно, водород — очень важный химический продукт, но есть более дешевые и удобные способы производства этого вещества, например конверсия природного газа... А вот едкий натр получают почти исключительно электролизом растворов поваренной соли — на долю других методов приходится меньше 10%. Поскольку производства хлора и NaOH полностью взаимосвязаны (как следует из уравнения реакции, получение одной грамм-молекулы — 71 г хлора — неизменно сопровождается получением двух грамм-молекул — 80 г

электролитической щелочи), зная производительность цеха (или завода, или государства) по щелочи, можно легко рассчитать, сколько хлора он производит. Каждой тонне NaOH «сопутствуют» 890 кг хлора.

НУ И СМАЗКА! Концентрированная серная кислота — практически единственная жидкость, не взаимодействующая с хлором. Поэтому для сжатия и перекачивания хлора на заводах используют насосы, в которых роль рабочего тела и одновременно смазки выполняет серная кислота.

ПСЕВДОНИМ ФРИДРИХА ВЁЛЕРА. Исследуя взаимодействие органических веществ с хлором, французский химик XIX в. Жан Дюма сделал поразительное открытие: хлор способен замещать водород в молекулах органических соединений. Например, при хлорировании уксусной кислоты сначала один водород метильной группы замещается на хлор, затем другой, третий... Но самым поразительным было то, что по химическим свойствам хлоруксусные кислоты мало чем отличались от самой уксусной кислоты. Обнаруженный Дюма класс реакций был совершенно необъясним господствовавшими в то время электрохимической гипотезой и теорией радикалов Берцелиуса *. Берцелиус, его ученики и последователи бурно оспаривали правильность работ Дюма. В немецком журнале «Annalen der Chemie und Pharmacie» появилось издевательское письмо знаменитого немецкого химика Фридриха Вёлера под псевдонимом S. C. H. Windler (по-немецки «Schwindler» значит «лжец», «обманщик»). В нем сообщалось, что автору удалось заместить в клетчатке $(C_6H_{10}O_5)_n$ все атомы углерода, водорода и кислорода на хлор, причем свойства клетчатки при этом не изменились. И что теперь в Лондоне делают теплые набрюшники из ваты, состоящей... из чистого хлора.

ХЛОР И ВОДА. Хлор заметно растворяется в воде. При 20° С в одном объеме воды растворяется 2,3 объема хлора. Водные растворы хлора (хлорная вода) — желтого цвета. Но со временем, особенно при хранении на свету, они постепенно обесцвечиваются. Объясняется это тем, что растворенный хлор частично взаимодействует с водой, образуются соляная и хлорноватистая кислоты: $Cl_2+H_2O \longrightarrow HCl+HOCl$. Последняя неустойчива и постепенно распадается на HCl и кислород. Поэтому раствор хлора в воде постепенно превращается в раствор соляной кислоты.

---

* По выражению французского химика Лорана, открытие хлоруксусной кислоты было подобно метеору, который разрушил всю старую школу.

Но при низких температурах хлор и вода образуют кристаллогидрат необычного состава — $Cl_2 \cdot 5^3/_4 H_2O$. Эти зеленовато-желтые кристаллы (устойчивые только при температурах ниже 10° С) можно получить, пропуская хлор через воду со льдом. Необычная формула объясняется структурой кристаллогидрата, а она определяется в первую очередь структурой льда. В кристаллической решетке льда молекулы H_2O могут располагаться таким образом, что между ними появляются закономерно расположенные пустоты. Элементарная кубическая ячейка содержит 46 молекул воды, между которыми есть восемь микроскопических пустот. В этих пустотах и оседают молекулы хлора. Точная формула кристаллогидрата хлора поэтому должна быть записана так: $8Cl_2 \cdot 46H_2O$.

ОТРАВЛЕНИЕ ХЛОРОМ. Присутствие в воздухе уже около 0,0001% хлора раздражающе действует на слизистые оболочки. Постоянное пребывание в такой атмосфере может привести к заболеванию бронхов, резко ухудшает аппетит, придает зеленоватый оттенок коже. Если содержание хлора в воздухе составляет 0,1%, то может наступить острое отравление, первый признак которого — приступы сильнейшего кашля. При отравлении хлором необходим абсолютный покой; полезно вдыхать кислород или аммиак (нюхая нашатырный спирт), или пары спирта с эфиром. По существующим санитарным нормам содержание хлора в воздухе производственных помещений не должно превышать 0,001 мг/л, т. е. 0,00003%.

НЕ ТОЛЬКО ЯД. «Что волки жадны, всякий знает». Что хлор ядовит — тоже. Однако в небольших дозах ядовитый хлор иногда может служить и противоядием. Так, пострадавшим от сероводорода дают нюхать нестойкую хлорную известь. Взаимодействуя, два яда взаимно нейтрализуются.

АНАЛИЗ НА ХЛОР. Для определения содержания хлора пробу воздуха пропускают через поглотители с подкисленным раствором иодистого калия. (Хлор вытесняет иод, количество последнего легко определяется титрованием с помощью раствора $Na_2S_2O_3$.) Для определения микроколичеств хлора в воздухе часто применяется колориметрический метод, основанный на резком изменении окраски некоторых соединений (бензидина, ортотолуидина, метилоранжа) при окислении их хлором. Например, бесцветный подкисленный раствор бензидина приобретает желтый цвет, а нейтральный — синий. Интенсивность окраски пропорциональна количеству хлора.

АРГОН



В 1785 г. английский химик и физик Г. Кавендиш обнаружил в воздухе какой-то новый газ, необыкновенно устойчивый химически. На долю этого газа приходилась примерно одна сто двадцатая часть объема воздуха. Но что это за газ, Кавендишу выяснить не удалось.

Об этом опыте вспомнили 107 лет спустя, когда Джон Уильям Стратт (лорд Рэлей) натолкнулся на ту же примесь, заметив, что азот воздуха тяжелее, чем азот, выделенный из соединений. Не найдя достоверного объяснения аномалии, Рэлей через журнал «Nature» обратился к коллегам-естествоиспытателям с предложением вместе подумать и поработать над разгадкой ее причин...

Спустя два года Рэлей и У. Рамзай установили, что в азоте воздуха действительно есть примесь неизвестного газа, более тяжелого, чем азот, и крайне инертного химически.

Когда они выступили с публичным сообщением о своем открытии, это произвело ошеломляющее впечатление. Многим казалось невероятным, чтобы несколько поколений ученых, выполнивших тысячи анализов воздуха, проглядели его составную часть, да еще такую заметную — почти процент!

Кстати, именно в этот день и час, 13 августа 1894 г., аргон и получил свое имя, которое в переводе с греческого значит «недеятельный». Его предложил председательствовавший на собрании доктор Медан.

Между тем нет ничего удивительного в том, что аргон так долго ускользал от ученых. Ведь в природе он себя решительно ничем не проявлял! Напрашивается параллель с ядерной энергией: говоря о трудностях ее выявления, А. Эйнштейн заметил, что нелегко распознать богача, если он не тратит своих денег...

Скепсис ученых был быстро развеян экспериментальной проверкой и установлением физических констант аргона. Но не обошлось без моральных издержек: расстроенный нападками коллег (главным образом химиков) Рэлей оставил изучение аргона и химию вообще и сосредоточил



Джон Уильям Стратт, позже лорд Рэлей (1842—1919) — английский физик и химик, один из первооткрывателей аргона. Из-за трений и споров, возникших вокруг этого открытия, ученый вскоре оставил химию и полностью переключился на исследования в области оптики, акустики, теории колебаний. Им открыт закон рассеяния света, который так и называют законом Рэлея

свои интересы на физических проблемах. Большой ученый, он и в физике достиг выдающихся результатов, за что в 1904 г. был удостоен Нобелевской премии. Тогда в Стокгольме он вновь встретился с Рамзаем, который в тот же день получал Нобелевскую премию за открытие и исследование благородных газов, в том числе и аргона.

Облик «недеятельного» газа

Химическая инертность аргона (как и других газов этой группы) и одноатомность его молекул объясняются прежде всего предельной насыщенностью электронных оболочек. Тем не менее разговор о химии аргона сегодня не беспредметен.

Есть основания считать, что исключительно нестойкое соединение Hg — Ar, образующееся в электрическом разряде,— это подлинно химическое (валентное) соединение. Не исключено, что будут получены валентные соединения аргона с фтором и кислородом, которые, скорее всего, будут неустойчивыми, как нестойки и даже взрывоопасны окислы ксенона — газа, более тяжелого и явно более склонного к химическим реакциям, чем аргон.

Еще в конце прошлого века француз Вийяр, сжимая аргон под водой при 0° С, получил кристаллогидрат состава $Ar \cdot 6H_2O$, а в 20—30-х годах XX столетия Б. А. Ники-

тиным, Р. А. Франкраном и другими исследователями при повышенных давлениях и низких температурах были получены кристаллические клатратные соединения аргона с H_2S, SO_2, галогеноводородами, фенолами и некоторыми другими веществами. В 1976 г. появилось сообщение о синтезе гидрида аргона, но гидрид этот особый.

В мета-стабильном — электронно-возбужденном — состоянии аргон, как и другие благородные газы, способен образовывать короткоживущие соединения, время жизни которых измеряется пикосекундами. Но как только атом аргона возвращается из этого возбужденного состояния в основное, происходит распад этих необычных соединений. Вот пока и все успехи химии...

Из подгруппы тяжелых инертных газов аргон самый легкий. Он тяжелее воздуха в 1,38 раза. Жидкостью становится при — 185,9° С, затвердевает при — 189,4° С (в условиях нормального давления). В отличие от гелия и неона, он довольно хорошо адсорбируется на поверхностях твердых тел и растворяется в воде (3,29 $см^3$ в 100 г воды при 20° С). Еще лучше растворяется аргон во многих органических жидкостях. Зато он практически нерастворим в металлах и не диффундирует сквозь них.

Как все инертные газы, аргон диамагнитен. Это значит, что его магнитная восприимчивость отрицательна, он оказывает большее противодействие магнитным силовым линиям, чем пустота. Это свойство аргона (как и многие другие) объясняется «замкнутостью» электронных оболочек.

Под действием электрического тока аргон ярко светится, сине-голубое свечение аргона широко используется в светотехнике.

Теперь о влиянии аргона на живой организм.

При вдыхании смеси из 69% Ar, 11% азота и 20% кислорода под давлением 4 атм возникают явления наркоза, которые выражены гораздо сильнее, чем при вдыхании воздуха под тем же давлением. Наркоз мгновенно исчезает после прекращения подачи аргона. Причина — в неполярности молекул аргона, повышенное же давление усиливает растворимость аргона в нервных тканях.

Биологи нашли, что аргон благоприятствует росту растений. Даже в атмосфере чистого аргона семена риса, кукурузы, огурцов и ржи выкинули ростки. Лук, морковь и салат хорошо прорастают в атмосфере, состоящей из 98% аргона и только 2% кислорода.

На Земле и во Вселенной

На Земле аргона намного больше, чем всех прочих элементов его группы, вместе взятых. Его среднее содержание в земной коре (кларк) в 14 раз больше, чем гелия, и в 57 раз больше, чем неона. Есть аргон и в воде, до 0,3 $см^3$ в литре морской и до 0,55 $см^3$ в литре пресной воды. Любопытно, что в воздухе плавательного пузыря рыб аргона находят больше, чем в атмосферном воздухе. Это потому, что в воде аргон растворим лучше, чем азот...

Главное «хранилище» земного аргона — атмосфера. Его в ней (по весу) 1,286%, причем 99,6% атмосферного аргона — это самый тяжелый изотоп — аргон-40. Еще больше доля этого изотопа в аргоне земной коры. Между тем у подавляющего большинства легких элементов картина обратная — преобладают легкие изотопы.

Причина этой аномалии обнаружена в 1943 г. В земной коре находится мощный источник аргона-40 — радиоактивный изотоп калия ^{40}K. Этого изотопа на первый взгляд в недрах немного — всего 0,0119% от общего содержания калия. Однако абсолютное количество калия-40 велико, поскольку калий — один из самых распространенных на нашей планете элементов. В каждой тонне изверженных пород 3,1 г калия-40.

Радиоактивный распад атомных ядер калия-40 идет одновременно двумя путями. Примерно 88% калия-40 подвергается бета-распаду и превращается в кальций-40. Но в 12 случаях из 100 (в среднем) ядра калия-40 не излучают, а, наоборот, захватывают по одному электрону с ближайшей к ядру К-орбиты («К-захват»). Захваченный электрон соединяется с протоном — образуется новый нейтрон в ядре и излучается нейтрино. Атомный номер элемента уменьшается на единицу, а масса ядра остается практически неизменной. Так калий превращается в аргон.

Период полураспада ^{40}K достаточно велик — 1,3 млрд. лет. Поэтому процесс образования ^{40}Ar в недрах Земли будет продолжаться еще долго, очень долго. Поэтому, хотя и чрезвычайно медленно, но неуклонно будет возрастать содержание аргона в земной коре и атмосфере, куда аргон «выдыхается» литосферой в результате вулканических процессов, выветривания и перекристаллизации горных пород, а также водными источниками.

Правда, за время существования Земли запас радиоактивного калия основательно истощился — он стал в 10 раз меньше (если возраст Земли считать равным 4,5 млрд. лет).

Соотношение изотопов $^{40}Ar : {}^{40}K$ и $^{40}Ar : {}^{36}Ar$ в горных породах легло в основу аргонного метода определения абсолютного возраста минералов. Очевидно, чем больше эти отношения, тем древнее порода. Аргонный метод считается наиболее надежным для определения возраста изверженных пород и большинства калийных минералов. За разработку этого метода профессор Э. К. Герлинг в 1963 году удостоен Ленинской премии.

Итак, весь или почти весь аргон-40 произошел на Земле от калия-40. Поэтому тяжелый изотоп и доминирует в земном аргоне.

Этим фактором объясняется, кстати, одна из аномалий периодической системы. Вопреки первоначальному принципу ее построения — принципу атомных весов — аргон поставлен в таблице впереди калия. Если бы в аргоне, как и в соседних элементах, преобладали легкие изотопы (как это, по-видимому, имеет место в космосе), то атомный вес аргона был бы на две-три единицы меньше...

Теперь о легких изотопах.

Откуда берутся ^{36}Ar и ^{38}Ar? Не исключено, что какая-то часть этих атомов реликтового происхождения, т. е. часть легкого аргона пришла в земную атмосферу из космоса при формировании нашей планеты и ее атмосферы. Но большая часть легких изотопов аргона родилась на Земле в результате ядерных процессов.

Вероятно, еще не все такие процессы обнаружены. Скорее всего некоторые из них давно прекратились, так как исчерпались короткоживущие атомы-«родители», но есть и поныне протекающие ядерные процессы, в которых рождаются аргон-36 и аргон-38. Это бета-распад хлора-36 обстрел альфа-частицами (в урановых минералах) серы-33 и хлора-35:

$$^{36}_{17}Cl \xrightarrow{\beta-} {}^{36}_{18}Ar + {}^{0}_{-1}e + \nu,$$

$$^{33}_{16}S + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{36}_{18}Ar + {}^{1}_{0}n,$$

$$^{35}_{17}Cl + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{38}_{18}Ar + {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{+1}e.$$

В материи Вселенной аргон представлен еще обильнее, чем на нашей планете. Особенно много его в веществе

горячих звезд и планетарных туманностей. Подсчитано, что аргона в космосе больше, чем хлора, фосфора, кальция, калия — элементов, весьма распространенных на Земле.

В космическом аргоне главенствуют изотопы ^{36}Ar и ^{38}Ar, аргона-40 во Вселенной очень мало. На это указывает масс-спектральный анализ аргона из метеоритов. В том же убеждают подсчеты распространенности калия. Оказывается, в космосе калия примерно в 50 тыс. раз меньше, чем аргона, в то время как на Земле их соотношение явно в пользу калия — 660 : 1. А раз мало калия, то откуда же взяться аргону-40?!

Как добывают аргон

Земная атмосфера содержит $66 \cdot 10^{13}$ т аргона. Этот источник аргона неисчерпаем, тем более что практически весь аргон рано или поздно возвращается в атмосферу, поскольку при использовании он не претерпевает никаких физических или химических изменений. Исключение составляют весьма незначительные количества изотопов аргона, расходуемые на получение в ядерных реакциях новых элементов и изотопов.

Получают аргон как побочный продукт при разделении воздуха на кислород и азот. Обычно используют воздухоразделительные аппараты двукратной ректификации, состоящие из нижней колонны высокого давления (предварительное разделение), верхней колонны низкого давления и промежуточного конденсатора-испарителя. В конечном счете азот отводится сверху, а кислород — из пространства над конденсатором.

Летучесть аргона больше, чем кислорода, но меньше, чем азота. Поэтому аргонную фракцию отбирают в точке, находящейся примерно на трети высоты верхней колонны, и отводят в специальную колонну. Состав аргонной фракции: 10—12% аргона, до 0,5% азота, остальное — кислород. В «аргонной» колонне, присоединенной к основному аппарату, получают аргон с примесью 3—10% кислорода и 3—5% азота. Дальше следует очистка «сырого» аргона от кислорода (химическим путем или адсорбцией) и от азота (ректификацией). В промышленных масштабах ныне получают аргон до 99,99%-ной чистоты. Аргон извлекают также из отходов аммиачного производства —

из азота, оставшегося после того, как большую его часть связали водородом.

Аргон хранят и транспортируют в баллонах емкостью 40 л, окрашенных в серый цвет с зеленой полосой и зеленой надписью. Давление в них 150 атм. Более экономична перевозка сжиженного аргона, для чего используют сосуды Дьюара и специальные цистерны.

Искусственные радиоизотопы аргона получены при облучении некоторых стабильных и радиоактивных изотопов (^{37}Cl, ^{36}Ar, ^{40}Ar, ^{40}Ca) протонами и дейтронами, а также при облучении нейтронами продуктов, образовавшихся в ядерных реакторах при распаде урана. Изотопы ^{37}Ar и ^{41}Ar используются как радиоактивные индикаторы: первый — в медицине и фармакологии, второй — при исследовании газовых потоков, эффективности систем вентиляции и в разнообразных научных исследованиях. Но, конечно, не эти применения аргона самые важные.

«Недеятельный» — деятельный

Как самый доступный и относительно дешевый благородный газ аргон стал продуктом массового производства, особенно в последние десятилетия.

Первоначально главным потребителем элемента № 18 была электровакуумная техника. И сейчас подавляющее большинство ламп накаливания (миллиарды штук в год) заполняют смесью аргона (86%) и азота (14%). Переход с чистого азота на эту смесь повысил светоотдачу ламп. Поскольку в аргоне удачно сочетаются значительная плотность с малой теплопроводностью, металл нити накаливания испаряется в таких лампах медленнее, передача тепла от нити к колбе в них меньше. Используется аргон и в современных люминесцентных лампах для облегчения зажигания, лучшей передачи тока и предохранения катодов от разрушения.

Однако в последние десятилетия наибольшая часть получаемого аргона идет не в лампочки, а в металлургию, металлообработку и некоторые смежные с ними отрасли промышленности. В среде аргона ведут процессы, при которых нужно исключить контакт расплавленного металла с кислородом, азотом, углекислотой и влагой воздуха. Аргонная среда используется при горячей обработке титана, тантала, ниобия, бериллия, циркония, гафния, воль-

фрама, урана, тория, а также щелочных металлов. В атмосфере аргона обрабатывают плутоний, получают некоторые соединения хрома, титана, ванадия и других элементов. Продувка аргоном жидкой стали намного повышает ее качество.

Уже существуют металлургические цехи объемом в несколько тысяч кубометров с атмосферой, состоящей из аргона высокой чистоты. В этих цехах работают в изолирующих костюмах, а дышат подаваемым через шланги воздухом (выдыхаемый воздух отводится также через шланги); запасные дыхательные аппараты закреплены на спинах работающих.

Защитные функции выполняет аргон и при выращивании монокристаллов (полупроводников, сегнетоэлектриков), а также в производстве твердосплавных инструментов. Продувкой аргона через жидкую сталь из нее удаляют газовые включения. Это улучшает свойства металла.

Все шире применяется дуговая электросварка в среде аргона. В аргонной струе можно сваривать тонкостенные изделия и металлы, которые прежде считались трудносвариваемыми.

Не будет преувеличением сказать, что электрическая дуга в аргонной атмосфере внесла переворот в технику резки металлов. Процесс намного ускорился, появилась возможность резать толстые листы самых тугоплавких металлов. Продуваемый вдоль столба дуги аргон (в смеси с водородом) предохраняет кромки разреза и вольфрамовый электрод от образования окисных, нитридных и иных пленок. Одновременно он сжимает и концентрирует дугу на малой поверхности, отчего температура в зоне резки достигает 4000—6000° С. К тому же эта газовая струя выдувает продукты резки. При сварке в аргонной струе нет надобности во флюсах и электродных покрытиях, а стало быть, и в зачистке шва от шлака и остатков флюса.

Таковы важнейшие применения аргона. Он стал нужен многим отраслям науки и техники, в том числе самым современным отраслям. Не следует, однако, считать, что все возможности элемента № 18 уже исчерпаны.

Стремление использовать свойства и возможности сверхчистых материалов — одна из тенденций современной техники. Для сверхчистоты нужны инертные защитные среды, разумеется, тоже чистые; аргон — самый де-

шевый и доступный из благородных газов. Поэтому его производство и потребление росло, растет и будет расти.

ПРЕДСКАЗАНИЕ Н. МОРОЗОВА. В январе 1881 г. в Петропавловскую, а затем в Шлиссельбургскую крепость за революционную деятельность был заточен русский ученый-самородок, человек энциклопедического ума Николай Морозов. Четверть века провел он в заключении. В жутких условиях каземата он продумал и написал около 60 книг и статей по различным вопросам естествознания. Развивая идеи Менделеева, он построил таблицу «минеральных элементов», в которой в отличие от менделеевской таблицы была последняя группа; в нее Морозов включил предполагаемые химически не активные элементы с атомными массами 4, 20, 36 (или 40), 82 и т. д. Позже, в 1903 г., он писал: «Аналогия подсказывала, что недостающие элементы должны быть... газообразными... Искать их, по теории, следовало именно в атмосфере... Атомы у этих безвалентных... газов не должны быть менее прочны, чем у остальных элементов.

...Велика была моя радость, когда впервые дошла до меня весть об открытии Рамзаем и Рэлеем первого вестника из этой недоставшей серии элементов — аргона!»

И У ВЕЛИКИХ БЫВАЮТ ОШИБКИ. Об одной из таких ошибок рассказывал в автобиографическом очерке Рамзай. После сжижения сырого аргона он обнаружил на стенках сосуда какое-то вещество, при испарении которого образовался газ. Спектр газа был необычным, и ученый поспешил сообщить об открытии еще одного компонента воздуха, который он назвал метаргоном. Но при последующей проверке оказалось, что этот необычный спектр дала... смесь аргона с CO. Откуда попала в жидкий воздух окись углерода — сказать трудно. Важно, что и в этой — мало приятной для ученого — ситуации Рамзай оказался на высоте. Вот его собственные слова по этому поводу: «Достойно сожаления, конечно, если случается обнародовать нечто неточное. Тем не менее я осмеливаюсь думать, что случайная ошибка извинительна... Непогрешимым быть невозможно, а в случае ошибок найдется всегда очень большое число друзей, которые быстро исправят ошибку».

КАЛИЙ



Человечество знакомо с калием больше полутора веков. В лекции, прочитанной в Лондоне 20 ноября 1807 г., Хэмфри Дэви сообщил, что при электролизе едкого кали он получил «маленькие шарики с сильным металлическим блеском... Некоторые из них сейчас же после своего образования сгорали со взрывом». Это и был калий.

Калий — замечательный металл. Замечателен он не только потому, что режется ножом, плавает в воде, вспыхивает на ней со взрывом и горит, окрашивая пламя в фиолетовый цвет. И не только потому, что этот элемент — один из самых активных химически. Все это можно считать естественным, потому что соответствует положению щелочного металла калия в таблице Менделеева. Калий замечателен своей незаменимостью для всего живого и примечателен как всесторонне «нечетный» металл.

Обратите внимание: его атомный номер 19, атомная масса 39, во внешнем электронном слое — один электрон, валентность 1+. Как считают химики, именно этим объясняется исключительная подвижность калия в природе. Он входит в состав нескольких сотен минералов. Он находится в почве, в растениях, в организмах людей и животных. Он — как классический Фигаро: здесь — там — повсюду.

Калий и почва

Вряд ли можно объяснить случайностью или прихотью лингвистов тот факт, что в русском языке одним словом обозначаются и сама наша планета, и ее верхний слой — почва. «Земля-матушка», «земля-кормилица» — это, скорее, о почве, чем о планете в целом...

Но что такое почва?

Самостоятельное и весьма своеобразное природное тело. Оно образуется из поверхностных слоев разнообразных горных пород под действием воздуха, воды, температурных перепадов, жизнедеятельности всевозможных обитателей Земли. Ниже, под почвой, скрыты так называемые

материнские горные породы, сложенные из различных минералов. Они постепенно разрушаются и пополняют «запасы» почвы.

А в почве, помимо чисто механического, постоянно происходит и другое разрушение. Его называют химическим выветриванием. Вода и углекислый газ (в меньшей мере другие вещества) постепенно разрушают минералы.

Почти 18% веса земной коры приходится на долю калийсодержащего минерала — ортоклаза. Это двойная соль кремневой кислоты $K_2Al_2Si_6O_{16}$ или $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Вот что происходит с ортоклазом в результате химического выветривания:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 2H_2O + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 4SiO_2.$$

Ортоклаз превращается в каолин (разновидность глины), песок и поташ. Песок и глина идут на построение минерального костяка почвы, а калий, перешедший из ортоклаза в поташ, «раскрепощается», становится доступным для растений. Но не весь сразу.

В почвенных водах молекулы K_2CO_3 диссоциируют: $K_2CO_3 \rightleftarrows K^+ + KCO_3^- \rightleftarrows 2K^+ + CO_3^{2-}$. Часть ионов калия остается в почвенном растворе, который для растений служит источником питания. Но большая часть ионов калия поглощается коллоидными частицами почвы, откуда корням растений извлечь их довольно трудно. Вот и получается, что, хотя калия в земле много, часто растениям его не хватает.

Из-за того, что комочки почвы «запирают» большую часть калия, содержание этого элемента в морской воде почти в 50 раз меньше, чем натрия. Подсчитано, что из тысячи атомов калия, освобождающихся при химическом выветривании, только два достигают морских бассейнов, а 998 остаются в почве. «Почва поглощает калий, и в этом ее чудодейственная сила»,— писал академик А. Е. Ферсман.

Калий и растение

Калий содержится во всех растениях. Отсутствие калия приводит растение к гибели. Почти весь калий находится в растениях в ионной форме — K^+. Часть ионов находится в клеточном соке, другая часть поглощена структурными элементами клетки.

Ионы калия участвуют во многих биохимических процессах, происходящих в растении. Установлено, что в клетках растений эти ионы находятся главным образом в протоплазме. В клеточном ядре они не обнаружены. Следовательно, в процессах размножения и в передаче наследственных признаков калий не участвует. Но и без этого роль калия в жизни растения велика и многообразна.

Калий входит и в плоды, и в корни, и в стебли, и в листья, причем в вегетативных органах его, как правило, больше, чем в плодах. Еще одна характерная особенность: в молодых растениях больше калия, чем в старых. Замечено также, что по мере старения отдельных органов растений ионы калия перемещаются в точки наиболее интенсивного роста.

При недостатке калия растения медленнее растут, их листья, особенно старые, желтеют и буреют по краям, стебель становится тонким и непрочным, а семена теряют всхожесть.

Установлено, что ионы калия активизируют синтез органических веществ в растительных клетках. Особенно сильно влияют они на процессы образования углеводов. Если калия не хватает, растение хуже усваивает углекислый газ, и для синтеза новых молекул углеводов ему недостает углеродного «сырья». Одновременно усиливаются процессы дыхания, и сахара́, содержащиеся в клеточном соке, окисляются. Таким образом, запасы углеводов в растениях, оказавшихся на голодном пайке (по калию), не пополняются, а расходуются. Плоды такого растения — это особенно заметно на фруктах — будут менее сладкими, чем у растений, получивших нормальную дозу калия. Крахмал — тоже углевод, поэтому и на его содержание в плодах сильно влияет калий.

Но и это не все. Растения, получившие достаточно калия, легче переносят засуху и морозные зимы. Это объясняется тем, что калий влияет на способность коллоидных веществ растительных клеток поглощать воду и набухать. Не хватает калия — клетки хуже усваивают и удерживают влагу, сжимаются, отмирают.

Ионы калия влияют и на азотный обмен веществ. При недостатке калия в клетках накапливается избыток аммиака. Это может привести к отравлению и гибели растения.

Уже упоминалось, что калий влияет и на дыхание растений, а усиление дыхания сказывается не только на содержании углеводов. Чем интенсивнее дыхание, тем активнее идут все окислительные процессы, и многие органические вещества превращаются в органические кислоты. Избыток кислот может вызвать распад белков. Продукты этого распада — весьма благоприятная среда для грибков и бактерий. Вот почему при калийном голодании растения намного чаще поражаются болезнями и вредителями. Фрукты и овощи, содержащие продукты распада белков, плохо переносят транспортировку, их нельзя долго хранить.

Одним словом, хочешь получать вкусные и хорошо сохраняющиеся плоды — корми растение калием вволю. А для зерновых калий важен еще по одной причине: он увеличивает прочность соломы и тем самым предупреждает полегание хлебов...

Калийные удобрения

Растения ежегодно извлекают из почвы большое количество калия.

Самое дешевое (фактически даровое) и в то же время прекрасное по качеству калийное удобрение — печная зола. В ней калий находится в виде поташа K_2CO_3. Состав золы различных растений далеко не одинаков. Больше всего калия в золе подсолнечника — 36,3% K_2O (содержание калия в калийных удобрениях принято пересчитывать на K_2O). В золе дров окиси калия значительно меньше — от 3,2% (еловые дрова) до 13,8% (березовые дрова). Еще меньше калия в золе торфа.

Конечно, одной золой калийный голод растений не утолить. Самым важным калийным удобрением стали природные калийные соли, в первую очередь сильвинит и каинит. Сильвинит — очень распространенный минерал. Его состав обозначают формулой $mKCl \cdot nNaCl$. Кроме хлоридов натрия и калия, в нем есть примеси солей кальция, магния и других элементов. Обычно в сильвините 14—18% K_2O. В каините $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ окиси калия меньше — 10—12%.

Значительную часть природных калийных солей перерабатывают в технический продукт — хлористый калий (содержание калия в пересчете на K_2O 50—62%).

Из сильвинита хлористый калий получают методами галургии или флотации. Первый основан на различной растворимости KCl и NaCl в воде при повышенных температурах. Второй — на разной смачиваемости этих веществ.

Первый метод используется шире. При нормальной температуре растворимость хлоридов калия и натрия почти одинакова. С повышением температуры растворимость NaCl почти не меняется, а растворимость KCl сильно возрастает. На холоде готовят насыщенный раствор обеих солей, затем его нагревают и обрабатывают им сильвинит. При этом раствор дополнительно насыщается хлористым калием, а часть поваренной соли вытесняется из раствора, выпадает в осадок и отделяется фильтрованием. Раствор охлаждают, и из него выкристаллизовывается избыточный хлористый калий. Кристаллы отделяют на центрифугах и сушат, а маточный раствор идет на обработку новой порции сильвинита.

Технический хлористый калий применяют и самостоятельно и в смеси с природными калийными солями.

В качестве удобрения используется также более дорогой, но не гигроскопичный и не слеживающийся сульфат калия K_2SO_4. Это удобрение можно применять на любых почвах. А ионы хлора, вносимые хлористым калием, для некоторых почв явно нежелательны. Противопоказаны они и некоторым растениям. Избыток ионов Cl^- снижает содержание крахмала в клубнях картофеля, ухудшает качество льняных волокон, а персики, виноград и цитрусовые делает более кислыми.

Таким образом, удобряя землю хлористым калием, мы одновременно делаем все, чтобы улучшить и... ухудшить качество будущих плодов. Последнего можно избежать, если применять наиболее рациональные, химически обоснованные способы внесения калийных солей.

Ионы хлора в отличие от ионов калия почвой не поглощаются: они легко вымываются грунтовыми водами и уносятся в нижние горизонты. Поэтому, чтобы сохранить в почве калий, но убрать из нее хлор, нужно хлорсодержащие калийные удобрения вносить в почву осенью. Пока семена прорастут и корневая система начнет усваивать ионы из почвы, осенние дожди и талые воды успеют унести ионы хлора вглубь.

Кстати, любое калийное удобрение нужно не просто разбрасывать равномерно по полю, а заделывать его плугом на глубину пахоты — так намного эффективнее.

В сельскохозяйственной практике принято вносить от 30 до 90 кг K_2O на гектар посева. Но эти дозы весьма условны, поскольку потребность в калийных удобрениях определяется не только составом почвы, но и тем, какая культура на этом поле посеяна. Свекле, картофелю, бобовым культурам, подсолнечнику, гречихе нужно больше калия, нежели пшенице, ржи, ячменю.

Агрономы считают, что при благоприятных условиях один килограмм K_2O в среднем дает такие прибавки урожая: зерна — от 3 до 8 кг, картофеля — 35 кг, сахарной свеклы — 40 кг.

В нашей стране находятся самые богатые в мире месторождения калийных солей (район Соликамска — Березняков и в Белоруссии). В 1980 г. в нашей стране произведено 19,4 млн. т калийных удобрений — в 3,1 раза больше, чем в 1970 г.

Калий — человеку

Собственно, все, о чем рассказано выше,— тоже на тему «калий — человеку». А здесь коротко — о биологической роли элемента № 19 в жизни наиболее сложного из живых организмов Земли.

Установлено, что соли калия не могут быть заменены в организме человека никакими другими солями. В основном калий содержится в крови и протоплазме клеток. Богаты калием печень и селезенка. Значительна роль этого элемента в регулировании деятельности ферментов.

Нельзя забывать еще об одной роли калия в нашей жизни. Природный калий состоит из трех изотопов: двух стабильных — ^{39}K и ^{41}K и одного радиоактивного — ^{40}K с периодом полураспада около 1,3 млрд. лет. Этот изотоп содержится в живых организмах и своим излучением вносит значительный вклад в общую сумму естественного (фонового) облучения...

Организм ребенка, как и молодое растение, требует больше калия, чем организм взрослого человека. Суточная потребность в калии у ребенка составляет 12—13 мг на 1 кг веса, а у взрослого —2—3 мг, т. е. в 4—6 раз меньше.

Бóльшую часть необходимого ему калия человек получает из пищи растительного происхождения. Недостаток калия сказывается на разных системах и органах, а также на обмене веществ.

Видимо, не очень преувеличивал Александр Евгеньевич Ферсман, написавший в одной из своих книг: «калий — основа жизни».

ВСТРЕЧА С КАЛИЕМ? Если на складе или на товарной станции вы увидите стальные ящики с надписями: «Огнеопасно!», «От воды взрывается», то весьма вероятно, что вы встретились с калием.

Много предосторожностей предпринимают при перевозке этого металла. Поэтому, вскрыв стальной ящик, вы не увидите калия, а увидите тщательно запаянные стальные банки. В них — калий и инертный газ — единственная безопасная для калия среда. Большие партии калия перевозят в герметических контейнерах под давлением инертного газа, равным 1,5 атм.

ЗАЧЕМ НУЖЕН МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КАЛИЙ? Металлический калий используют как катализатор в производстве некоторых видов синтетического каучука, а также в лабораторной практике. В последнее время основным применением этого металла стало производство перекиси калия K_2O_2, используемой для регенерации кислорода. Сплав калия с натрием служит теплоносителем в атомных реакторах, а в производстве титана — восстановителем.

ИЗ СОЛИ И ЩЕЛОЧИ. Получают калий чаще всего в обменной реакции расплавленных едкого кали и металлического натрия: $KOH+Na \longrightarrow NaOH+K$. Процесс идет в ректификационной колонне из никеля при температуре 380—440° С. Подобным образом получают элемент № 19 и из хлористого калия, только в этом случае температура процесса выше — 760—800° С. При такой температуре и натрий, и калий превращаются в пар, а хлористый калий (с добавками) плавится. Пары натрия пропускают через расплавленную соль и конденсируют полученные пары калия. Этим же способом получают и сплавы натрия с калием. Состав сплава в большой мере зависит от условий процесса.

КАК БЫТЬ, ЕСЛИ вы впервые имеете дело с металлическим калием.

Необходимо помнить о высочайшей реакционной способности этого металла, о том, что калий воспламеняется от малейших следов воды. Работать с калием обязательно в резиновых перчатках

и защитных очках, а лучше — в маске, закрывающей все лицо. С большими количествами калия работают в специальных камерах, заполненных азотом или аргоном. (Разумеется, в специальных скафандрах.)

А если калий все-таки воспламенился, его тушат не водой, а содой или поваренной солью.

КАК БЫТЬ С ОТХОДАМИ. Правила безопасности категорически запрещают накапливать в лабораториях больше двух граммов остатков или отходов какого-либо щелочного металла, калия в том числе. Отходы подлежат уничтожению на месте. Классический способ — образование под действием этилового спирта этилата калия C_2H_5OK: просто льют в отходы спирт. Но есть и другой — бесспиртовой способ. Отходы заливают керосином или бензином. Калий с ними не реагирует и, будучи легче воды, но тяжелее этих органических жидкостей, оседает на дно. И тогда в наклоненный сосуд начинают по каплям добавлять воду. Когда вода доберется до металла, произойдет реакция и калий превратится в едкое кали. Слои щелочного раствора и керосина или бензина довольно легко разделяются на делительной воронке.

ЕСТЬ ЛИ В РАСТВОРЕ ИОНЫ КАЛИЯ? Выяснить это несложно. Проволочное колечко опустите в раствор, а затем внесите в пламя газовой горелки. Если калий есть, пламя окрасится в фиолетовый цвет, правда, не в такой яркий, как желтый цвет, придаваемый пламени соединениями натрия.

Сложнее определить, сколько калия в растворе. Нерастворимых в воде соединений у этого металла немного. Обычно калий осаждают в виде перхлората — соли очень сильной хлорной кислоты $HClO_4$. Кстати, перхлорат калия — очень сильный окислитель и в этом качестве применяется в производстве некоторых взрывчатых веществ и ракетных топлив.

ДЛЯ ЧЕГО НУЖЕН ЦИАНИСТЫЙ КАЛИЙ? Для извлечения золота и серебра из руд. Для гальванического золочения и серебрения неблагородных металлов. Для получения многих органических веществ. Для азотирования стали — это придает ее поверхности бóльшую прочность.

К сожалению, это очень нужное вещество чрезвычайно ядовито. А выглядит KCN вполне безобидно: мелкие кристаллы белого цвета с коричневатым или серым оттенком.

ЧТО ТАКОЕ ХРОМПИК? Точнее — хромпик калиевый. Это оранжевые кристаллы состава $K_2Cr_2O_7$. Хромпик используют в производстве красителей, а его растворы — для «хромового» дубления

кож, а также в качестве протравы при окраске и печатании тканей. Раствор хромпика в серной кислоте — хромовая смесь, которую во всех лабораториях применяют для мытья стеклянной посуды.

ЗАЧЕМ НУЖНО ЕДКОЕ КАЛИ? В самом деле, зачем? Ведь свойства этой щелочи и более дешевого едкого натра практически одинаковы. Разницу между этими веществами химики обнаружили лишь в XVIII в. Самое заметное различие между NaOH и KOH в том, что едкое кали в воде растворяется еще лучше, чем едкий натр. KOH получают электролизом растворов хлористого калия. Чтобы примесь хлоридов была минимальной, используют ртутные катоды. А нужно это вещество прежде всего как исходный продукт для получения различных солей калия. Кроме того, без едкого кали не обойтись в производстве жидких мыл, некоторых красителей и органических соединений. Раствор едкого кали используется в качестве электролита в щелочных аккумуляторах.

СЕЛИТРА ИЛИ СЕЛИТРЫ? Правильнее — селитры. Это общее название азотнокислых солей щелочных и щелочноземельных металлов. Если же говорят просто «селитра» (не «натриевая» или «кальциевая» или «аммиачная», а просто — «селитра»), то имеют в виду нитрат калия. Этим веществом человечество пользуется уже больше тысячи лет — для получения черного пороха. Кроме того, селитра — первое двойное удобрение: из трех важнейших для растений элементов в ней есть два — азот и калий. Вот как описал селитру Д. И. Менделеев в «Основах химии»:

«Селитра представляет бесцветную соль, имеющую особый прохладительный вкус. Она легко кристаллизуется длинными, по бокам бороздчатыми, ромбическими, шестигранными призмами, оканчивающимися такими же пирамидами. Ее кристаллы (уд. вес 1,93) не содержат воды. При слабом накаливании (339°) селитра плавится в совершенно бесцветную жидкость. При обыкновенной температуре в твердом виде KNO_3 малодеятельна и неизменна, но при возвышенной температуре она действует как весьма сильное окисляющее средство, потому что может отдать смешанным с нею веществам значительное количество кислорода. Брошенная на раскаленный уголь селитра производит быстрое его горение, а механическая смесь ее с измельченным углем загорается от прикосновения с накаленным телом и продолжает сама собою гореть. При этом выделяется азот, а кислород селитры идет на окисление угля, вследствие чего и получаются углекалиевая соль * и углекислый газ...

* Имеется в виду поташ.

В химической практике и технике селитра употребляется во многих случаях как окислительное средство, действующее при высокой температуре. На этом же основано применение ее для обыкновенного пороха, который есть механическая смесь мелко измельченных: серы, селитры и угля».

ГДЕ И ДЛЯ ЧЕГО ПРИМЕНЯЮТСЯ ПРОЧИЕ СОЛИ КАЛИЯ? Бромистый калий KBr — в фотографии, чтобы предохранить негатив или отпечаток от вуали.

Иодистый калий KI — в медицине и как химический реактив.

Фтористый калий KF — в составе металлургических флюсов и для введения фтора в органические соединения.

Углекислый калий (поташ) K_2CO_3 — в стекольном и мыловаренном производствах, а также как удобрение.

Фосфаты калия, в частности $K_4P_2O_7$ и $K_5P_3O_{10}$,— как компоненты моющих средств.

Хлорат калия (бертолетова соль) $KClO_3$— в спичечном производстве и пиротехнике.

Кремнефтористый калий K_2SiF_6 — как добавка к шихте при извлечении редкоземельных элементов из минералов.

Железистосинеродистый калий (желтая кровяная соль) $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ — как протрава при крашении тканей и в фотографии.

ПОЧЕМУ КАЛИЙ НАЗВАЛИ КАЛИЕМ? Слово это арабского происхождения. По-арабски, «аль-кали» — зола растений. Впервые калий получен из едкого кали, а едкое кали — из поташа, выделенного из золы растений... Впрочем, в английском и других европейских языках сохранилось название potassium, данное калию его первооткрывателем Х. Дэви.

В русскую химическую номенклатуру название «калий» введено в 1831 г. Г. И. Гессом.

ОТНЮДЬ НЕ ТОЛЬКО В КУРАГЕ. Сердечникам, в первую очередь людям, перенесшим инфаркт, для восполнения потерь калия в организме настоятельно рекомендуют есть курагу. Или в крайнем случае изюм. В 100 граммах кураги до 2 г калия. Столько же ее в урюке (но для точности при расчете надо вычесть вес косточек). Изюм содержит калия примерно вдвое меньше. Но не надо думать, будто сухофрукты — единственный источник калия. Его довольно много почти в любой растительной пище. Например, сорок граммов жареного картофеля эквивалентны 10 граммам отборной кураги. Богаты калием бобовые, чай, порошок какао. Одним словом, суточную дозу калия (2,5—5 г) при нормальном питании получить нетрудно.

КАЛЬЦИЙ



Кальций — один из самых распространенных элементов на Земле. В природе его очень много: из солей кальция образованы горные массивы и глинистые породы, он есть в морской и речной воде, входит в состав растительных и животных организмов.

Кальций постоянно окружает горожан: почти все основные стройматериалы — бетон, стекло, кирпич, цемент, известь — содержат этот элемент в значительных количествах.

Даже пролетая в самолете на многокилометровой высоте, мы не избавляемся от постоянного соседства с элементом № 20. Если, допустим, в самолете 100 человек, то, значит, этот самолет несет на борту примерно 150 кг кальция — в организме каждого взрослого человека не меньше килограмма элемента № 20. Не исключено, что во время полета количество кальция вблизи нас намного больше: известно, что сплавы кальция с магнием применяются в самолетостроении, и потому не исключено, что в самолете есть не только «органический», но и «собственный», «конструкционный» кальций.

Кальций — элементный

Несмотря на повсеместную распространенность элемента № 20, даже химики и то не все видели элементный кальций. А ведь этот металл и внешне и по поведению совсем непохож на щелочные металлы, общение с которыми чревато опасностью пожаров и ожогов. Его можно спокойно хранить на воздухе, он не воспламеняется от воды. Механические свойства элементного кальция не делают его «белой вороной» в семье металлов: по прочности и твердости кальций превосходит многие из них; его можно обтачивать на токарном станке, вытягивать в проволоку, ковать, прессовать.

И все-таки в качестве конструкционного материала элементный кальций не применяется. Для этого он слишком активен. Кальций легко реагирует с кислородом, серой, галогенами. Даже с азотом и водородом при оп-

ределенных условиях он вступает в реакции. Среда окислов углерода, инертная для большинства металлов, для кальция — агрессивная. Он сгорает в атмосфере CO и CO_2.

Естественно, что, обладая такими химическими свойствами, кальций не может находиться в природе в свободном состоянии. Зато соединения кальция — и природные и искусственные — приобрели первостепенное значение. О них (хотя бы самых важных) стоит рассказать подробнее.

Кальций — углекислый

Карбонат кальция $CaCO_3$ — одно из самых распространенных на Земле соединений. Минералы на основе $CaCO_3$ покрывают около 40 млн. км² земной поверхности. Мел, мрамор, известняки, ракушечники — все это $CaCO_3$ с незначительными примесями, а кальцит — чистый $CaCO_3$.

Самый важный из этих минералов — известняк. (Правильнее говорить не об известняке, а об известняках: известняки разных месторождений отличаются по плотности, составу и количеству примесей.) Известняки есть практически везде. В европейской части СССР известняки встречаются в отложениях почти всех геологических возрастов. Ракушечники — известняки органического происхождения — особенно распространены на северном побережье Черного моря. Знаменитые Одесские катакомбы — это бывшие каменоломни, в которых добывали ракушечник. Из известняков главным образом сложены и западные склоны Урала.

В чистом виде известняки — белого или светло-желтого цвета, но примеси придают им более темную окраску.

Наиболее чистый $CaCO_3$ образует прозрачные кристаллы известкового или исландского шпата, широко применяемого в оптике. А обычные известняки используются очень широко — почти во всех отраслях народного хозяйства.

Больше всего известняка идет на нужды химической промышленности. Он незаменим в производстве цемента, карбида кальция, соды, всех видов извести (гашеной, негашеной, хлорной), белильных растворов, цианамида кальция, известковой воды и многих других полезных веществ.

Значительное количество известняка расходует и металлургия — в качестве флюсов.

Без известняка не обходится ни одно строительство. Во-первых, из него самого строят, во-вторых, из известняка делают многие строительные материалы.

Известняками (щебенкой) укрепляют дороги, известняками (в виде порошка) уменьшают кислотность почв. В сахарной промышленности известняк используют для очистки свекловичного сока.

Другая разновидность углекислого кальция — мел. Мел — это не только зубной порошок и школьные мелки. Его используют в бумажной и резиновой промышленности — в качестве наполнителя, в строительстве и при ремонте зданий — для побелки.

Третья разновидность карбоната кальция — мрамор — встречается реже. Считается, что мрамор образовался из известняка в давние геологические эпохи. При смещениях земной коры отдельные залежи известняка оказывались погребенными под слоями других пород. Под действием высокого давления и температуры там происходил процесс перекристаллизации, и известняк превращался в более плотную кристаллическую породу — мрамор.

Естественный цвет мрамора — белый, но чаще всего различные примеси окрашивают его в разнообразные цвета. Чистый белый мрамор встречается не часто и идет в основном в мастерские скульпторов. Из менее ценных сортов белого мрамора делают распределительные щиты и панели в электротехнике. В строительстве мрамор (всех цветов и оттенков) используют не столько как конструкционный, сколько как облицовочный материал.



Канова и Роден не могли обойтись без кальция — углекислого кальция в виде мрамора. Скульптура Антонио Кановы «Геба»

И, чтобы покончить с углекислым кальцием, несколько слов о доломите — важном огнеупорном материале и сырье для производства цемента.

Это двойная магние-кальциевая соль угольной кислоты, ее состав — $CaCO_3 \cdot MgCO_3$.

Кальций — сернокислый

Сульфат кальция $CaSO_4$ тоже широко распространен в природе. Известный минерал гипс — это кристаллогидрат $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Как вяжущее гипс используют уже много веков, чуть ли не со времен египетских пирамид. Но природному гипсу (гипсовому камню) несвойственна способность твердеть на воздухе и при этом скреплять камни.

Это свойство гипс приобретает при обжиге.

Если природный гипс прокалить при температуре не выше 180° С, он теряет три четверти связанной с ним воды. Получается кристаллогидрат состава $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$. Это алебастр, или жженый гипс, который и используется в строительстве. Помимо вяжущих свойств у жженого гипса есть еще одно полезное свойство. Затвердевая, он немного увеличивается в объеме. Это позволяет получать хорошие слепки из гипса. В процессе твердения жженого гипса, смешанного с водой (гипсового теста), полторы молекулы воды, потерянные при обжиге, присоединяются, и снова получается гипсовый камень $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Если обжиг гипсового камня вести при температуре выше 500° С, получается безводный сернокислый кальций — «мертвый гипс». Он не может быть использован в качестве вяжущего.

«Оживить» мертвый гипс можно. Для этого нужно прокалить его при еще более высоких температурах — 900—1200° С. Образуется так называемый гидравлический гипс, который, будучи замешанным с водой, вновь дает затвердевающую массу, очень прочную и стойкую к внешним воздействиям.

Кальций — фосфорнокислый

Кальциевая соль ортофосфорной кислоты — основной компонент фосфоритов и апатитов. Эти минералы (тоже достаточно распространенные) — сырье для производства

фосфорных удобрений и некоторых других химических продуктов. Поскольку полезнейшая часть фосфоритов и апатитов — не кальций, а фосфор, мы не будем подробно рассказывать о них, отослав читателя к статье об элементе № 15. Упомянем только, что кальциевые соли фосфорных кислот, прежде всего трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$, всегда есть в организмах людей и животных. $Ca_3(PO_4)_2$ — главный «конструкционный материал» наших костей.

Кальций — хлористый

Эта соль кальция встречается в природе намного реже, чем карбонат, сульфат или фосфат кальция. Ее получают как побочный продукт в производстве соды аммиачным способом. Природный хлористый кальций это обычно кристаллогидрат $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, который при нагревании теряет сначала четыре молекулы воды, а затем и остальные.

Безводный хлористый кальций сильно гигроскопичен, его применяют для сушки жидкостей и газов.

Хлористый кальций хорошо растворяется в воде. Если полить таким раствором грунтовую или щебеночную дорогу, она останется влажной намного дольше, чем после поливки водой. Это происходит потому, что упругость пара над раствором хлористого кальция очень мала; такой раствор поглощает влагу из воздуха и поэтому долго не высыхает.

Другое применение этой соли связано с низкими температурами замерзания растворов хлористого кальция. Эти растворы используют в холодильных системах. А смеси этой соли со снегом или мелко истолченным льдом плавятся при температурах намного ниже нуля. Точка плавления холодильной смеси состава 58,8% $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и 41,2% снега минус 55° С.

Хлористый кальций широко применяют и в медицине. В частности, внутривенные инъекции растворов $CaCl_2$ снимают спазмы сердечно-сосудистой системы, улучшают свертываемость крови, помогают бороться с отеками, воспалениями, аллергией. Растворы хлористого кальция врачи прописывают не только внутривенно, но и просто как внутреннее лекарство. Хлорид кальция стал также одним из компонентов витамина B_{15}.

Кальций — фтористый

В отличие от $CaCl_2$ и других галогенидов кальция эта соль практически нерастворима в воде. Фтористый кальций входит в состав апатита, там это бесполезная примесь. Зато чистый кристаллический дифторид кальция — вещество очень полезное. Это один из главных металлургических флюсов — веществ, помогающих отделять металлы от пустой породы. В этом качестве фтористый кальций используют очень давно, и не случайно одно из названий этого минерала — плавиковый шпат. Плавиковый — от «плавить».

Иногда в природе встречаются крупные, весом до 20 кг, абсолютно прозрачные кристаллы этой соли. У них другое минералогическое название — флюорит. Такие кристаллы представляют чрезвычайную ценность для оптики, потому что они пропускают ультрафиолетовые и инфракрасные лучи намного лучше, чем стекло, кварц или вода. Спрос на кристаллы флюорита намного превышает запасы разведанных месторождений, и не случайно флюорит стали получать в промышленных масштабах искусственным путем.

Искусственным путем...

Природные соединения кальция не всегда и не во всем удовлетворяют человека. Поэтому многие из них превращают в другие вещества. Некоторые соединения кальция, получаемые искусственным путем, стали даже более известными и привычными, чем известняки или гипс. Так, гашеную $Ca(OH)_2$ и негашеную CaO известь применяли еще строители древности.

Цемент — это тоже соединение кальция, полученное искусственным путем. Сначала обжигают смесь глины или песка с известняком и получают клинкер, который затем размалывают в тонкий серый порошок. О цементе (вернее, о цементах) можно рассказывать очень много, это тема самостоятельной статьи.

То же самое относится и к стеклу, в состав которого тоже обычно входит элемент № 20.

А карбид кальция — вещество, открытое случайно при испытании новой конструкции печи! Еще недавно карбид кальция CaC_2 использовали главным образом для автогенной сварки и резки металлов. При взаимодействии кар-

бида с водой образуется ацетилен, а горение ацетилена в струе кислорода позволяет получать температуру почти 3000° С. В последнее время ацетилен, а вместе с ним и карбид все меньше расходуются для сварки и все больше — в химической промышленности.

Искусственным путем получают и гидрид кальция — сильнейший восстановитель, и активные окислители — хлорную известь $Ca(ClO)Cl$ и гипохлорит кальция $Ca(ClO)_2$.

Число примеров, подтверждающих первостепенную важность элемента № 20 и его соединений — природных и искусственных,— можно еще увеличить. Но вряд ли в этом есть необходимость.

ИЗОТОПЫ КАЛЬЦИЯ. Природный кальций состоит из шести изотопов с массовыми числами 40, 42, 43, 44, 46 и 48. Основной изотоп — ^{40}Ca; его содержание в металле около 97%. Полученные искусственным путем изотопы с массовыми числами 37, 38, 39, 41, 45, 47, 49 и 50 — радиоактивны. Один из них — ^{45}Ca может быть получен облучением металлического кальция или его соединений нейтронами в урановом реакторе. Наша промышленность выпускает следующие препараты с изотопом ^{45}Ca: кальций металлический, $CaCO_3$, CaO, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$, CaC_2O_4.

Радиоактивный кальций широко используют в биологии и медицине в качестве изотопного индикатора при изучении процессов минерального обмена в живом организме. С его помощью установлено, что в организме происходит непрерывный обмен ионами кальция между плазмой, мягкими тканями и даже костной тканью. Большую роль сыграл ^{45}Ca также при изучении обменных процессов, происходящих в почвах, и при исследовании процессов усвоения кальция растениями. С помощью этого же изотопа удалось обнаружить источники загрязнения стали и сверхчистого железа соединениями кальция в процессе выплавки.

ЗУБЫ И МЕТАЛЛЫ ЧИСТИТ РАЗНЫЙ МЕЛ. Природный мел в виде порошка входит в составы для полировки металлов. Но чистить зубы порошком из природного мела нельзя, так как он содержит остатки раковин и панцирей мельчайших животных, которые обладают повышенной твердостью и разрушают зубную эмаль. Поэтому зубной порошок готовят только из химически осажденного мела.

ЖЕСТКАЯ ВОДА. Комплекс свойств, определяемых одним словом «жесткость», воде придают растворенные в ней соли кальция и

магния. Жесткая вода непригодна во многих случаях жизни. Она образует слой накипи в паровых котлах и котельных установках, затрудняет окраску и стирку тканей, не годится для варки мыла и приготовления эмульсий в парфюмерном производстве. Поэтому раньше, когда способы умягчения воды были несовершенны, текстильные и парфюмерные предприятия обычно размещались поблизости от источников «мягкой» воды.

Различают жесткость временную и постоянную. Временную (или карбонатную) жесткость придают воде растворимые гидрокарбонаты $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$. Устранить ее можно простым кипячением, при котором гидрокарбонаты превращаются в нерастворимые в воде карбонаты кальция и магния.

Постоянная жесткость создается сульфатами и хлоридами тех же металлов. И ее можно устранить, но сделать это намного сложнее.

Сумма обеих жесткостей составляет общую жесткость воды. Оценивают ее в разных странах по-разному. В СССР принято выражать жесткость воды числом миллиграмм-эквивалентов кальция и магния в одном литре воды. Если в литре воды меньше 4 мг-экв, то вода считается мягкой; по мере увеличения их концентрации — все более жесткой и, если содержание превышает 12 единиц,— очень жесткой.

Жесткость воды обычно определяют с помощью раствора мыла. Такой раствор (определенной концентрации) прибавляют по каплям к отмеренному количеству воды. Пока в воде есть ионы Ca^{2+} или Mg^{2+}, они будут мешать образованию пены. По затратам мыльного раствора до появления пены вычисляют содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Интересно, что аналогичным путем определяли жесткость воды еще в Древнем Риме. Только реактивом служило красное вино — его красящие вещества тоже образуют осадок с ионами кальция и магния.

«КИПЕЛКА» И «ПУШОНКА». Еще в I в. н. э. Диоскорид — врач при римской армии — в сочинении «О лекарственных средствах» ввел для окиси кальция название «негашеная известь», которое сохранилось и в наше время. Строители ее называют «кипелкой» — за то, что при гашении выделяется много тепла, и вода закипает. Образующийся при этом пар разрыхляет известь, она распадается с образованием пушистого порошка. Отсюда строительное название гашеной извести — «пушонка». В зависимости от количества воды, добавляемой к извести, гашение идет до получения пушонки, известкового теста, известкового молока или

известковой воды. Все они нужны для приготовления вяжущих растворов.

БЕТОНУ — ДВЕ ТЫСЯЧИ ЛЕТ. Бетон — важнейший строительный материал наших дней. Но это вещество (точнее, одну из его разновидностей — смесь дробленого камня, песка и извести) применяют с давних пор. Плиний Старший (I в. н. э.) так описывает постройку цистерн из бетона: «Для постройки цистерн берут пять частей чистого гравийного песка, две части самой лучшей гашеной извести и обломки силекса (твердая лава.— *Ред.*) весом не больше фунта каждый, после смешивания уплотняют как следует нижнюю и боковые поверхности ударами железной трамбовки»

ПОЧЕМУ КАЛЬЦИЙ — КАЛЬЦИЙ. В латинском языке слово «calx» обозначает известь и сравнительно мягкие, легко обрабатываемые камни, в первую очередь мел и мрамор. От этого слова и произошло название элемента № 20.

ЧТО ТАКОЕ «АРБОЛИТ»? Так назван материал, в состав которого входят отходы древесины, цемент, хлористый кальций и вода. После смешения компонентов и уплотнения вибрационным способом получается строительный материал с исключительно ценными свойствами: он не горит, не гниет, легко пилится пилой, обрабатывается на станке. Стоимость такого материала невелика. Плиты из арболита используют в строительстве малоэтажных зданий.

КАК ХРАНЯТ КАЛЬЦИЙ. Металлический кальций длительно хранить можно в кусках весом от 0,5 до 60 кг. Такие куски хранят в бумажных мешках, вложенных в железные оцинкованные барабаны с пропаянными и покрашенными швами. Плотно закрытые барабаны укладывают в деревянные ящики. Куски весом меньше 0,5 кг подолгу хранить нельзя — они быстро превращаются в окись, гидроокись и карбонат кальция.

КАК ПОЛУЧАЮТ КАЛЬЦИЙ. Кальций впервые получен Дэви в 1808 г. с помощью электролиза. Но, как и другие щелочные и щелочноземельные металлы, элемент № 20 нельзя получить электролизом из водных растворов. Кальций получают при электролизе его расплавленных солей.

Это сложный и энергоемкий процесс. В электролизере расплавляют хлорид кальция с добавками других солей (они нужны для того, чтобы снизить температуру плавления $CaCl_2$).

Стальной катод только касается поверхности электролита; выделяющийся кальций прилипает и застывает на нем. По мере выделения кальция катод постепенно поднимают и в конечном

счете получают кальциевую «штангу» длиной 50—60 см. Тогда ее вынимают, отбивают от стального катода и начинают процесс сначала. «Методом касания» получают кальций сильно загрязненный хлористым кальцием, железом, алюминием, натрием. Очищают его переплавкой в атмосфере аргона.

Если стальной катод заменить катодом из металла, способного сплавляться с кальцием, то при электролизе будет получаться соответствующий сплав. В зависимости от назначения его можно использовать как сплав, либо отгонкой в вакууме получить чистый кальций. Так получают сплавы кальция с цинком, свинцом и медью.

НЕ ТОЛЬКО ЭЛЕКТРОЛИЗОМ. Другой метод получения кальция — металлотермический — был теоретически обоснован еще в 1865 г. известным русским химиком Н. Н. Бекетовым. Кальций восстанавливают алюминием при давлении всего в 0,01 мм ртутного столба. Температура процесса 1100—1200° С. Кальций получается при этом в виде пара, который затем конденсируют.

В последние годы разработан еще один способ получения элемента № 20. Он основан на термической диссоциации карбида кальция: раскаленный в вакууме до 1750° С карбид разлагается с образованием паров кальция и твердого графита.

ПРИМЕНЕНИЕ КАЛЬЦИЯ. До последнего времени металлический кальций почти не находил применения. США, например, до второй мировой войны потребляли в год всего 10—25 т кальция, Германия — 5—10 т. Но для развития новых областей техники нужны многие редкие и тугоплавкие металлы. Выяснилось, что кальций — очень удобный и активный восстановитель многих из них, и элемент № 20 стали применять при получении тория, ванадия, циркония, бериллия, ниобия, урана, тантала и других тугоплавких металлов.

Способность кальция связывать кислород и азот позволила применить его для очистки инертных газов и как геттер * в вакуумной радиоаппаратуре.

Кальций используют и в металлургии меди, никеля, специальных сталей и бронз; им связывают вредные примеси серы, фосфора, избыточного углерода. В тех же целях применяют сплавы кальция с кремнием, литием, натрием, бором, алюминием.

---

* Геттер — вещество, служащее для поглощения газов и создания глубокого вакуума в электронных приборах.

СКАНДИЙ



Этот серебристый металл почти так же легок, как алюминий, а плавится при температуре, немногим меньшей, чем сталь.

Этого металла на земле в 60 раз больше, чем серебра, но сто́ит он намного дороже золота.

До последних лет техника не знала этого металла, он был одним из немногих «безработных» элементов периодической системы. Ныне с его помощью решена одна из важных проблем вычислительной техники.

Экабор Менделеева

1 марта 1869 г. Дмитрий Иванович Менделеев разослал в научные учреждения России и других стран первое изображение «Опыта системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве». Это был отдельный листок, мало похожий на известную теперь всему миру менделеевскую таблицу.

Таблица появилась двумя годами позже.

В 1871 г. ее клетки, предназначенные для 21, 31 и 32-го элементов, занимали вопросительные знаки. Но рядом с ними, как и в других клетках, стояли цифры атомных весов.

Элемент № 21 Менделеев предложил предварительно назвать экабором, «производя это название от того, что он следует за бором, а слог эка производится от санскритского слова, означающего один». Два других получили названия экасилиция и экаалюминия. В том же 1871 г. в статье, опубликованной в журнале Русского химического общества, Менделеев подробно описал свойства всех трех «эков». (Статья дана в приложении к этому тому, поэтому здесь цитируем ее предельно кратко.)

«Экабор,— писал он,— в отдельности должен представлять металл... Этот металл будет не летуч, потому, что и все металлы в четных рядах во всех группах (кроме I) не летучи; следовательно, он едва ли может быть открыт обычным путем спектрального анализа. Воду во всяком



Ларс Фредерик Нильсон (1840—1899) — шведский химик, один из «укрепителей» периодического закона, первооткрыватель скандия. Предсказанный Менделеевым скандий был открыт Нильсоном в 1879 г. Нильсон установил также правильное значение атомного веса бериллия, что позволило найти место этому элементу во II группе периодической системы

случае он не будет разлагать при обыкновенной температуре, а при некотором возвышении температуры разложит, подобно тому, как это производят и многие, в этом краю помещенные металлы, образуя основной окисел. Он будет, конечно, растворяться в кислотах...»

Открытие экабора произошло еще при жизни Д. И. Менделеева, в 1879 г. Шведский химик Ларс Фредерик Нильсон, работая над извлечением редкоземельного элемента иттербия, обнаружил новую «редкую землю». Ее свойства поразительно совпадали со свойствами «открытого на кончике пера» экабора. В честь Скандинавии Нильсон назвал этот элемент скандием.

Однако вещество, полученное шведским ученым, еще не было достаточно чистым. И Нильсон, и его современники, и многие химики последующих лет не смогли отделить этот редкий и рассеянный элемент от бесчисленных примесей. Сравнительно чистый металлический скандий (94—98%) был получен лишь в 1937 г.

Не так редок, как рассеян...

Почти полвека потратили ученые на выделение элемента № 21. Почему это произошло? Содержание скандия в земной коре составляет $2{,}2 \cdot 10^{-3}\%$. Это значит, что в земле его немного меньше, чем свинца, но почти в 500 раз

больше, чем ртути. Однако и ртуть, и свинец имеют собственные руды; в состав некоторых минералов они входят в количестве до нескольких процентов, а скандий распределен по земной поверхности так, будто природа решила сделать его вездесущим, но неуловимым.

Наиболее богатый скандием минерал — тортвейтит — один из редчайших минералов. Самые значительные месторождения тортвейтита расположены на юге Норвегии и на Мадагаскаре. Насколько «богаты» эти месторождения, можно судить по таким цифрам: за 40 с лишним лет, с 1911 по 1952 г., на норвежских рудниках было добыто всего 23 кг тортвейтита. Правда, в последующее десятилетие в связи с повышенным интересом к скандию многих отраслей науки и промышленности добыча тортвейтита была предельно увеличена и в сумме достигла... 50 кг. Немногим чаще встречаются и другие богатые скандием минералы — стерреттит, кольбекит, больцит.

Зато в сотых и тысячных долях процента этот элемент встречается и в железных, и в урановых, и в оловянных, и в вольфрамовых рудах, и в низкосортных углях, и даже в морской воде и водорослях. Несмотря на такую рассеянность, были разработаны технологические процессы получения скандия и его соединений из различных видов сырья. Вот как выглядит, например, один из способов получения окиси скандия, разработанный чехословацкими учеными.

Первая стадия — обжиг отходов обработки вольфрамовых руд. При этом выжигаются летучие компоненты. Твердый остаток разлагают концентрированной серной кислотой, добавляют воду и аммиаком осаждают из раствора гидроокись скандия. Затем ее высушивают и прокаливают в газовой печи при 600—700° С. В результате получают светло-розовый порошок окиси скандия с довольно значительными примесями твердой кремневой кислоты и различных окислов, в первую очередь окиси железа. Эти примеси можно удалить, растворяя порошок в чистой соляной кислоте с последующим выделением разных фракций. Кремневую кислоту удаляют с помощью раствора желатины, а образовавшееся хлорное железо — методом эфирной экстракции.

Затем следует еще серия операций, в которых участвуют различные кислоты, роданистый аммоний, вода, эфир. Снова выпарка, промывка, сушка.

Очищенную окись скандия еще раз растворяют в соляной кислоте и щавелевой кислотой осаждают оксалат скандия. Его прокаливают при 1100° С и превращают в окись.

Получение металлического скандия из окисла — не менее трудоемкий процесс. По данным Эймской лаборатории США, наиболее целесообразно превратить окись скандия во фторид. Этого достигают, обрабатывая ее фтористым водородом или бифторидом аммония $NH_4F \cdot HF$. Чтобы переход Sc_2O_3 в ScF_3 был полным, реакцию проводят дважды.

Восстанавливают фтористый скандий в танталовых тиглях с помощью металлического кальция. Процесс начинается при 850° С и идет в атмосфере аргона. Затем температура повышается до 1600° С. Полученный металлический скандий и шлак разделяют при переплавке в вакууме. Но и после этого слиток скандия не будет достаточно чистым. Главная примесь в нем — от 3 до 5% тантала.

Последняя стадия очистки — вакуумная дистилляция. Температура 1650—1750° С, давление 10^{-5} мм ртутного столба. После окончания операции в слитке будет около 95% скандия. Дальнейшая очистка, доведение скандия до чистоты хотя бы 99% — еще более сложный многоступенчатый процесс.

Несмотря на это, ученые идут все дальше, стремятся достигнуть максимальной чистоты редкого металла, изучают свойства его соединений, разрабатывают новые методы их получения. В последнее время важное значение приобрело попутное извлечение скандия из урановых руд.

О том, как стремительно растет интерес к скандию, можно судить по количеству книг, брошюр и статей о нем и его соединениях. Если в 40-х годах всю мировую литературу по скандию можно было буквально сосчитать по пальцам, то сейчас известны уже тысячи публикаций.

Блеск и нищета элемента № 21

Чем же ценен скандий?

Прежде всего он обладает редким сочетанием высокой теплостойкости с легкостью. Плотность алюминия 2,7 г/см³, а температура плавления 660° С. Кубический сантиметр скандия весит 3,0 г, а температура плавления этого металла 1539° С. Плотность стали колеблется (в зависимости от марки) в пределах 7,5—7,9 г/см³, температуры плавления различаются в довольно широких пределах (чистое

железо плавится при температуре 1530° С, на 9° ниже, чем скандий).

Сравнение этих важнейших характеристик скандия и двух самых важных металлов современной техники явно в пользу элемента № 21.

Кроме того, он обладает прекрасными прочностными характеристиками, значительной химической и коррозионной стойкостью.

Благодаря этим свойствам скандий мог бы стать важным конструкционным материалом в авиации и ракетостроении В США была предпринята попытка производства металлического скандия для этих целей, но стало ясно, что скандиевая ракета оказалась бы слишком дорогой. Даже отдельные детали из скандия очень сильно увеличивали ее стоимость.

Пытались найти применение скандию и в металлургии. Рассчитывали использовать его в качестве легирующей добавки к чугуну, стали, титано-алюминиевым сплавам. В ряде случаев были получены обнадеживающие результаты. Например, добавка 1% скандия в алюминий увеличивала прочность сплава в полтора раза. Но и немногие проценты металлического скандия слишком удорожали сплав...

Так выглядят скандийсодержащие ферриты. Чтобы дать представление об их размерах, ферриты сфотографировали рядом с монетой. Металлический рубль, а не копейка, выбран не случайно: он как бы напоминает, что скандий до сих пор остается одним из самых дорогих металлов



Искали применения скандию и в ядерной технике, и в химической промышленности, но в каждом случае многозначные цифры цены сводили на нет достоинства элемента № 21.

Поскольку окись скандия в несколько раз дешевле чистого металла, ее применение в некоторых случаях могло бы оказаться экономически оправданным. У этого невзрачного, очень обыкновенного на вид порошка не было достоинств, столь очевидных, как у самого металла, но...

С середины 60-х гг. окись скандия используют в составе ферритов для элементов памяти быстродействующих вычислительных машин некоторых типов. Получают окись скандия при комплексной переработке бокситов, оловянных, урановых, вольфрамовых и титановых руд.

Сам же скандий (и сплавы на его основе) по-прежнему остается металлом будущего: хорош, конечно, но слишком дорог. Впрочем, специалисты не исключают, что этому металлу в будущем удастся пройти тот же путь, который во второй половине XX в. прошел его сосед по менделеевской таблице — титан.

СРАВНИТЕ:

Менделеев предсказал в 1870—1871 гг.	*Нильсон обнаружил в 1879 г.*
Экабор	Скандий
Атомный вес 44.	Атомный вес 44,1.
Молекула окиси состоит из двух атомов экабора и трех атомов кислорода.	Молекула окиси состоит из двух атомов скандия и трех атомов кислорода.
Удельный вес окиси 3,5.	Удельный вес окиси 3,86.
Окись нерастворима в щелочах. Соли бесцветны.	Окись нерастворима в щелочах. Соли бесцветны.
Углекислый экабор нерастворим в воде.	Углекислый скандий нерастворим в воде.
Кристаллы двойной сернокислой соли экабора и калия по форме непохожи на квасцы.	Кристаллы двойной сернокислой соли скандия и калия по форме непохожи на квасцы.
Едва ли может быть открыт спектральным анализом.	Не был открыт спектральным анализом.

УТВЕРДИТЕЛЬ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА. «Утвердителями», «укрепителями» периодической системы элементов называл Менделеев ученых, которые своими открытиями подтвердили прогнозы, сделанные им на основе периодического закона. В первую очередь эти «титулы» заслужили трое ученых, обнаруживших в минералах предсказанные Менделеевым элементы: экаалюминий, экабор, экасилиций.

Первым из «утвердителей» был, как известно, французский химик Лекок де Буабодран — в 1875 г. он нашел в цинковой обманке экаалюминий — галлий.

Нильсон был вторым. Четыре года спустя после открытия Буабодрана ему посчастливилось обнаружить в минерале ауксените предсказанный Менделеевым экабор. А еще через семь лет немецкий ученый Клеменс Винклер впервые получил экасилиций — германий.

Швед Ларс Фредерик Нильсон, уроженец сурового острова Готланд, был разносторонне образованным ученым — в Упсальском университете он изучал химию, геологию, биологию. Кроме первоклассного образования и природной одаренности, его успехам в науке способствовали еще два крайне важных обстоятельства — работа в молодости под руководством замечательного шведского химика Йенса Якоба Берцелиуса и открытие Менделеевым периодического закона, вооружившее ученых всего мира картой химического континента.

Более всего Нильсон занимался изучением редких элементов. Крупнейшим его достижением, помимо открытия элемента № 21 — скандия, было установление в 1884 г. правильного атомного веса бериллия (совместно с шведским химиком О. Петерсоном).

Последние 17 лет своей жизни Нильсон занимал профессорскую кафедру в Стокгольмской сельскохозяйственной академии. Он сделал немало для повышения урожайности полей в Швеции и особенно на своем родном острове Готланд.

СКАНДИЙ И ФОСФОРЫ. Фосфо́рами (не путать с фосфором) называются вещества, способные довольно долго светиться в темноте. Одно из таких веществ — сульфид цинка ZnS. Если облучить его инфракрасными лучами, он начинает светиться и еще долго светится после прекращения облучения. Установлено, что добавка скандия к сульфиду цинка, активированному медью, дает более яркое свечение, чем обычно. Скандий увеличивает свечение и других фосфо́ров, в частности окиси магния MgO.

ЧТОБЫ ВОЗДУХ БЫЛ ЧИЩЕ. При производстве пластмасс, инсектицидов и растворителей выделяются довольно значительные

количества хлористого водорода. Это ядовитый газ, выброс которого в атмосферу недопустим.

Конечно, можно было бы связывать его водой и вырабатывать соляную кислоту, но получение кислоты таким методом, мягко говоря, влетало бы в копеечку. Больших затрат требовало и разложение HCl электролизом, хотя метод каталитического разложения хлористого водорода был предложен более 100 лет назад. Катализатором служила хлористая медь. Однако эффективным этот процесс был лишь при 430—475° С. А при этих условиях катализатор улетучивается... Выход был найден: к основному катализатору — хлористой меди — добавили микроколичества хлоридов иттрия, циркония, тория, урана и скандия. На таком катализаторе температура разложения хлористого водорода снизилась до 330—400° С, и улетучивание хлористой меди стало значительно меньше. Новый катализатор служит гораздо дольше старого, и воздух над химическими заводами надежно очищается от вредного хлористого водорода.

СКАНДИЙ В УСТЬЕ ТЕМЗЫ. Радиоактивный изотоп скандия с атомной массой 46 в 1954—1955 гг. использовали для определения движения ила в устье Темзы. Соль, содержавшую скандий-46, смешивали с толченым стеклом и опускали на морское дно в контейнере. Там контейнер открывался, и смесь, плотность которой соответствовала плотности ила, рассыпалась по дну. Излучение отмечали с катера специальным прибором. Скандий-46 выбрали потому, что он обладает достаточно интенсивным излучением и идеальным для такого рода исследований периодом полураспада — 83,9 суток. Что же оказалось? Большая часть грязи, выносимой Темзой в море, в скором времени возвращается обратно в русло реки. Пришлось разрабатывать новую технику очистки устья реки от наносов. Изучение движения ила и гальки в море с помощью изотопа скандия проводилось также в Польше и Франции.

ОДИН И ОДИННАДЦАТЬ. Скандий-46 — один из одиннадцати искусственных радиоактивных изотопов элемента № 21. Другие радиоизотопы скандия практического применения пока не нашли. Природный скандий состоит из единственного изотопа — скандия-45.

ТИТАН



Монумент в честь покорителей космоса воздвигнут в Москве в 1964 г. Почти семь лет (1958—1964) ушло на проектирование и сооружение этого обелиска. Авторам пришлось решать не только архитектурно-художественные, но и технические задачи. Первой из них был выбор материалов, в том числе и облицовочных. После долгих экспериментов остановились на отполированных до блеска титановых листах.

Действительно, по многим характеристикам, и прежде всего по коррозионной стойкости, титан превосходит подавляющее большинство металлов и сплавов. Иногда (особенно в популярной литературе) титан называют вечным металлом. Но расскажем сначала об истории этого элемента.

Окисел или не окисел?

До 1795 г. элемент № 22 назывался «менакином». Так назвал его в 1791 г. английский химик и минералог Уильям Грегор, открывший новый элемент в минерале менаканите (не ищите это название в современных минералогических справочниках — менаканит тоже переименован, сейчас он называется ильменитом).

Спустя четыре года после открытия Грегора немецкий химик Мартин Клапрот обнаружил новый химический элемент в другом минерале — рутиле — и в честь царицы эльфов Титании (германская мифология) назвал его титаном.

По другой версии название элемента происходит от титанов, могучих сыновей богини земли — Геи (греческая мифология).

В 1797 г. выяснилось, что Грегор и Клапрот открыли один и тот же элемент, и хотя Грегор сделал это раньше, за новым элементом утвердилось имя, данное ему Клапротом.

Но ни Грегору, ни Клапроту не удалось получить элементный титан. Выделенный ими белый кристаллический порошок был двуокисью титана TiO_2. Восстановить

этот оксид, выделить из него чистый металл долгое время не удавалось никому из химиков.

В 1823 г. английский ученый У. Волластон сообщил, что кристаллы, обнаруженные им в металлургических шлаках завода «Мертир-Тидвиль»,— не что иное, как чистый титан. А спустя 33 года известный немецкий химик Ф. Вёлер доказал, что и эти кристаллы были опять-таки соединением титана, на этот раз — металлоподобным карбонитридом.

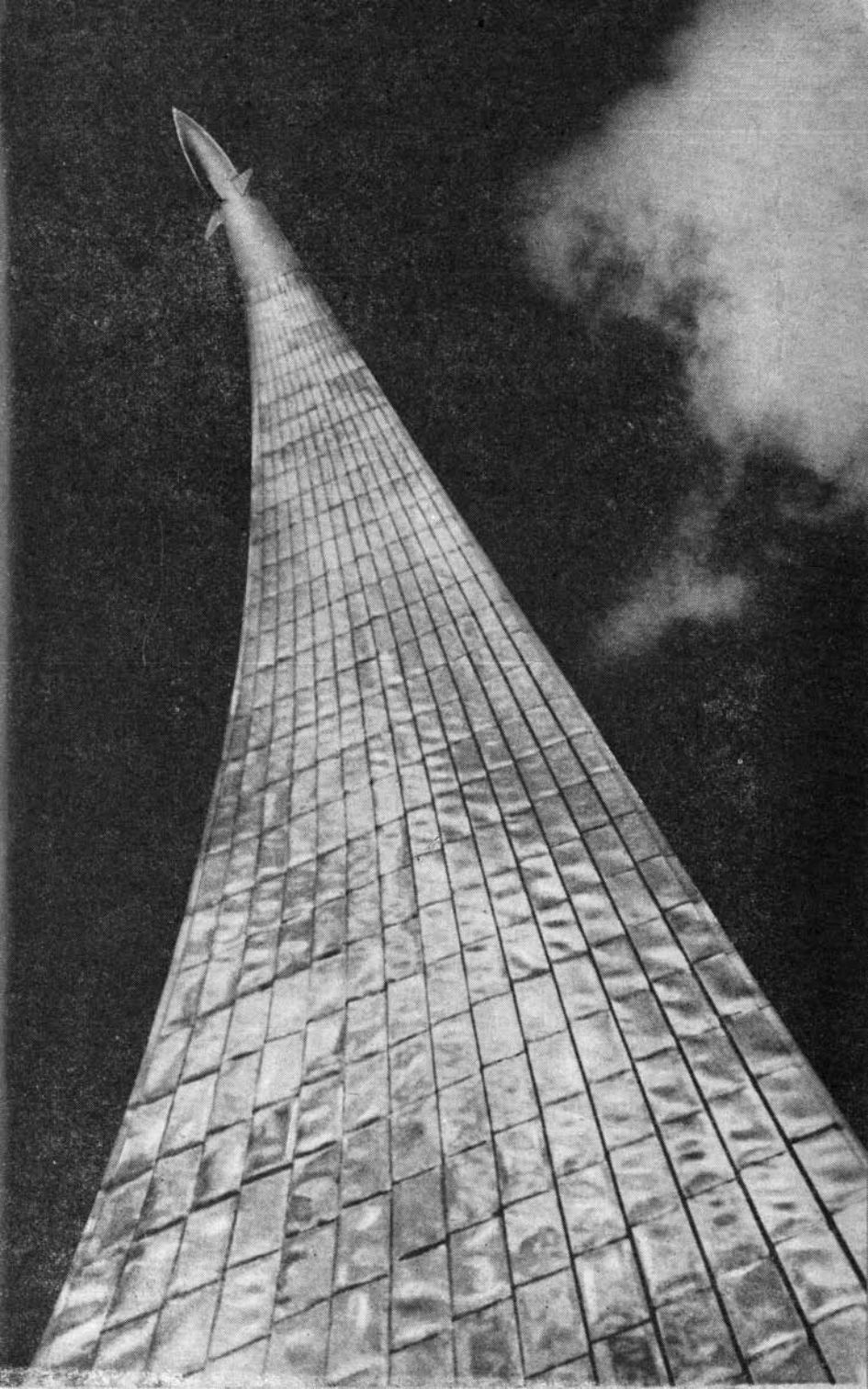
Много лет считалось, что металлический титан впервые был получен Берцелиусом в 1825 г. при восстановлении фтортитаната калия металлическим натрием. Однако сегодня, сравнивая свойства титана и продукта, полученного Берцелиусом, можно утверждать, что президент Шведской академии наук ошибался, ибо чистый титан быстро растворяется в плавиковой кислоте (в отличие от многих других кислот), а металлический титан Берцелиуса успешно сопротивлялся ее действию.

В действительности титан был впервые получен лишь в 1875 г. русским ученым Д. К. Кирилловым. Результаты этой работы опубликованы в его брошюре «Исследования над титаном». Но работа малоизвестного русского ученого осталась незамеченной. Еще через 12 лет довольно чистый продукт — около 95% титана — получили соотечественники Берцелиуса, известные химики Л. Нильсон и О. Петерсон, восстанавливавшие четыреххлористый титан металлическим натрием в стальной герметической бомбе.

В 1895 г. французский химик А. Муассан, восстанавливая двуокись титана углеродом в дуговой печи и подвергая полученный материал двукратному рафинированию, получил титан, содержавший всего 2% примесей, в основном углерода. Наконец, в 1910 г. американский химик М. Хантер, усовершенствовав способ Нильсона и Петерсона, сумел получить несколько граммов титана чистотой около 99%. Именно поэтому в большинстве книг приоритет получения металлического титана приписывается Хантеру, а не Кириллову, Нильсону или Муассану.

Однако ни Хантер, ни его современники не предсказывали титану большого будущего. Всего несколько десятых процента примесей содержалось в металле, но эти примеси делали титан хрупким, непрочным, непригодным к

Обелиск в честь покорителей космоса облицован листами титана →



механической обработке. Поэтому некоторые соединения титана нашли применение раньше, чем сам металл. Четыреххлористый титан, например, широко использовали в первую мировую войну для создания дымовых завес.

Профессии двуокиси

В 1908 г. в США и Норвегии началось изготовление белил не из соединений свинца и цинка, как делалось прежде, а из двуокиси титана. Такими белилами можно окрасить в несколько раз большую поверхность, чем тем же количеством свинцовых или цинковых белил. К тому же у титановых белил больше отражательная способность, они не ядовиты и не темнеют под действием сероводорода. В медицинской литературе описан случай, когда человек за один раз «принял» 460 г двуокиси титана! (Интересно, с чем он ее спутал?) «Любитель» двуокиси титана не испытал при этом никаких болезненных ощущений. Двуокись титана входит в состав некоторых медицинских препаратов, в частности мазей против кожных болезней.

Однако не медицина, а лакокрасочная промышленность потребляет наибольшие количества TiO_2. Мировое производство этого соединения намного превысило полмиллиона тонн в год. Эмали на основе двуокиси титана широко используют в качестве защитных и декоративных покрытий по металлу и дереву в судостроении, строительстве и машиностроении. Срок службы сооружений и деталей при этом значительно повышается. Титановыми белилами окрашивают ткани, кожу и другие материалы.

Двуокись титана входит в состав фарфоровых масс, тугоплавких стекол, керамических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью. Как наполнитель, повышающий прочность и термостойкость, ее вводят в резиновые смеси. Однако все достоинства соединений титана кажутся несущественными на фоне уникальных свойств чистого металлического титана.

Элементный титан

В 1925 г. голландские ученые ван Аркель и де Бур иодидным способом (о нем — ниже) получили титан высокой степени чистоты — 99,9%. В отличие от титана, полученного Хантером, он обладал пластичностью: его можно

было ковать на холоде, прокатывать в листы, ленту, проволоку и даже тончайшую фольгу. Но даже не это главное. Исследования физико-химических свойств металлического титана приводили к почти фантастическим результатам. Оказалось, например, что титан, будучи почти вдвое легче железа (плотность титана 4,5 г/см^3), по прочности превосходит многие стали. Сравнение с алюминием тоже оказалось в пользу титана: титан всего в полтора раза тяжелее алюминия, но зато в шесть раз прочнее и, что особенно важно, он сохраняет свою прочность при температурах до 500° С (а при добавке легирующих элементов — до 650° С), в то время как прочность алюминиевых и магниевых сплавов резко падает уже при 300° С.

Титан обладает и значительной твердостью: он в 12 раз тверже алюминия, в 4 раза — железа и меди. Еще одна важная характеристика металла — предел текучести. Чем он выше, тем лучше детали из этого металла сопротивляются эксплуатационным нагрузкам, тем дольше они сохраняют свои формы и размеры. Предел текучести у титана почти в 18 раз выше, чем у алюминия.

В отличие от большинства металлов титан обладает значительным электросопротивлением: если электропроводность серебра принять за 100, то электропроводность меди равна 94, алюминия — 60, железа и платины — 15, а титана — всего 3,8. Вряд ли нужно объяснять, что это свойство, как и немагнитность титана, представляет интерес для радиоэлектроники и электротехники.

Замечательна устойчивость титана против коррозии. На пластинке из этого металла за 10 лет пребывания в морской воде не появилось и следов коррозии.

Из титановых сплавов сделаны несущие винты современных тяжелых вертолетов. Рули поворота, элероны и некоторые другие ответственные детали сверхзвуковых самолетов тоже изготовлены из этих сплавов. На многих химических производствах сегодня можно встретить целые аппараты и колонны, выполненные из титана.

Как получают титан

Цена — вот что еще тормозит производство и потребление титана. Собственно, высокая стоимость — не врожденный порок титана. В земной коре его много — 0,63%. Все еще высокая цена титана — следствие сложности извлечения его из руд. Объясняется она высоким сродн-

ством титана ко многим элементам и прочностью химических связей в его природных соединениях. Отсюда — сложности технологии. Вот как выглядит магниетермический способ производства титана, разработанный в 1940 г. американским ученым В. Кроллем.

Двуокись титана с помощью хлора (в присутствии углерода) переводят в четыреххлористый титан:

$$TiO_2+C+2Cl_2 \rightarrow TiCl_4+CO_2.$$

Процесс идет в шахтных электропечах при 800—1250° С. Другой вариант — хлорирование в расплаве солей щелочных металлов NaCl и KCl.

Следующая операция (в одинаковой мере важная и трудоемкая) — очистка $TiCl_4$ от примесей — проводится разными способами и веществами. Четыреххлористый титан в обычных условиях представляет собой жидкость с температурой кипения 136° С.

Разорвать связь титана с хлором легче, чем с кислородом. Это можно сделать с помощью магния по реакции

$$TiCl_4+2Mg \rightarrow Ti+2MgCl_2.$$

Эта реакция идет в стальных реакторах при 900° С. В результате образуется так называемая титановая губка, пропитанная магнием и хлоридом магния. Их испаряют в герметичном вакуумном аппарате при 950° С, а титановую губку затем спекают или переплавляют в компактный металл.

Натриетермический метод получения металлического титана в принципе мало чем отличается от магниетермического. Эти два метода наиболее широко применяются в промышленности.

Для получения более чистого титана и поныне используется иодидный метод, предложенный ван Аркелем и де Буром. Металлотермический губчатый титан превращают в иодид TiI_4, который затем возгоняют в вакууме. На своем пути пары иодида титана встречают раскаленную до 1400° С титановую проволоку. При этом иодид разлагается, и на проволоке нарастает слой чистого титана. Этот метод производства титана малопроизводителен и дорог, поэтому в промышленности он применяется крайне ограниченно.

Несмотря на трудоемкость и энергоемкость производства

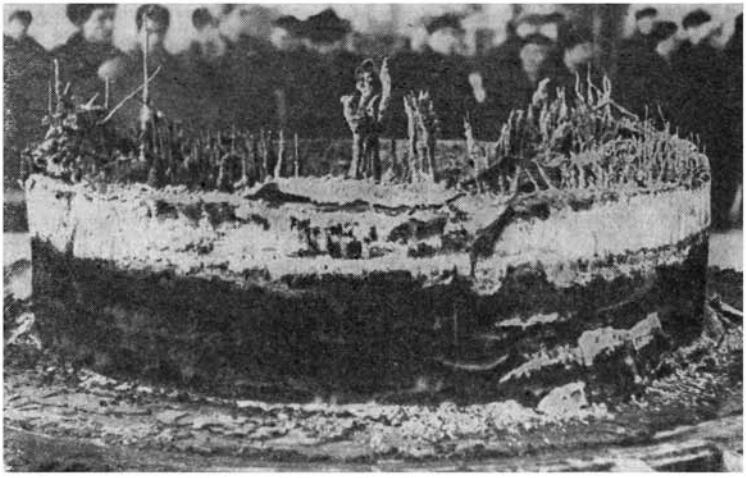
титана, оно уже стало одной из важнейших подотраслей цветной металлургии. Мировое производство титана развивается очень быстрыми темпами. Об этом можно судить даже по тем обрывочным сведениям, которые попадают в печать.

Известно, что в 1948 г. в мире было выплавлено лишь 2 т титана, а спустя 9 лет — уже 20 тыс. т. Значит, в 1957 г. 20 тыс. т титана приходилось на все страны, а в 1980 г. только США потребляли 24,4 тыс. т титана... Еще недавно, кажется, титан называли редким металлом — сейчас он важнейший конструкционный материал. Объясняется это только одним: редким сочетанием полезных свойств элемента № 22. И, естественно, потребностями техники.

Титан работает

Роль титана как конструкционного материала, основы высокопрочных сплавов для авиации, судостроения и ракетной техники, быстро возрастает. Именно в сплавы идет бóльшая часть выплавляемого в мире титана. Широко известен сплав для авиационной промышленности, состоя-

Усть-Каменогорский титано-магниевый комбинат. Получена титановая губка



щий из 90% титана, 6% алюминия и 4% ванадия. В 1976 г. в американской печати появились сообщения о новом сплаве того же назначения: 85% титана, 10% ванадия, 3% алюминия и 2% железа. Утверждают, что этот сплав не только лучше, но и экономичнее.

А вообще в титановые сплавы входят очень многие элементы, вплоть до платины и палладия. Последние (в количестве 0,1—0,2%) повышают и без того высокую химическую стойкость титановых сплавов.

Прочность титана повышают и такие «легирующие добавки», как азот и кислород. Но вместе с прочностью они повышают твердость и, главное, хрупкость титана, поэтому их содержание строжайше регламентируется: в сплав допускается не более 0,15% кислорода и 0,05% азота.

Несмотря на то что титан дорог, замена им более дешевых материалов во многих случаях оказывается экономически выгодной. Вот характерный пример. Корпус химического аппарата, изготовленный из нержавеющей стали, стоит 150 рублей, а из титанового сплава — 600 рублей. Но при этом стальной реактор служит лишь 6 месяцев, а титановый — 10 лет. Прибавьте затраты на замену стальных реакторов, вынужденные простои оборудования — и станет очевидно, что применять дорогостоящий титан бывает выгоднее, чем сталь.

Значительные количества титана использует металлургия. Существуют сотни марок сталей и других сплавов, в состав которых титан входит как легирующая добавка. Его вводят для улучшения структуры металлов, увеличения прочности и коррозийной стойкости.

Некоторые ядерные реакции должны совершаться в почти абсолютной пустоте. Ртутными насосами разрежение может быть доведено до нескольких миллиардных долей атмосферы. Но этого недостаточно, а ртутные насосы на большее неспособны. Дальнейшая откачка воздуха осуществляется уже особыми титановыми насосами. Кроме того, для достижения еще большего разрежения по внутренней поверхности камеры, где протекают реакции, распыляют мелкодисперсный титан.

Титан часто называют металлом будущего. Факты, которыми уже сейчас располагают наука и техника, убеждают, что это не совсем так — титан уже стал металлом настоящего.

ВСЕ ПОЗНАЕТСЯ В СРАВНЕНИИ... Лишь три технически важных металла — алюминий, железо и магний — распространены в природе больше, чем титан. Количество титана в земной коре в несколько раз превышает запасы меди, цинка, свинца, золота, серебра, платины, хрома, вольфрама, ртути, молибдена, висмута, сурьмы, никеля и олова, вместе взятых.

МИНЕРАЛЫ ТИТАНА. Известно около 70 минералов титана, в которых он находится в виде двуокиси или солей титановой кислоты. Наибольшее практическое значение имеют ильменит, рутил, перовскит и сфен.

Ильменит — метатитанат железа $FeTiO_3$ — содержит 52,65% TiO_2. Название этого минерала связано с тем, что он был найден на Урале в Ильменских горах. Крупнейшие россыпи ильменитовых песков имеются в Индии. Другой важнейший минерал — рутил представляет собой двуокись титана. Промышленное значение имеют также титаномагнетиты — природная смесь ильменита с минералами железа. Богатые месторождения титановых руд есть в СССР, США, Индии, Норвегии, Канаде, Австралии и других странах.

Не так давно геологи открыли в Северном Прибайкалье новый титансодержащий минерал, который был назван ландауитом в честь советского физика академика Л. Д. Ландау.

Всего на земном шаре известно более 150 значительных рудных и россыпных месторождений титана.

В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ. В человеческом организме содержится до 20 мг титана. Больше всего титана в селезенке, надпочечниках и щитовидной железе. В этих органах содержание элемента № 22 с возрастом не изменяется, но в легких за 65 лет жизни оно возрастает более чем в 100 раз.

Из представителей флоры богата титаном водоросль кладофора: содержание в ней этого элемента превышает 0,03%.

...И НА СОЛНЦЕ. Спектральным анализом титан обнаружен на Солнце и в составе некоторых звездных атмосфер, где он, кстати, преобладает над большинством элементов. Но если на Земле титан существует главным образом в виде двуокиси TiO_2, то в космосе, очевидно, в виде монооксида TiO.

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК. Титанат бария, будучи поляризован, проявляет высокие пьезоэлектрические свойства, т. е. может превращать механическую энергию сжатия или расширения кристалла в электрическую. Пьезокристаллы титаната бария по многим характеристикам превосходят такие распространенные пьезоэлек-

трики, как кварц и сегнетова соль. Подробнее о нем — в статье «Барий».

НЕОБЫЧАЙНОЕ СВОЙСТВО. Разработаны материалы, которые будучи сильно деформированными на холоде, при нагревании вновь принимают первоначальную форму. Один из таких «памятливых» материалов представляет собой интерметаллическое соединение титана и никеля, отличающееся высокой прочностью, пластичностью и коррозионной стойкостью.

Проволоке из этого материала можно придать форму радиоантенны и сжать ее в небольшой шар. После нагревания этот шар снова превратится в антенну.

ТАТАН, РАКЕТЫ И ГАЗЫ. Титан используется для производства баллонов, в которых газы могут храниться длительное время под большим давлением. В американских ракетах типа «Атлас» сферические резервуары для хранения сжатого гелия сделаны из титана.

Из титановых сплавов изготовляют баки для жидкого кислорода, применяемые в ракетных двигателях.

СВЕРХПЛАСТИЧНЫЙ ТИТАН. При температуре около 950° С металлический титан переходит в сверхпластичное состояние: если на него в это время воздействовать даже небольшим давлением, он претерпевает пластическую деформацию и точно воспроизводит очертания формы, в которую его выдавливают. Но — при двух условиях. Во-первых, форма должна иметь ту же температуру, что и металл, а во-вторых, процесс должен идти в защитной, предпочтительно аргоновой, среде. Изделия, изготовленные по этой технологии, предложенной швейцарскими инженерами, отличаются высоким качеством и не требуют доводки на металлорежущих станках. Однако необходимо строго контролировать и давление, и температуру, и состояние защитной среды.

ИЗОТОПЫ ТИТАНА. Всего сейчас известно 13 изотопов элемента № 22. Природный титан состоит из смеси пяти стабильных изотопов, наиболее широко представлен титан-48, его доля в природной смеси 73,99%. Есть в природе также изотопы с массовыми числами 46, 47, 49 и 50. Среди радиоактивных изотопов титана самый долгоживущий — титан-44 с периодом полураспада около 1000 лет.

ВАНАДИЙ



В начале XIX в. в Швеции были найдены новые богатые месторождения железной руды. Одна за другой сооружались доменные печи. Но что примечательно: при одинаковых условиях некоторые из них давали железо удивительной ковкости, в то время как из других получался более хрупкий металл. После многих безуспешных попыток наладить процесс выплавки высококачественного металла в «плохих» домнах металлурги обратились за помощью к химикам, и в 1830 г. Нильсу Сефстрему удалось выделить из шлака «лучших» домен неизвестный черный порошок. Сефстрем сделал вывод, что изумительную ковкость металлу придает присутствие в руде какого-то неизвестного элемента, содержащегося в черном порошке.

Этот новый элемент Сефстрем назвал ванадием в честь легендарной Ванадис — богини красоты древних скандинавов.

Открытие нового элемента всегда было большой честью для ученого. Поэтому можно представить себе огорчение мексиканского минералога Андреса Мануэля дель Рио, который еще в 1801 г. обнаружил в свинцовой руде никогда не встречавшийся прежде элемент и назвал его эритропием. Но, усомнившись в собственных выводах, дель Рио отказался от своего открытия, решив, что встретился с недавно открытым хромом.

Еще большее разочарование постигло блестящего немецкого химика Фридриха Вёлера. В те же годы, что и Сефстрему, ему довелось исследовать железные руды, привезенные из Мексики А. Гумбольдтом. Те самые, что исследовал дель Рио. Вёлер тоже нашел в них что-то необычное, но его исследования прервала болезнь. Когда он возобновил работу, было уже поздно — Сефстрем обнародовал свое открытие. Свойства нового элемента совпадали с теми, что были занесены в один из лабораторных журналов Вёлера.

И только в 1869 г., спустя 39 лет после открытия Сефстрема, элемент № 23 впервые был выделен в относительно чистом виде. Английский химик Г. Роско, действуя





Андрес Мануэль дель Рио (1764—1849) — мексиканский химик и минералог. Он первым в мире получил ванадий, но принял его за уже известный хром, и слава первооткрывателя ванадия досталась другому ученому

Фридрих Вёлер (1800—1882) — один из виднейших немецких химиков XIX в., автор первого в истории науки органического синтеза. Вёлер был близок к открытию ванадия в свинцовой руде, но слава этого открытия принадлежит не ему

водородом на хлористый ванадий, получил элементный ванадий чистотой около 96%.

В чистом виде ванадий — ковкий металл светло-серого цвета. Он почти в полтора раза легче железа, плавится при температуре 1900±25° С, а температура его кипения 3400° С. При комнатной температуре в сухом воздухе он довольно пассивен химически, но при высоких температурах легко соединяется с кислородом, азотом и другими элементами.

В соединениях ванадий проявляет четыре валентности. Известны соединения двух-, трех-, четырех- и пятивалентного ванадия.

Ванадий и химическая промышленность

В основную химическую промышленность ванадий пришел не сразу. Его служба человечеству началась в производстве цветного стекла, красок и керамики. Изделия из фарфора и продукцию гончарных мастеров с помощью



Нильс Габриэль Сефстрем (1787—1845) — шведский химик и минералог. В 1830 г., исследуя железную руду из Таберга (Швеция), он обнаружил в ней неизвестный элемент. По совету Берцелиуса, под руководством которого работал Сефстрем, он назвал элемент ванадием в честь богини Ванадис из древней скандинавской мифологии

соединений ванадия покрывали золотистой глазурью, а стекло окрашивали солями ванадия в голубой или зеленый цвет. В красильном деле ванадий появился вскоре после опубликования в 1842 г. сообщения выдающегося русского химика Н. Н. Зинина о получении им анилина из нитробензола. Реакция Зинина открывала новые возможности для развития производства синтетических красителей. Соединения ванадия нашли применение в этой отрасли химии и принесли ей значительную пользу. Ведь достаточно всего одной весовой части V_2O_5, чтобы перевести 200 тыс. весовых частей бесцветной соли анилина в красящее вещество — черный анилин. Столь же эффективным оказалось применение соединений ванадия в индиговом крашении. Так элемент № 23 пришел в ситцепечатание, в производство цветных хлопчатобумажных и шелковых тканей.

Промышленность нуждалась в ванадии и его соединениях, но руд, богатых этим элементом, было немного. Инженеры французской сталелитейной фирмы «Крезо», видимо, обратили внимание на то, что первые соединения ванадия Сефстрем получил не из руды, а из металлургических шлаков, и в 1882 г. наладили их производство на той же основе. На протяжении 10 лет завод «Крезо» ежегодно выбрасывал на мировой рынок по 60 т пятиокиси ванадия V_2O_5. Однако вскоре спрос на соединения вана-

дия для получения черного анилина резко упал, и производство их значительно сократилось.

Но в начале первой мировой войны химикам вновь пришлось обратиться к элементу № 23. В эти годы сражающимся странам потребовались громадные количества серной кислоты. Ведь без нее невозможно получить нитроклетчатку — основу боевых порохов. Известно, что серная кислота получается окислением сернистого ангидрида SO_2 в серный ангидрид SO_3 с последующим присоединением воды. Однако SO_2 непосредственно с кислородом реагирует крайне медленно. Окисление сернистого ангидрида может происходить при восстановлении двуокиси азота (на этой реакции основан нитрозный способ производства серной кислоты), но более чистая и концентрированная кислота получается, если реакцию окисления SO_2 в SO_3 проводить в присутствии некоторых твердых катализаторов (контактный метод производства).

Первым катализатором сернокислотного контактного производства была дорогостоящая платина. Ее, естественно, не хватало, требовались заменители. Ими оказались пятиокись ванадия V_2O_5 и некоторые соли ванадиевых кислот, например Ag_3VO_4. Они почти с таким же успехом, как и платина, ускоряют окисление SO_2 в SO_3, но обходятся значительно дешевле, да и требуется их меньше. И главное, они не боятся контактных ядов, выводящих из строя платиновые катализаторы.

Катализаторы на основе ванадия играют большую роль и в современной химии. Их по-прежнему можно встретить в большинстве цехов по производству серной кислоты, не обходятся без них и такие важные процессы, как крекинг нефти, получение уксусной кислоты путем окисления спирта и многие другие.

Ванадий и сталь

Если химическая промышленность нуждается прежде всего в соединениях ванадия, то металлургии необходимы сам металл и его сплавы. Ванадий — один из главных легирующих элементов.

Поучительный, но в общем-то случайный опыт шведских металлургов с «плохими» и «хорошими» домпами не стал основой для широкого внедрения ванадия в металлургию. Произошло это значительно позже.

В 1905 г., на заре автомобилестроения, во время гонок в Англии одна из французских машин разбилась вдребезги. Один из обломков двигателя этой машины попал в руки Генри Форда, присутствовавшего на состязаниях. Обломок удивил будущего «автомобильного короля»: металл, из которого он был изготовлен, сочетал исключительную твердость с вязкостью и легкостью. Вскоре лаборатория Форда установила, что этот металл — сталь с добавками ванадия.

Не считаясь с затратами, Форд организовал исследования. После нескольких неудач из его лаборатории вышла ванадиевая сталь необходимого качества. Она сразу дала возможность облегчить автомобили, сделать новые машины прочнее, улучшить их ходовые качества. Снизив цены на автомобили благодаря экономии металла, Форд смог привлечь массу покупателей. Это дало ему повод сказать: «Если бы не было ванадия, то не было бы и моего автомобиля».

Однако еще за 10 лет до того, как Форд узнал о существовании ванадиевой стали, французские инженеры выплавляли ее и получали высококачественные броневые плиты. Из этой стали были сделаны и первые пушки, установленные на самолетах.

Необходимость броневой защиты для пехоты и артиллерийских расчетов стала особенно очевидной в ходе первой мировой войны, когда пришлось столкнуться с орудийным и пулеметно-ружейным огнем невиданной прежде интенсивности. Первоначально для изготовления касок и щитов орудий применяли сталь с большим содержанием кремния и никеля, но испытания на полигоне показали ее непригодность. Сталь, содержащая всего 0,2% ванадия, оказалась более прочной и вязкой. К тому же она была легче. Хромованадиевая сталь еще прочнее. Она хорошо сопротивляется удару и истиранию. Кроме того, она обладает достаточно высокой усталостной прочностью. Поэтому ее стали широко применять в военной технике: для изготовления коленчатых валов корабельных двигателей, отдельных деталей торпед, авиамоторов, бронебойных снарядов.

Стали, содержащие ванадий, не утратили своего значения и поныне. Элемент № 23 придает стали такие качества, как прочность, легкость, устойчивость к воздействию высоких температур, гибкость. Чем объяснить столь широкий диапазон полезных свойств? Ответить на этот воп-



Редкий снимок середины прошлого века (1862 г.). Слева направо: Г. Кирхгоф, Р. Бунзен и Г. Роско, первым получивший металлический ванадий

рос помогает сам ванадий. Он — один из «откровенных» металлов. Как это понимать?

Известно, что наилучшую прокаливаемость стали придает молибден, наибольшую вязкость сталь приобретает от введения никеля, а ее магнитные свойства усиливаются присутствием кобальта. Далеко не всегда можно точно сказать, почему та или иная легирующая добавка придает стали определенные качества. А вот о причинах улучшения свойств стали ванадием многое известно достаточно полно и достоверно.

Давно установлено, что расплавленная сталь поглощает много газов, прежде всего кислорода и азота. Когда металл остывает, газы остаются в слитках в виде мельчайших пузырьков. При ковке пузырьки вытягиваются в нити (волосовины) и прочность слитка в разных направлениях становится неодинаковой. Ванадий, введенный в сталь, активно реагирует с кислородом и азотом, продукты этих реакций всплывают на поверхность металла жидким шлаком, который удаляется в процессе плавки. Тем самым

повышается прочность отливок. Оставшийся ванадий раньше других элементов взаимодействует с растворенным в стали углеродом, образуя твердые и жаростойкие соединения — карбиды. Карбиды ванадия плохо растворяются в железе и неравномерно распределяются в нем, препятствуя образованию крупных кристаллов. Сталь получается мелкозернистой, твердой и ковкой. Структура ванадиевой стали сохраняется и при высоких температурах. Поэтому резцы из нее меньше подвержены деформациям в процессе обработки детали на больших скоростях, а штампы незаменимы для горячей штамповки. Мелкокристаллическая структура обусловливает также высокую ударную вязкость и большую усталостную прочность ванадиевой стали. Практически важно еще одно ее качество — устойчивость к истиранию. Это качество можно наглядно проиллюстрировать таким примером: за тысячу часов работы стенки цилиндров дизель-моторов, изготовленных из углеродистой стали, изнашиваются на 0,35—0,40 мм, а стенки цилиндров из ванадиевой стали, работавших в тех же условиях,— лишь на 0,1 мм.

«Вавилом» и другие...

Но не только сталь облагораживается ванадием. Свойства других металлов также улучшаются при введении в них элемента № 23. Стоит добавить 3% ванадия в алюминий, как этот металл становится очень твердым. «Вавилом» — так называется этот сплав — хорошо противостоит разрушающему действию влажного воздуха и соленой воды.

Из подобного же сплава (но с 2% ванадия) изготовляют духовые музыкальные инструменты. Хорошо известен сплав меди с 8% ванадия. Он используется как исходное сырье для получения сплавов меди с другими металлами. Бронзы и латуни, содержащие 0,5% ванадия, не уступают по механическим свойствам стали и поэтому идут на изготовление ответственных узлов и деталей сложного профиля. Химическая стойкость сплава никеля с 18—20% ванадия соизмерима с инертностью благородных металлов, поэтому из него делают лабораторную посуду. Добавки ванадия в золото придают последнему несвойственную ему твердость. В последнее время довольно много ванадия идет в сплавы на основе титана.

Сплавы ванадия легче растворяются в металлах, чем чистый ванадий, и плавятся при более низкой температуре. Эти две особенности используются в черной металлургии: для легирования чугуна и стали обычно применяют феррованадий — сплав ванадия с железом.

И только в расплавленном серебре ванадий не растворяется.

Добыча ванадия

В земной коре ванадия намного больше, чем хрома, никеля, свинца, цинка и даже меди. Однако минералы, богатые элементом № 23, встречаются редко. Соединения ванадия рассеиваются в земной коре водой; они более растворимы, чем природные соединения других металлов, расположенных в правой половине менделеевской таблицы, и перемещаются в горных породах на значительные расстояния. Ванадий накапливается в некоторых рудах и других металлов — свинца, меди, цинка, урана, а также в угле, нефти, сланцах. Один из немецких заводов, например, получал от сжигания венесуэльской нефти золу, которая содержала до 10% ванадия. Некоторое время зола из топок, сжигавших эту нефть, была исходным сырьем для получения ванадия.

В 1902 г. в Испании было открыто первое месторождение ванадинита $Pb_5(VO_4)_3Cl$. В 1925 г. ванадинит обнаружили в Южной Африке. Он встречается также в Чили, Аргентине, Мексике, Австралии, США. Исключительны по своему значению месторождения ванадия в Перу. Они находятся в горах, на высоте 4700 метров над уровнем моря. Главное богатство перуанских месторождений — минерал патронит — простое соединение ванадия с серой V_2S_5. При обжиге патронита получаются концентраты с очень высоким содержанием пятиокиси ванадия — до 20—30%.

Социалистические страны располагают собственными запасами этого ценного металла и полностью обеспечивают им свою промышленность.

Отечественный ванадий

В России ванадий впервые был найден в Ферганской долине у перевала Тюя-Муюн (в переводе с киргизского — Верблюжий горб). Из этих руд «Ферганское общество по

добыче редких металлов» извлекало в небольших количествах соединения ванадия и урана и продавало их за границу. Большую же часть ценных компонентов руды, в том числе радий, извлекать не умели. Только после установления Советской власти богатства Тюя-Муюна стали использоваться комплексно.

Позднее ванадий обнаружили в керченских железных рудах, и было налажено производство отечественного феррованадия. Богатейшими источниками ванадия оказались уральские титаномагнетиты. Вместе с керченской рудой они освободили нашу промышленность от необходимости ввоза ванадия из-за рубежа. В 1927 г. ванадий был обнаружен в Сулейман-Сае, около нынешнего г. Джамбула. Позже поставщиками ванадия стали также месторождения центрального Казахстана, Киргизии, Красноярского края, Оренбургской области. В горе Качканар на Урале заключено 8 млрд. т железной руды, и разработка ее началась лишь в 60-е годы. Руда эта беднее, и... ценнее руд всемирно известных железных гор — Высокой и Благодати, потому что из недр Качканара добывается не только железо, но и ванадий.

Ванадий и жизнь

Еще в прошлом веке ванадий был впервые обнаружен в составе некоторых растений, после чего присутствие элемента № 23 в углях, торфе и сланцах перестало казаться странным. Один из растительных «собирателей» ванадия хорошо знаком каждому — это ядовитый гриб бледная поганка.

В крови некоторых обитателей морей и океанов — морских ежей и голотурий содержание ванадия достигает 10%. Предполагается, что ванадий играет здесь ту же роль, что железо в гемоглобине. Но это утверждение — гипотетическое. Другие ученые придерживаются мнения, что роль ванадия в этом случае сравнима с ролью магния в хлорофилле, иными словами, ванадий, содержащийся в крови голотурий, участвует прежде всего в процессах питания, а не дыхания.

В Аргентине проводились опыты с введением соединений ванадия в пищу быков и свиней. При этом у животных улучшался аппетит, и они быстро прибавляли в весе. Известно также, что плесень «черный аспергил» развива-

ется нормально только в присутствии солей ванадия. Все факты говорят о том, что ванадий играет определенную роль в жизненных процессах, но какую именно — это еще предстоит уточнить.

Впрочем, даже металлургам, которые в познании элемента № 23 пошли дальше ученых других специальностей, предстоит узнать о ванадии еще многое. А химикам, особенно тем, которые изучают механизм каталитического действия различных веществ,— еще больше.

ЦЕННЫЙ ПОПУТЧИК. Многие железные руды нашей страны содержат от 0,1 до 0,65% ванадия.

При доменной плавке он почти полностью переходит в чугун. В процессе превращения чугуна в сталь бóльшая часть ванадия переходит в шлак, который используется для производства феррованадия.

Феррованадий обычно содержит не менее 35% V.

В ПОЛТОРА РАЗА. Ничтожные добавки ванадия повышают упругость и прочность стали примерно на 50%. Многие современные марки пружинных сталей содержат до 0,25% ванадия.

ОХ, УЖ ЭТИ ПРИМЕСИ. Механические свойства чистого ванадия изучены далеко не полностью из-за сложности получения ванадия высокой чистоты. Однако известно, что примеси оказывают на свойства ванадия очень сильное влияние. 96%-ный ванадий, впервые полученный Г. Роско более 100 лет назад, хрупок и тверд. По мере дальнейшей очистки ванадий становится все более пластичным и ковким. Впервые ковкий ванадий был получен лишь в 1927 г. Особенно сильно ухудшают механические свойства ванадия примеси водорода, кислорода и азота.

ВЁЛЕР ВИНИЛ ТОЛЬКО СЕБЯ. Известный немецкий химик Юстус Либих, подобно Фридриху Вёлеру, «проглядел» открытие нового элемента — брома. Слава первооткрывателя в этом случае досталась малоизвестному до того французскому ученому Антуану Балару, к которому Либих до конца жизни сохранял неприязнь. . . Вёлер же, «прозевавший» ванадий, был более объективным и никого, кроме себя, в этом не винил. «Я был настоящим ослом,— писал он своему другу,— проглядев новый элемент в бурой свинцовой руде, и прав был Берцелиус, когда он не без иронии смеялся над тем, как неудачно и слабо, без упорства, стучался я в дом богини Ванадис».

ХРОМ



Элемент № 24. Один из самых твердых металлов. Обладает высокой химической стойкостью. Один из важнейших металлов, используемых в производстве легированных сталей. Большинство соединений хрома имеет яркую окраску, причем самых разных цветов. За эту особенность элемент и был назван хромом, от греческого «хрома» — цвет, краска.

Как его нашли

Минерал, содержащий хром, был открыт близ Екатеринбурга в 1766 г. И. Г. Леманном и назван «сибирским красным свинцом». Сейчас этот минерал называется крокоитом. Известен и его состав — $PbCrO_4$. А в свое время «сибирский красный свинец» вызвал немало разногласий среди ученых. Тридцать лет спорили о его составе, пока, наконец, в 1797 г. французский химик Луи Никола Воклен не выделил из него металл, который (тоже, кстати, после некоторых споров) назвали хромом.

Воклен обработал крокоит поташем K_2CO_3: хромат свинца превратился в хромат калия. Затем с помощью соляной кислоты хромат калия был превращен в окись хрома и воду (хромовая кислота существует только в разбавленных растворах). Нагрев зеленый порошок окиси хрома в графитовом тигле с углем, Воклен получил новый тугоплавкий металл.

Парижская академия наук по всей форме засвидетельствовала открытие. Но, скорее всего, Воклен выделил не элементный хром, а его карбиды. Об этом свидетельствует иглообразная форма полученных Вокленом светло-серых кристаллов.

Название «хром» предложили друзья Воклена, но оно ему не понравилось — металл не отличался особым цветом. Однако друзьям удалось уговорить химика, ссылаясь на то, что из ярко окрашенных соединений хрома можно получать хорошие краски. (Кстати, именно в работах Воклена впервые объяснена изумрудная окраска некоторых природных силикатов бериллия и алюминия; их, как выяснил

Воклен, окрашивали примеси соединений хрома.) Так и утвердилось за новым элементом это название.

Между прочим, слог «хром», именно в смысле «окрашенный», входит во многие научные, технические и даже музыкальные термины. Широко известны фотопленки «изопанхром», «панхром» и «ортохром». Слово «хромосома» означает «тело, которое окрашивается». Есть «хроматическая» гамма (в музыке) и есть гармоника «хромка».

Где он находится

В земной коре хрома довольно много — 0,02%. Основной минерал, из которого промышленность получает хром,— это хромовая шпинель переменного состава с общей формулой $(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Al, Fe)_2O_3$. Хромовая руда носит название хромитов или хромистого железняка (потому, что почти всегда содержит и железо). Залежи хромовых руд есть во многих местах. Наша страна обладает огромными запасами хромитов. Одно из самых больших месторождений находится в Казахстане, в районе Актюбинска; оно открыто в 1936 г. Значительные запасы хромовых руд есть и на Урале.

Хромиты идут большей частью на выплавку феррохрома. Это — один из самых важных ферросплавов*, абсолютно необходимый для массового производства легированных сталей.

Царская Россия почти не производила ферросплавов. На нескольких доменных печах южных заводов выплавляли низкопроцентные (по легирующему металлу) ферросилиций и ферромарганец. Да еще на реке Сатке, что течет на Южном Урале, в 1910 г. был построен крошечный заводик, выплавлявший мизерные количества ферромарганца и феррохрома.

Молодой Советской стране в первые годы развития приходилось ввозить ферросплавы из-за рубежа. Такая зависимость от капиталистических стран была недопустимой. Уже в 1927—1928 гг. началось сооружение советских ферросплавных заводов. В конце 1930 г. была построена первая крупная ферросплавная печь в Челябинске, а в 1931 г.

---

* Ферросплавы — сплавы железа с другими элементами, применяемыми главным образом для легирования и раскисления стали. Феррохром содержит не менее 60% Cr.

вступил в строй Челябинский завод — первенец ферросплавной промышленности СССР. В 1933 г. были пущены еще два завода — в Запорожье и Зестафони. Это позволило прекратить ввоз ферросплавов. Всего за несколько лет в Советском Союзе было организовано производство множества видов специальных сталей — шарикоподшипниковой, жароупорной, нержавеющей, автотракторной, быстрорежущей... Во все эти стали входит хром.

На XVII съезде партии нарком тяжелой промышленности Серго Орджоникидзе говорил: «...если бы у нас не было качественных сталей, у нас не было бы автотракторной промышленности. Стоимость расходуемых нами сейчас качественных сталей определяется свыше 400 млн. руб. Если бы надо было ввозить, это — 400 млн. руб. ежегодно, мы бы, черт побери, в кабалу попали к капиталистам...»

Завод на базе Актюбинского месторождения построен позже, в годы Великой Отечественной войны. Первую плавку феррохрома он дал 20 января 1943 г. В сооружении завода принимали участие трудящиеся города Актюбинска. Стройка была объявлена народной. Феррохром нового завода шел на изготовление металла для танков и пушек, для нужд фронта.

Прошли годы. Сейчас Актюбинский ферросплавный завод — крупное предприятие, выпускающее феррохром всех марок. На заводе выросли высококвалифицированные национальные кадры металлургов. Из года в год завод и хромитовые рудники наращивают мощность, обеспечивая нашу черную металлургию высококачественным феррохромом.

В нашей стране есть уникальное месторождение природнолегированных железных руд, богатых хромом и никелем. Оно находится в оренбургских степях. На базе этого месторождения построен и работает Орско-Халиловский металлургический комбинат. В доменных печах комбината выплавляют природнолегированный чугун, обладающий высокой жароупорностью. Частично его используют в виде литья, но бо́льшую часть отправляют на передел в никелевую сталь; хром при выплавке стали из чугуна выгорает.

Большими запасами хромитов располагают Куба, Югославия, многие страны Азии и Африки.

Как его получают

Хромит применяется преимущественно в трех отраслях промышленности: металлургии, химии и производстве огнеупоров, причем металлургия потребляет примерно две трети всего хромита.

Сталь, легированная хромом, обладает повышенной прочностью, стойкостью против коррозии в агрессивных и окислительных средах.

Получение чистого хрома — дорогой и трудоемкий процесс. Поэтому для легирования стали применяют главным образом феррохром, который получают в дуговых электропечах непосредственно из хромита. Восстановителем служит кокс. Содержание окиси хрома в хромите должно быть не ниже 48%, а отношение Cr : Fe не менее 3 : 1.

Полученный в электропечи феррохром обычно содержит до 80% хрома и 4—7% углерода (остальное — железо).

Но для легирования многих качественных сталей нужен феррохром, содержащий мало углерода (о причинах этого — ниже, в главе «Хром в сплавах»). Поэтому часть высокоуглеродистого феррохрома подвергают специальной обработке, чтобы снизить содержание углерода в нем до десятых и сотых долей процента.

Из хромита получают и элементный, металлический хром. Производство технически чистого хрома (97—99%) основано на методе алюминотермии, открытом еще в 1865 г. известным русским химиком Н. Н. Бекетовым. Сущность метода — в восстановлении окислов алюминием, реакция сопровождается значительным выделением тепла.

Но предварительно надо получить чистую окись хрома Cr_2O_3. Для этого тонко измельченный хромит смешивают с содой и добавляют к этой смеси известняк или окись железа. Вся масса обжигается, причем образуется хромат натрия:

$$2Cr_2O_3 + 4Na_2CO_3 + 3O_2 \rightarrow 4Na_2CrO_4 + 4CO_2.$$

Затем хромат натрия выщелачивают из обожженной массы водой; щелок фильтруют, упаривают и обрабатывают кислотой. В результате получается бихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$. Восстанавливая его серой или углеродом при нагревании, получают зеленую окись хрома.

Металлический хром можно получить, если чистую окись хрома смешать с порошком алюминия, нагреть эту смесь

в тигле до 500—600° С и поджечь с помощью перекиси бария. Алюминий отнимает у окиси хрома кислород. Эта реакция

$$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr$$

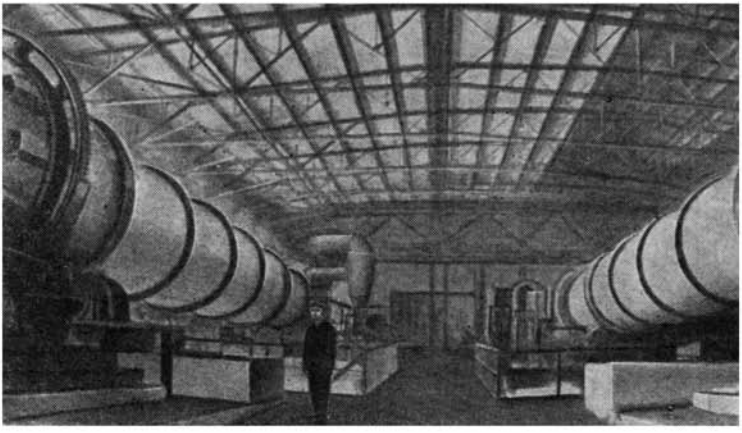
— основа промышленного (алюминотермического) способа получения хрома, хотя, конечно, заводская технология значительно сложнее. Хром, полученный алюминотермически, содержит алюминия и железа десятые доли процента, а кремния, углерода и серы — сотые доли процента.

Используют также силикотермический способ получения технически чистого хрома. В этом случае хром из окиси восстанавливается кремнием по реакции

$$2Cr_2O_3 + 3Si \rightarrow 3SiO_2 + 4Cr.$$

Эта реакция происходит в дуговых печах. Для связывания кремнезема в шихту добавляют известняк. Чистота силикотермического хрома примерно такая же, как и алюминотермического, хотя, разумеется, содержание в нем кремния несколько выше, а алюминия несколько ниже. Для получения хрома пытались применить и другие восстановители — углерод, водород, магний. Однако эти способы не получили широкого распространения.

Вращающиеся печи для обжига хромита на Актюбинском заводе ферросплавов



Хром высокой степени чистоты (примерно 99,8%) получают электролитически.

Технически чистый и электролитический хром идет главным образом на производство сложных хромовых сплавов.

Что для него характерно

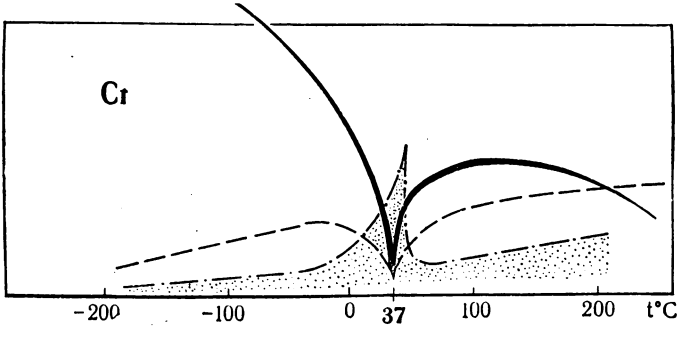
Атомная масса хрома 51,996. В менделеевской таблице он занимает место в шестой группе. Его ближайшие соседи и аналоги — молибден и вольфрам. Характерно, что соседи хрома, так же как и он сам, широко применяются для легирования сталей.

Температура плавления хрома зависит от его чистоты. Многие исследователи пытались ее определить и получили значения от 1513 до 1920° С. Такой большой «разброс» объясняется прежде всего количеством и составом содержащихся в хроме примесей. Сейчас считают, что хром плавится при температуре около 1875° С. Температура кипения 2199° С. Плотность хрома меньше, чем железа; она равна 7,19.

По химическим свойствам хром близок к молибдену и вольфраму. Высший окисел его CrO_3 — кислотный, это — ангидрид хромовой кислоты H_2CrO_4. Минерал крокоит, с которого мы начинали знакомство с элементом № 24,— соль этой кислоты. Кроме хромовой, известна двухромовая кислота $H_2Cr_2O_7$, в химии широко применяются ее соли — бихроматы.

Аномальные изменения свойств хрома при 37° С

——— модуль упругости
------- коэффициент линейного расширения
-·-·- внутреннее трение



Наиболее распространенный окисел хрома Cr_2O_3 — амфотерен. А вообще в разных условиях хром может проявлять валентности от 2 до 6. Широко используются только соединения трех- и шестивалентного хрома.

Хром обладает всеми свойствами металла — хорошо проводит тепло и электрический ток, имеет характерный металлический блеск. Главная особенность хрома — его устойчивость к действию кислот и кислорода.

Для тех, кто постоянно имеет дело с хромом, стала притчей во языцех еще одна его особенность: при температуре около 37° С некоторые физические свойства этого металла резко, скачкообразно меняются. При этой температуре — явно выраженный максимум внутреннего трения и минимум модуля упругости. Почти также резко изменяются электросопротивление, коэффициент линейного расширения, термоэлектродвижущая сила.

Объяснить эту аномалию ученые пока не могут.

Известны четыре природных изотопа хрома. Их массовые числа 50, 52, 53 и 54. Доля самого распространенного изотопа ^{52}Cr — около 84%.

Хром в сплавах

Вероятно, было бы противоестественным, если бы рассказ о применении хрома и его соединений начался не со стали, а с чего-либо иного. Хром — один из самых важных легирующих элементов, применяемых в черной металлургии. Добавка хрома к обычным сталям (до 5% Cr) улучшает их физические свойства и делает металл более восприимчивым к термической обработке. Хромом легируют пружинные, рессорные, инструментальные, штамповые и шарикоподшипниковые стали. В них (кроме шарикоподшипниковых сталей) хром присутствует вместе с марганцем, молибденом, никелем, ванадием. А шарикоподшипниковые стали содержат лишь хром (около 1,5%) и углерод (около 1%). Последний образует с хромом карбиды исключительной твердости: Cr_3C, Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$. Они придают шарикоподшипниковой стали высокую износостойкость.

Если содержание хрома в стали повысить до 10% и более, сталь становится более стойкой к окислению и коррозии, но здесь вступает в силу фактор, который можно назвать углеродным ограничением. Способность углерода связывать большие количества хрома приводит к обедне-

нию стали этим элементом. Поэтому металлурги оказываются перед дилеммой: хочешь получить коррозионную стойкость — уменьшай содержание углерода и теряй на износостойкости и твердости.

Нержавеющая сталь самой распространенной марки содержит 18% хрома и 8% никеля. Содержание углерода в ней очень невелико — до 0,1%. Нержавеющие стали хорошо противостоят коррозии и окислению, сохраняют прочность при высоких температурах. Из листов такой стали сделана скульптурная группа В. И. Мухиной «Рабочий и колхозница», которая установлена в Москве у Северного входа на Выставку достижений народного хозяйства. Нержавеющие стали широко используются в химической и нефтяной промышленности.

Высокохромистые стали (содержащие 25—30% Cr) обладают особой стойкостью к окислению при высокой температуре. Их применяют для изготовления деталей нагревательных печей.

Теперь несколько слов о сплавах на основе хрома. Это сплавы, содержащие более 50% хрома. Они обладают весьма высокой жаропрочностью. Однако у них есть очень большой недостаток, сводящий на нет все преимущества: эти сплавы очень чувствительны к поверхностным дефектам: достаточно появиться царапине, микротрещине, и изделие быстро разрушится под нагрузкой. У большинства сплавов подобные недостатки устраняются термомеханической обработкой, но сплавы на основе хрома такой обработке не поддаются. Кроме того, они чересчур хрупки при комнатной температуре, что также ограничивает возможности их применения.

Более ценны сплавы хрома с никелем (в них часто вводятся как легирующие добавки и другие элементы). Самые распространенные сплавы этой группы — нихромы содержат до 20% хрома (остальное никель) и применяются для изготовления нагревательных элементов. У нихромов — большое для металлов электросопротивление, при пропускании тока они сильно нагреваются.

Добавка к хромоникелевым сплавам молибдена и кобальта позволяет получить материалы, обладающие высокой жаропрочностью, способностью выносить большие нагрузки при 650—900° С. Из этих сплавов делают, например, лопатки газовых турбин.

Жаропрочностью обладают также хромокобальтовые

сплавы, содержащие 25—30% хрома. Промышленность использует хром и как материал для антикоррозионных и декоративных покрытий.

... и в других соединениях

Главная хромовая руда — хромит используется и в производстве огнеупоров. Магнезитохромитовые кирпичи химически пассивны и термостойки, они выдерживают многократные резкие изменения температур. Поэтому их используют в конструкциях сводов мартеновских печей. Стойкость магнезитохромитовых сводов в 2—3 раза больше, чем динасовых *.

Химики получают из хромита в основном бихроматы калия и натрия $K_2Cr_2O_7$ и $Na_2Cr_2O_7$.

Бихроматы и хромовые квасцы $KCr(SO_4)_2$ применяются для дубления кожи. Отсюда и идет название «хромовые» сапоги. Кожа, дубленная хромовыми соединениями, обладает красивым блеском, прочна и удобна в использовании.

Из хромата свинца $PbCrO_4$ изготовляют различные красители. Раствором бихромата натрия очищают и травят поверхность стальной проволоки перед цинкованием, а также осветляют латунь. Хромит и другие соединения хрома широко применяются в качестве красителей керамической глазури и стекла.

Наконец, из бихромата натрия получают хромовую кислоту, которая используется в качестве электролита при хромировании металлических деталей.

Что же дальше?

Хром и в будущем сохранит свое значение как легирующая добавка к стали и как материал для металлопокрытий; не утратят ценности и соединения хрома, используемые в химической и огнеупорной промышленности.

Гораздо сложнее обстоит дело со сплавами на основе хрома. Большая хрупкость и исключительная сложность механической обработки пока не позволяют широко применять эти сплавы, хотя по жаропрочности и износостойкости они могут потягаться с любыми материалами. В последние годы наметилось новое направление в производст-

* Динас — кислый огнеупорный кирпич, содержащий не меньше 93% кремнезема. Огнеупорность динаса 1680—1730° С.

ве хромсодержащих сплавов — легирование их азотом. Этот обычно вредный в металлургии газ образует с хромом прочные соединения — нитриды. Азотирование хромистых сталей повышает их износостойкость, позволяет уменьшить содержание дефицитного никеля в «нержавейках». Быть может, этот метод позволит преодолеть и «необрабатываемость» сплавов на основе хрома? Или здесь придут на помощь другие, пока не известные методы? Так или иначе, надо думать, что в будущем эти сплавы займут достойное место среди нужных технике материалов.

ТРИ ИЛИ ШЕСТЬ? Поскольку хром хорошо сопротивляется окислению на воздухе и действию кислот, его часто наносят на поверхность других материалов, чтобы защитить их от коррозии. Метод нанесения давно известен — это электролитическое осаждение. Однако на первых порах при разработке процесса электролитического хромирования возникли неожиданные трудности.

Известно, что обычные гальванические покрытия наносят с помощью электролитов, в которых ион наносимого элемента имеет положительный заряд. С хромом так не получалось: покрытия оказывались пористыми, легко отслаивались.

Почти три четверти века работали ученые над проблемой хромирования и только в 20-х годах нашего века нашли, что электролит хромировальной ванны должен содержать не трехвалентный хром, а хромовую кислоту, т. е. шестивалентный хром. При промышленном хромировании в ванну добавляют соли серной и плавиковой кислот; свободные кислотные радикалы катализируют процесс гальванического осаждения хрома.

Ученые не пришли пока к единому мнению о механизме осаждения шестивалентного хрома на катоде гальванической ванны. Есть предположение, что шестивалентный хром переходит сначала в трехвалентный, а затем уже восстанавливается до металла. Однако большинство специалистов сходятся на том, что хром у катода восстанавливается сразу из шестивалентного состояния. Некоторые ученые считают, что в этом процессе участвует атомарный водород, некоторые — что шестивалентный хром просто получает шесть электронов.

ДЕКОРАТИВНЫЕ И ТВЕРДЫЕ. Хромовые покрытия бывают двух видов: декоративные и твердые. Чаще приходится сталкиваться с декоративными: на часах, дверных ручках и других предметах. Здесь слой хрома наносится на подслой другого металла, чаще

всего никеля или меди. Сталь защищена от коррозии этим подслоем, а тонкий (0,0002—0,0005 мм) слой хрома придает изделию нарядный вид.

Твердые покрытия построены иначе. Хром наносят на сталь значительно более толстым слоем (до 0,1 мм), но без подслоев. Такие покрытия повышают твердость и износостойкость стали, а также уменьшают коэффициент трения.

ХРОМИРОВАНИЕ БЕЗ ЭЛЕКТРОЛИТА. Есть и другой способ нанесения хромовых покрытий — диффузионный. Этот процесс идет не в гальванических ваннах, а в печах.

Стальную деталь помещают в порошок хрома и нагревают в восстановительной атмосфере. За 4 часа при температуре 1300° С на поверхности детали образуется обогащенный хромом слой толщиной 0,08 мм. Твердость и коррозийная стойкость этого слоя значительно больше, чем твердость стали в массе детали. Но этот, казалось бы, простой метод приходилось неоднократно совершенствовать. На поверхности стали образовывались карбиды хрома, которые препятствовали диффузии хрома в сталь. Кроме того, порошок хрома при температуре порядка тысячи градусов спекается. Чтобы этого не случилось, к нему примешивают порошок нейтрального огнеупора. Попытки заменить порошок хрома смесью окиси хрома с углем не дали положительных результатов.

Более жизненным оказалось предложение применять в качестве носителя хрома его летучие галоидные соли, например $CrCl_2$. Горячий газ омывает хромируемое изделие, при этом идет реакция

$$CrCl_2 + Fe \rightleftharpoons FeCl_2 + Cr.$$

Использование летучих галоидных солей позволило снизить температуру хромирования.

Хлорид (или иодид) хрома получают обычно в самой установке для хромирования, пропуская пары соответствующей галоидоводородной кислоты через порошкообразный хром или феррохром. Образовавшийся газообразный хлорид омывает хромируемое изделие.

Процесс длится долго — несколько часов. Нанесенный таким образом слой гораздо крепче соединен с основным материалом, чем нанесенный гальванически.

ВСЕ НАЧАЛОСЬ С МЫТЬЯ ПОСУДЫ... В любой аналитической лаборатории стоит большая бутыль с темной жидкостью. Это «хромовая смесь» — смесь насыщенного раствора бихромата калия с концентрированной серной кислотой. Зачем она нужна?

На пальцах человека всегда есть жировые загрязнения, которые легко переходят на стекло. Именно эти отложения призвана смывать хромовая смесь. Она окисляет жир и удаляет его остатки. Но с этим веществом обращаться надо осторожно. Несколько капель хромовой смеси, попавшие на костюм, способны превратить его в подобие решета: в смеси два вещества, и оба «разбойники» — сильная кислота и сильный окислитель.

ХРОМ И ДРЕВЕСИНА. Даже в наш век стекла, алюминия, бетона и пластиков нельзя не признать древесину отличным строительным материалом. Главное ее достоинство в простоте обработки, а главные недостатки — в пожароопасности, подверженности разрушению грибками, бактериями, насекомыми. Древесину можно сделать более стойкой, пропитав ее специальными растворами, в состав которых обязательно входят хроматы и бихроматы плюс хлорид цинка, сульфат меди, арсенат натрия и некоторые другие вещества. Пропитка во много раз увеличивает стойкость древесины к действию грибков, насекомых, пламени.

ГЛЯДЯ НА РИСУНОК. Иллюстрации в печатных изданиях делаются с клише — металлических пластинок, на которых этот рисунок (вернее, его зеркальное отражение) выгравирован химическим способом или вручную. До изобретения фотографии клише гравировали только вручную; это трудоемкая работа, требующая большого мастерства.

Но еще в 1839 г. произошло открытие, казавшееся не имевшим никакого отношения к полиграфии. Было установлено, что бумага, пропитанная бихроматом натрия или калия, после освещения ярким светом становится вдруг коричневой. Затем выяснилось, что бихроматные покрытия на бумаге после засвечивания не растворяются в воде, а, будучи смоченными, приобретают синеватый оттенок. Этим свойством воспользовались полиграфисты. Нужный рисунок фотографировали на пластинку с коллоидным покрытием, содержащим бихромат. Засвеченные места при промывке не растворялись, а незасвеченные растворялись, и на пластине оставался рисунок, с которого можно было печатать.

Сейчас в полиграфии используют другие светочувствительные материалы, применение бихроматных гелей сокращается. Но не стоит забывать, что «первопроходцам» фотомеханического метода в полиграфии помог хром.

МАРГАНЕЦ



Марганец был открыт в 1774 г. шведским химиком Карлом Вильгельмом Шееле. Этот ученый за свою относительно короткую жизнь (он умер в 44 года) успел сделать очень много. Он открыл хлор, кислород, молибден и вольфрам, доказал, что графит — один из видов элементного углерода, получил краску, которая и сейчас называется «зелень Шееле», арсин (AsH_3), глицерин, мочевую и синильную кислоты. Правда, ни марганец, ни молибден, ни вольфрам Шееле не выделил в чистом виде; он только указал, что в исследованных им минералах содержатся эти новые элементы.

Элемент № 25 был обнаружен в минерале пиролюзите $MnO_2 \cdot H_2O$, известном еще Плинию Старшему. Плиний считал его разновидностью магнитного железняка, хотя пиролюзит не притягивается магнитом. Этому противоречию Плиний дал объяснение. Нам оно кажется забавным, но не нужно забывать, что в I в. н. э. ученые знали о веществах много меньше, чем нынешние школьники. По Плинию, пиролюзит — это «ляпис магнес» (магнитный железняк), только он женского пола, и именно поэтому магнит к нему «равнодушен». Тем не менее «черную магнезию» (так тогда называли пиролюзит) стали использовать при варке стекла, поскольку она обладает замечательным свойством осветлять стекло. Это происходит оттого, что при высокой температуре двуокись марганца отдает часть своего кислорода и превращается в окисел состава Mn_2O_3. Освободившийся кислород окисляет сернистые соединения железа, придающие стеклу темную окраску. Как «осветлитель» стекла пиролюзит применяют и сейчас.

Но вернемся к истории.

В рукописях знаменитого алхимика Альберта Великого (XIII в.) этот минерал называется «магнезия». В XVI в. встречается уже название «манганезе», которое, возможно, дано стеклоделами и происходит от слова «манганидзейн» — чистить.

Когда Шееле в 1774 г. занимался исследованием пиролюзита, он посылал своему другу Юхану Готлибу Гану



Юхан Готлиб Ган (1745—1818) — шведский химик, первым получивший в 1774 г. металлический марганец. Идею о том, что в давно известном минерале пиролюзите есть новый элемент, высказал и обосновал выдающийся шведский химик Карл Вильгельм Шееле (1742—1786). Образцы пиролюзита, который он исследовал в 70-х годах XVIII в., Шееле посылал Гану. Из этих образцов и был выделен первый металлический марганец

образцы этого минерала. Ган, впоследствии профессор, выдающийся химик своего времени, скатывал из пиролюзита шарики, добавляя к руде масло, и сильно нагревал их в тигле, выложенном древесным углем. Получались металлические шарики, весившие втрое меньше, чем шарики из руды. Это и был марганец. Новый металл называли сначала «магнезия», но так как в то время уже была известна белая магнезия — окись магния, металл переименовали в «магнезиум»; это название и было принято Французской комиссией по номенклатуре в 1787 г. Но в 1808 г. Хэмфри Дэви открыл магний и тоже назвал его «магнезиум»; тогда во избежание путаницы марганец стали называть «манганум».

В России марганцем долгое время называли пиролюзит, пока в 1807 г. А. И. Шерер не предложил именовать марганцем металл, полученный из пиролюзита, а сам минерал в те годы называли черным марганцем.

Руды

В чистом виде марганец в природе не встречается. В рудах он присутствует в виде окислов, гидроокисей и карбонатов. Основной минерал, содержащий марганец,— это все тот же пиролюзит, относительно мягкий темно-се-

рый камень. В нем 63,2% марганца. Есть и другие марганцевые руды: псиломелан, браунит, гаусманит, манганит. Все это окислы и силикаты элемента № 25. Валентность марганца в них равна 2, 3 и 4. Есть еще один потенциальный источник элемента № 25 — конкреции, залегающие на дне океанов и аккумулирующие марганец и другие металлы. Но о них разговор особый.

Марганцевые руды делят на химические и металлургические. Первые содержат не меньше 80% MnO_2. Их используют в гальванических элементах (двуокись марганца — отличный деполяризатор), в производстве стекла, керамики, минеральных красителей, «марганцовки» ($KMnO_4$) и некоторых других продуктов химической промышленности.

Руды, содержащие меньше 80% пиролюзита, называются металлургическими и используются в черной металлургии. В общей добыче марганцевых руд на долю металлургических приходится более 90%, т. е. львиную долю добываемой марганцевой руды используют металлурги.

Марганец и железо — соседи не только по таблице Менделеева, в марганцевых рудах всегда присутствует железо. А вот в железных рудах марганец (в достаточном количестве), к сожалению, есть не всегда. К сожалению — потому, что элемент № 25 — одна из важнейших легирующих добавок.

Месторождения марганцевых руд есть на всех континентах. На долю нашей страны приходится около 50% мировой добычи марганцевых руд. Богаты марганцем также Индия, Гана, Марокко, Бразилия, Южно-Африканская Республика. Большинство же промышленно развитых капиталистических стран вынуждено ввозить марганцевую руду из-за рубежа, так как их собственные месторождения не удовлетворяют нужд черной металлургии ни по количеству, ни по качеству руды. Наша страна не только полностью обеспечивает свою металлургию высококачественной марганцевой рудой, но и экспортирует ее в значительных количествах.

До Великой Отечественной войны в СССР марганцевую руду добывали в двух районах — в Чиатуре (Грузия) и около Никополя (Украина). Когда во время войны Никопольский бассейн оккупировали фашисты, в неслыханно короткий срок были освоены новые месторождения марганцевых руд на Урале и в Казахстане. Советская

черная металлургия получила достаточно марганца и смогла дать высококачественную сталь для танковой брони и артиллерийских орудий.

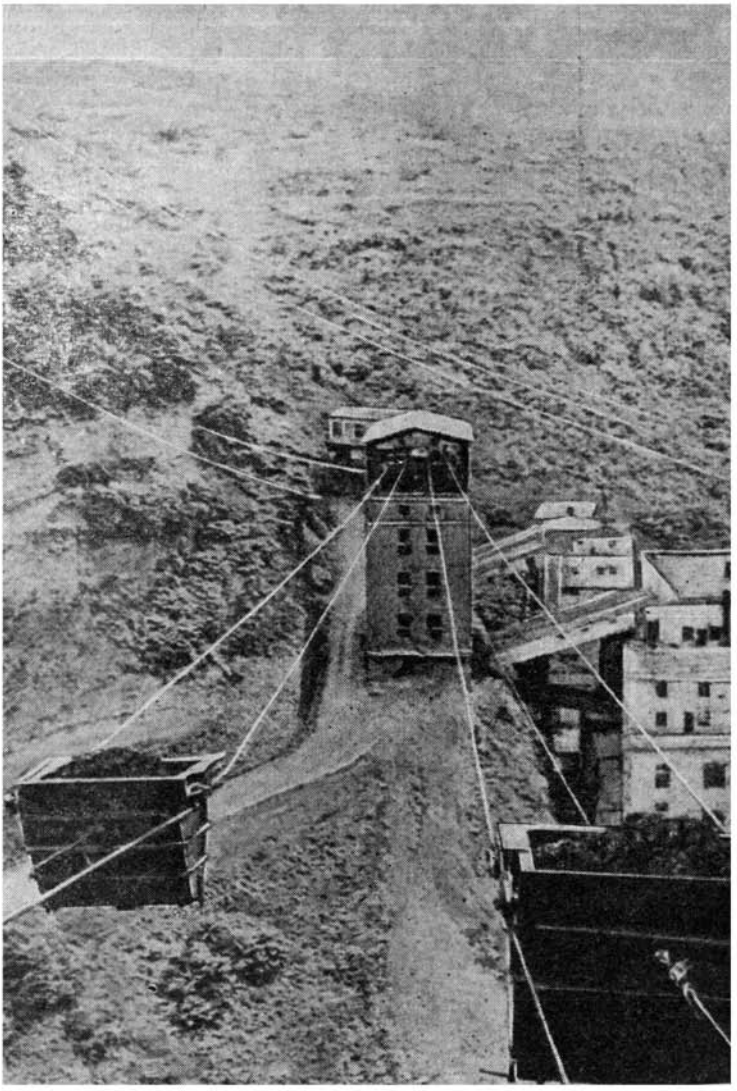
Чистый марганец

Уже упоминалось, что первый металлический марганец был получен при восстановлении пиролюзита древесным углем: $MnO_2 + C \rightarrow Mn + 2CO$. Но это не был элементный марганец. Подобно своим соседям по таблице Менделеева — хрому и железу, марганец реагирует с углеродом и всегда содержит примесь карбида. Значит, с помощью углерода чистый марганец не получить. Сейчас для получения металлического марганца применяют три способа: силикотермический (восстановление кремнием), алюминотермический (восстановление алюминием) и электролитический.

Наиболее широкое распространение нашел алюминотермический способ, разработанный в конце XIX в. В этом случае в качестве марганцевого сырья лучше применять не пиролюзит, а закись-окись марганца Mn_3O_4. Пиролюзит реагирует с алюминием с выделением такого большого количества тепла, что реакция легко может стать неуправляемой. Поэтому, прежде чем восстанавливать пиролюзит, его обжигают, а уже полученную закись-окись смешивают с алюминиевым порошком и поджигают в специальном контейнере. Начинается реакция $3Mn_3O_4 + 8Al \rightarrow 9Mn + 4Al_2O_3$ — достаточно быстрая и не требующая дополнительных затрат энергии. Полученный расплав охлаждают, скалывают хрупкий шлак, а слиток марганца дробят и отправляют на дальнейшую переработку.

Однако алюминотермический способ, как и силикотермический, не дает марганца высокой чистоты. Очистить алюминотермический марганец можно возгонкой, но этот способ малопроизводителен и дорог. Поэтому металлурги давно искали новые способы получения чистого металлического марганца и, естественно, прежде всего надеялись на электролитическое рафинирование. Но в отличие от меди, никеля и других металлов, марганец, откладывавшийся на электродах, не был чистым: его загрязняли примеси окислов. Более того, получался пористый, непрочный, неудобный для переработки металл.

Многие известные ученые пытались подобрать опти-



Чиатурское марганцевое месторождение. Подвесная дорога — одна из 30, по которым транспортируется марганцевая руда

мальный режим электролиза марганцевых соединений, но безуспешно. Эту задачу разрешил в 1939 г. советский ученый Р. И. Агладзе (впоследствии действительный член Академии наук Грузинской ССР). По разработанной им технологии электролиза из хлористых и сернокислых солей получается достаточно плотный металл, содержащий до 99,98% элемента № 25. Этот метод лег в основу промышленного получения металлического марганца.

Внешне этот металл похож на железо, только тверже его. На воздухе окисляется, но, как и у алюминия, пленка окисла быстро покрывает всю поверхность металла и препятствует дальнейшему окислению. С кислотами марганец реагирует быстро, с азотом образует нитриды, с углеродом — карбиды. В общем, типичный металл.

Марганец — железу

Сера — элемент, безусловно, полезный. Но не для металлургов. Попадая в чугун и сталь, она становится чуть ли не самой вредной примесью. Сера активно реагирует с железом, а сульфид FeS снижает температуру плавления металла. Из-за этого во время прокатки на раскаленном металле появляются разрывы и трещины.

В металлургическом производстве удаление серы возложено на доменщиков. «Связать», превратить в легкоплавкое соединение и удалить серу из металла легче всего в восстановительной атмосфере. Именно такая атмосфера создается в доменной печи. Но сера и вносится в металл при доменной плавке вместе с коксом, который обычно содержит 0,7—2% серы. Чугун, выпускаемый в нашей стране, должен содержать не более 0,05% серы, а на передовых заводах этот предел снижен до 0,035% и даже меньше.

Марганец вводят в доменную шихту именно для того, чтобы удалить серу из чугуна. Сродство к сере у марганца больше, чем у железа. Элемент № 25 образует с ней прочный легкоплавкий сульфид MnS. Сера, связанная марганцем, переходит в шлак. Этот способ очистки чугуна от серы прост и надежен.

Способность марганца связывать серу, а также ее аналог — кислород широко используется и в производстве стали. Еще в прошлом веке металлурги научились плавить «зеркальный» чугун из марганцовистых железных

руд. Этот чугун, содержащий 5—20% марганца и 3,5—5,5% углерода, обладает замечательным свойством: если его добавить к жидкой стали, то из металла удаляются кислород и сера. Изобретатель первого конвертера Г. Бессемер использовал зеркальный чугун для раскисления и науглероживания стали.

В 1863 г. на заводе «Феникс» в Глазго было организовано производство ферромарганца — сплава марганца с железом. Содержание элемента № 25 в таком сплаве 25—35%. Ферромарганец оказался лучшим раскислителем, чем зеркальный чугун. Сталь, раскисленная ферромарганцем, становится гибкой, упругой.

Сейчас получают ферромарганец, содержащий 75—80% Mn. Этот сплав выплавляют в доменных и электросталеплавильных дуговых печах и широко применяют для производства марганцовистых сталей, речь о которых еще впереди.

Буква Г

По принятым в нашей стране стандартам все элементы, легирующие сталь, имеют «собственную» букву. Так, в марку стали, содержащей кремний, обязательно входит буква С, хром обозначается буквой Х, никель — буквой Н, ванадий — буквой Ф, вольфрам — буквой В, алюминий — буквой Ю, молибден — буквой М. Марганцу присвоена буква Г. Лишь углерод буквы не имеет, и у большинства сталей цифры в начале марки означают его содержание, выраженное в сотых долях процента. Если за буквой нет никаких цифр, то, значит, элемент, обозначенный этой буквой, содержится в стали в количестве около 1%. Расшифруем для примера состав конструкционной стали 30ХГС: индексы показывают, что в ней 0,30% углерода, 1% хрома, 1% марганца и 1% кремния.

Марганец обычно вводят в сталь вместе с другими элементами — хромом, кремнием, вольфрамом. Однако есть сталь, в состав которой, кроме железа, марганца и углерода, ничего не входит. Это так называемая сталь Гадфилда. Она содержит 1—1,5% углерода и 11—15% марганца. Сталь этой марки обладает огромной износостойкостью и твердостью. Ее применяют для изготовления дробилок, которые перемалывают самые твердые породы, деталей экскаваторов и бульдозеров. Твердость этой стали

такова, что она не поддается механической обработке, детали из нее можно только отливать.

А вообще сталей, содержащих марганец, довольно много. Точнее, нет ни одной стали, которая не содержала бы марганца в тех или иных количествах. Ведь марганец приходит в сталь из чугуна. Однако иногда его количества настолько малы, что букву Г в марку стали не вставляют.

Впрочем, марганцем улучшают свойства не только железа. Так, сплавы марганца с медью обладают высокой прочностью и коррозионной стойкостью. Из этих сплавов делают лопатки турбин, а из марганцовистых бронз — винты самолетов и другие авиадетали.

Марганец не блестит, как золото, не льется, как ртуть, не вспыхивает на воздухе, как натрий. Но этот внешне ничем не примечательный серый металл жизненно важен: пока в технике главенствует железо, будет необходим и его верный спутник — марганец.

Марганец и жизнь

Еще в начале прошлого века было известно, что марганец входит в состав живых организмов. Сейчас установлено, что незначительные количества марганца есть во всех растительных и животных организмах. Нет его только в белке куриного яйца и очень мало — в молоке.

В организме марганец распределяется неравномерно. Например, в 100 г сухого вещества стеблей винограда содержится 191 мг марганца, корней — 130 мг, а ягод — всего 70 мг. В крови человека и большинства животных содержание марганца составляет около 0,02 мг/л. Исключение составляют овцы, кровь которых богаче марганцем — 0,06 мг/л. Установлено, что марганец играет значительную роль в обмене веществ. В растениях он ускоряет образование хлорофилла и повышает их способность синтезировать витамин С. Поэтому внесение марганца в почву заметно повышает урожайность многих культур, в частности озимой пшеницы и хлопчатника.

Отсутствие марганца в пище животных сказывается на их росте и жизненном тонусе. Мыши, которых кормили одним молоком, содержащим очень мало марганца, теряли способность к размножению. Когда же к их пище начали добавлять хлористый марганец, эта способность восстановилась.

Элемент № 25 влияет и на процессы кроветворения. Кроме того, он ускоряет образование антител, нейтрализующих вредное действие чужеродных белков. Один из немецких ученых вводил морским свинкам смертельные дозы столбнячных и дизентерийных бактерий. Если после этого вводилась только противостолбнячная и противодизентерийная сыворотка, то животным она уже не помогала. Введение сыворотки и хлористого марганца излечивало морских свинок. Внутривенным вливанием раствора сульфата марганца удается спасать укушенных каракуртом — ядовитейшим из среднеазиатских пауков.

МАРГАНЕЦ И ЗОЛОТО. В годы разрухи, вызванной гражданской войной, молодая Советская страна очень нуждалась в валюте. Одним из первых продуктов советского экспорта была чиатурская марганцевая руда. Рудник восстановили в 1923 г., и с тех пор у причалов Поти собирались десятки иностранных кораблей, вывозивших руду. В начале 30-х годов был построен Зестафонский ферросплавный завод, на котором из чиатурской руды получали ферромарганец. Этот продукт, так же как и высококачественная чиатурская руда, и сейчас остается важной статьей советского экспорта. А до революции Россия ввозила ферромарганец.

ЧТО ТАКОЕ МАРГАНЦОВКА? Это всем известная калиевая соль марганцовой кислоты $HMnO_4$. Ее широко применяют в медицине и ветеринарии, в органическом синтезе (как окислитель) и лабораторной практике (как реактив). Свойства сильного окислителя «марганцовка», она же перманганат калия, особенно ярко проявляет в кислой среде. Однако для очистки лабораторной посуды от жиров и других органических веществ нередко пользуются щелочным раствором перманганата. $KMnO_4$ — соединение недостаточно стойкое. Распад его происходит при нагревании до 250° С, а в растворе — на свету и при обычной температуре, о чем нам сообщает изменение цвета раствора.

«МИНЕРАЛЬНЫЙ ХАМЕЛЕОН». Если пиролюзит, сплавленный с селитрой и едким кали, растворить в воде, то получится зеленый раствор. Постепенно цвет его меняется. Раствор становится синим, затем фиолетовым, малиновым, потом на дно колбы выпадает бурый осадок. Но стоит только взболтать колбу, как раствор вновь становится зеленым. За эти изменения цвета Шееле назвал марганцовистокислый калий K_2MnO_4 «минеральным хамелеоном». Это название употреблялось и 100 лет спустя после открытия Шееле.

МАГНИТНЫЙ МАРГАНЕЦ. Марганец, как известно, немагнитен. Однако в 1898 г. немецкий физик О. Гейслер обнаружил интересную закономерность: сплав немагнитного марганца с немагнитными медью и оловом обладает ферромагнитными свойствами. Исследования показали, что наилучшие магнитные свойства имеет сплав состава Cu_2MnSn. Выяснилось также, что олово в сплаве можно заменить алюминием, мышьяком, сурьмой, бором или висмутом. Ферромагнетизм при этом сохраняется.

О КОНКРЕЦИЯХ. Конкрециями называют минеральные образования округлой формы. Они встречаются в осадочных горных породах, их извлекают со дна океанов. Конкреции очень богаты марганцем. В 1969 г. при глубоководном погружении подводной лодки была добыта со дна гигантская конкреция весом около 90 кг. Ее состав, считая только главные компоненты: марганца и кристаллизационной воды — по 25%, железа — 15%. Предполагается, что запасы железомарганцовых конкреций на дне Тихого океана приближаются к 1,5 млрд. т, а поскольку конкреции, по-видимому, образуются путем коагуляции и осаждения минеральных веществ из морской воды, их запасы растут в среднем на 90 млн. т в год.

Капиталистические страны с развитой металлургической промышленностью — США, Великобритания, Франция, ФРГ, Япония и другие — не располагают богатыми месторождениями марганцовых руд. Поэтому там особенно интересуются конкрециями как источником марганца.

И МАРГАНЕЦ «ПОМНИТ». Несколько лет назад сотрудники Института металловедения и физики металлов пришли к выводу, что способностью «запоминать» единожды приданную форму и восстанавливать ее при нагревании должны обладать многие сплавы марганца. До этого был известен лишь один такой сплав — с медью, однако позже «эффект памяти формы» был обнаружен еще и у группы марганцево-никелевых сплавов, в которых никеля было не больше 15%. При нагреве немного выше 100° С такие сплавы — одни лучше, другие хуже — «вспоминали» первоначально приданную форму и частично восстанавливали ее.

ЖЕЛЕЗО



Герою знаменитого романа Даниэля Дефо повезло. Корабль, с которого он спасся, сидел на мели совсем недалеко от острова. Робинзон сумел погрузить на плот все необходимое и благополучно переправился на остров. Ему повезло еще раз — цитируем роман: «После долгих поисков я нашел ящик нашего плотника, и это была для меня поистине драгоценная находка, которой я не отдал бы тогда за целый корабль с золотом»...

Что было в плотницком ящике? Обыкновенный железный инструмент: топор, пила, молоток, гвозди.

Через два столетия на другой необитаемый остров попали герои другого известного романа — пятеро американцев. Они сумели не только выжить на острове, но и создать себе более или менее нормальные условия жизни, что определенно не удалось бы, если бы всеведущий инженер Сайрес Смит (заметим, что по-английски «смит» означает «кузнец») не сумел найти на таинственном острове железную руду и сделать железные инструменты. Иначе опять пришлось бы Жюлю Верну выручать своих героев с помощью знаменитого капитана Немо...

Как видим, без железа не может обойтись даже приключенческая литература. Чрезвычайно важное место занимает этот металл в жизни человека.

Цифры, отражающие годовой уровень выплавки стали, в значительной степени определяют экономическую мощь страны.

Развитию черной металлургии — металлургии железа — придавал первостепенное значение Владимир Ильич Ленин. Еще до Октябрьской революции, в 1913 г., в статье «Железо в крестьянском хозяйстве» он писал: «Относительно железа —. . .одного из фундаментов, можно сказать, цивилизации — отсталость и дикость России особенно велики». Действительно, в тот год, а 1913 год считался в царской России годом промышленного подъема, в огромной стране со 150-миллионным населением было выплавлено лишь 3,6 млн. т стали. Сейчас это средняя

годовая производительность среднего металлургического завода. Сегодня Советский Союз по выплавке чугуна и стали уверенно держит первое место в мире. В 1975 г. в нашей стране выплавлено 141 млн. т стали, а в 1980 г.— 148 млн. т.

Мировое производство стали подошло уже к рубежу 700 млн. т. Много стали (данные за 1980 г.) выплавляют Япония — 111,5 млн. т, США — 100,8 млн. т, страны Общего рынка — 128,6, в том числе ФРГ — 44,1 млн. т. Общая доля развивающихся стран — 56,8 млн. т, в том числе Бразилии — 15,4, а Индии — 9,4 млн. т (остальные — меньше).

Начало железного века

Было время, когда железо на земле ценилось значительно дороже золота. Советский историк Г. Арешян изучал влияние железа на древнюю культуру стран Средиземноморья.

Он приводит такую пропорцию: 1 : 160 : 1280 : 6400. Это соотношение стоимостей меди, серебра, золота и железа у древних хеттов. Как свидетельствует в «Одиссее» Гомер, победителя игр, устроенных Ахиллесом, награждали куском золота и куском железа.

Железо было в равной степени необходимо и воину, и пахарю, а практическая потребность, как известно,— лучший двигатель производства и технического прогресса.

Термин «железный век» введен в науку в середине XIX в. датским археологом К. Ю. Томсеном. «Официальные» границы этого периода человеческой истории: от IX—VII вв. до н. э. когда у многих народов и племен Европы и Азии начала развиваться металлургия железа, и до времени возникновения у этих племен классового общества и государства. Но если эпохи называть по главному материалу орудий труда, то, очевидно, железный век продолжается и сегодня.

Как получали железо наши далекие предки? Сначала так называемым сыродутным методом. Сыродутные печи устраивали прямо на земле, обычно на склонах оврагов и канав. Они имели вид трубы. Эту трубу заполняли древесным углем и железной рудой. Уголь зажигали, и ветер, дувший в склон оврага, поддерживал горение угля.

Железная руда восстанавливалась, и получалась мягкая крица — железо с включениями шлака. Такое железо называют сварочным; в нем содержалось немного углерода и примесей, перешедших из руды. Крицу ковали, куски шлака отваливались, и под молотом оставалось железо, пронизанное шлаковыми нитями. Из него отковывали различные орудия.

Век сварочного железа был долгим, однако людям древности и раннего средневековья было знакомо и другое железо. Знаменитую дамасскую сталь (или булат) делали на Востоке еще во времена Аристотеля (IV в. до н. э.). Но технология ее производства, так же как процесс изготовления булатных клинков, много веков держалась в секрете.

Что такое булат?

И булат, и дамасская сталь по химическому составу не отличаются от обычной нелегированной стали. Это сплавы железа с углеродом. Но в отличие от обычной углеродистой стали булат обладает очень большой твердостью и упругостью, а также способностью давать лезвие исключительной остроты.

Секрет булата не давал покоя металлургам многих веков и стран. Каких только способов и рецептов не предлагалось! В железо добавляли золото, серебро, драгоценные камни, слоновую кость. Придумывались хитроумнейшие (и порой ужаснейшие) «технологии». Один из древнейших советов: для закалки погружать клинок не в воду, а в тело мускулистого раба — чтобы его сила перешла в сталь.

Раскрыть секрет булата удалось в первой половине прошлого века замечательному русскому металлургу П. П. Аносову. Он брал самое чистое кричное железо и помещал его в открытом тигле в горн с древесным углем. Железо, плавясь, насыщалось углеродом, покрывалось шлаком из кристаллического доломита, иногда с добавкой чистой железной окалины. Под этим шлаком оно очень интенсивно освобождалось от кислорода, серы, фосфора и кремния. Но это было только полдела. Нужно было еще охладить сталь как можно спокойнее и медленнее, чтобы в процессе кристаллизации сначала могли образоваться крупные кристаллы разветвленной структуры — так на-

зываемые дендриты. Охлаждение шло прямо в горне, заполненном раскаленным углем. Затем следовала искусная ковка, которая не должна была нарушить образовавшуюся структуру.

Другой русский металлург — Д. К. Чернов впоследствии объяснил происхождение уникальных свойств булата, связав их со структурой. Дендриты состоят из тугоплавкой, но относительно мягкой стали, а пространство меж их «ветвями» заполняется в процессе застывания металла более насыщенной углеродом, а следовательно, и более твердой сталью. Отсюда большая твердость и большая вязкость одновременно. При ковке этот стальной «гибрид» не разрушается, сохраняется его древовидная структура, но только из прямолинейной она превращается в зигзагообразную. Особенности рисунка в значительной мере зависят от силы и направления ударов, от мастерства кузнеца.

Дамасская сталь древности — это тот же булат, но позднее так называли сталь, полученную путем кузнечной сварки из многочисленных стальных проволочек или полос. Проволочки делались из сталей с разным содержанием углерода, отсюда те же свойства, что и у булата. В средние века искусство приготовления такой стали достигло наибольшего развития. Известен японский клинок, в структуре которого обнаружено около 4 млн. микроскопически тонких стальных нитей. Естественно, процесс изготовления оружия из дамасской стали еще более трудоемок, чем процесс изготовления булатных сабель.

Кстати, после смерти П. П. Аносова секрет булата был вновь утерян. В третий раз его открыли уже в середине XX в. Булатные пластинки были своеобразными сувенирами: металлурги Златоуста вручали их участникам Всесоюзного совещания прокатчиков, проходившего в этом городе в 1961 г.

Вернемся, однако, в те времена, когда булат был прекрасной и опасной диковиной.

От домницы к домне

Сыродутный процесс во многом зависел от погоды: нужно было, чтобы ветер обязательно задувал в «трубу». Стремление избавиться от капризов погоды привело к

созданию мехов, которыми раздували огонь в сыродутном горне. С появлением мехов отпала надобность устраивать сыродутные горны на склонах. Появились печи нового типа — так называемые волчьи ямы, которые выкапывали в земле, и домницы, которые возвышались над землей. Их делали из камней, скрепленных глиной. В отверстие у основания домницы вставляли трубку мехов и начинали раздувать печь. Уголь сгорал, а в горне печи оставалась уже знакомая нам крица. Обычно, чтобы вытащить ее наружу, выламывали несколько камней в нижней части печи. Затем их опять закладывали на место, заполняли печь углем и рудой, и все начиналось сначала.

Само слово «домница» происходит от славянского слова «дмути», что означает «дуть». От этого же слова происходят слова «надменный» (надутый) и «дым». По-английски доменная печь называется, как и по-русски, дутьевой — blast furnace. А во французском и немецком языках эти печи получили название высоких (Hochofen по-немецки и haut fourneau по-французски).

Домницы становились все больше. Увеличивалась производительность мехов; уголь горел все жарче, и железо насыщалось углеродом.

При извлечении крицы из печи выливался и расплавленный чугун — железо, содержащее более 2% углерода и плавящееся при более низких температурах. В твердом виде чугун нельзя ковать, он разлетается на куски от одного удара молотом. Поэтому чугун, как и шлак, считался вначале отходом производства. Англичане даже назвали его «свинским железом» — pig iron. Только потом металлурги сообразили, что жидкий чугун можно заливать в формы и получать из него различные изделия, например пушечные ядра.

Символ железа (XVII в.)



К XIV—XV вв. доменные печи, производившие чугун, прочно вошли в промышлен-



Георг Агрикола (1491—1555) — крупнейший металлург средневековья, автор классического труда «О горном деле и металлургии» в 12 книгах, в котором обобщен опыт горно-металлургического производства того времени

ность. Высота их достигала 3 м и более, они выплавляли литейный чугун, из которого лили уже не только ядра, но и сами пушки.

Подлинный поворот от домницы к домне произошел лишь в 80-х годах XVIII в., когда одному из демидовских приказчиков пришла в голову мысль подавать дутье в доменную печь не через одно сопло, а через два, расположив их по обеим сторонам горна. Лиха беда начало! Число сопел, или фурм (как их теперь называют), росло, дутье становилось все более равномерным, увеличивался диаметр горна, повышалась производительность печей.

Еще два открытия сильно повлияли на развитие доменного производства. Долгие годы топливом доменных печей был древесный уголь. Существовала целая отрасль промышленности, занимавшаяся выжиганием угля из дерева. В результате леса в Англии вырубили до такой степени, что был издан специальный указ королевы, запрещающий уничтожать лес ради нужд черной металлургии. После этого английская металлургия стала быстро хиреть. Британия была вынуждена ввозить чугун из-за границы, главным образом из России. Так продолжалось до середины XVIII в., когда Абрагам Дерби нашел способ получения кокса из каменного угля, запасы которого в Англии очень велики. Кокс стал основным топливом для доменных печей.

С изобретением кокса связана легенда о Даде Дадли, который якобы изобрел коксование еще в XVI в., задолго до Дерби. Но фабриканты древесного угля испугались за свои доходы и, сговорившись, убили изобретателя.

В 1829 г. Дж. Нилсон на заводе Клейд (Шотландия) впервые применил вдувание в домны нагретого воздуха. Это нововведение повысило производительность печей и резко снизило расход топлива.

Последнее значительное усовершенствование доменного процесса произошло уже в наши дни. Суть его — замена части кокса дешевым природным газом.

Главный передел

Процесс производства стали сводится в сущности к выжиганию из чугуна примесей, к окислению их кислородом воздуха. То, что делают металлурги, рядовому химику может показаться бессмыслицей: сначала восстанавливают окисел железа, одновременно насыщая металл углеродом, кремнием, марганцем (производство чугуна), а потом стараются выжечь их. Обиднее всего, что химик совершенно прав: металлурги применяют явно нелепый метод. Но другого у них не было.

Главный металлургический передел — производство стали из чугуна — возник в XIV в. Сталь тогда получали

Современные доменные печи



в кричных горнах. Чугун помещали на слой древесного угля, расположенный выше фурмы для подачи воздуха. При горении угля чугун плавился и каплями стекал вниз, проходя через зону, более богатую кислородом,— мимо фурмы. Здесь железо частично освобождалось от углерода и почти полностью от кремния и марганца. Затем оно оказывалось на дне горна, устланном слоем железистого шлака, оставшегося после предыдущей плавки. Шлак постепенно окислял углерод, еще сохранившийся в металле, отчего температура плавления металла повышалась, и он загустевал. Образовавшийся мягкий слиток ломом поднимали вверх. В зоне над фурмой он еще раз переплавлялся, при этом окислялась еще какая-то часть содержащегося в железе углерода. Когда после переплавки на дне горна образовывалась 50—100-килограммовая крица, ее извлекали из горна и тут же отправляли на проковку, цель которой была не только уплотнить металл, но и выдавить из него жидкие шлаки.

Наиболее совершенным железоделательным агрегатом прошлого была пудлинговая печь, изобретенная англичанином Генри Кортом в конце XVIII в. (Кстати, он же изобрел и прокатку профильного железа на валках с нарезанными в них калибрами. Раскаленная полоса металла, проходя через калибры, принимала их форму.)

Пудлинговая печь Корта загружалась чугуном, а подина (дно) и стены ее были футерованы железной рудой. После каждой плавки их подновляли. Горячие газы из топки расплавляли чугун, а потом кислород воздуха и кислород, содержащийся в руде, окисляли примеси. Пудлинговщик, стоящий у печи, помешивал в ванне железной клюшкой, на которой осаждались кристаллы, образующие железную крицу.

После изобретения пудлинговой печи в этой области черной металлургии долго не появлялось ничего нового, если не считать разработанного англичанином Гунстманом тигельного способа получения высококачественной стали. Но тигли были малопроизводительны, а развитие промышленности и транспорта требовало все большего и большего количества стали.

Мартен и конвертер

Генри Бессемер был механиком, вдобавок без систематического образования. Он изобретал, что придется: машинку для гашения марок, нарезную пушку, различные механические приспособления. Бывал он и на металлургических заводах, наблюдал за работой пудлинговщиков. У Бессемера появилась мысль переложить эту тяжелую «горячую» работу на сжатый воздух. После многих проб он в 1856 г. запатентовал способ производства стали продуванием воздуха через жидкий чугун, находящийся в конвертере — грушевидном сосуде из листового железа, выложенном изнутри кварцевым огнеупором.

Для подвода дутья служит огнеупорное днище со многими отверстиями. Конвертер имеет устройство для поворота в пределах 300°. Перед началом работы конвертер кладут «на спину», заливают в него чугун, пускают дутье и только тогда ставят конвертер вертикально. Кислород воздуха окисляет железо в закись FeO. Последняя растворяется в чугуне и окисляет углерод, кремний, марганец... Из окислов железа, марганца и кремния образуются шлаки. Такой процесс ведут до полного выгорания углерода.

Затем конвертер снова кладут «на спину», отключают дутье, вводят в металл расчетное количество ферромарганца — для раскисления. Так получается высококачественная сталь.

Способ конвертерного передела чугуна стал первым способом массового производства литой стали.

Передел в бессемеровском конвертере, как выяснилось позже, имел и недостатки. В частности, из чугуна не удалялись вредные примеси — сера и фосфор. Поэтому для переработки в конвертере применяли главным образом чугун, свободный от серы и фосфора. От серы впоследствии научились избавляться (частично, разумеется), добавляя в жидкую сталь богатый марганцем «зеркальный» чугун, а позже и ферромарганец.

С фосфором, который не удалялся в доменном процессе и не связывался марганцем, дело обстояло сложнее. Некоторые руды, такие, как лотарингская, отличающиеся высоким содержанием фосфора, оставались непригодными для производства стали. Выход был найден английским химиком С. Д. Томасом, который предложил связывать

фосфор известью. Конвертер Томаса в отличие от бессемеровского был футерован обожженным доломитом, а не кремнеземом. В чугун во время продувки подавали известь. Образовывался известково-фосфористый шлак, который легко отделялся от стали. Впоследствии этот шлак даже стали использовать как удобрение.

Самая большая революция в сталеплавильном производстве произошла в 1865 г., когда отец и сын — Пьер и Эмиль Мартены — использовали для получения стали регенеративную газовую печь, построенную по чертежам В. Сименса. В ней, благодаря подогреву газа и воздуха, в особых камерах с огнеупорной насадкой достигалась такая высокая температура, что сталь в ванне печи переходила уже не в тестообразное, как в пудлинговой печи, а в жидкое состояние. Ее можно было заливать в ковши и формы, изготовлять слитки и прокатывать их в рельсы, балки, строительные профили, листы... И все это в огромных масштабах! Кроме того, появилась возможность использовать громадные количества железного лома, скопившегося за долгие годы на металлургических и машиностроительных заводах.

Последнее обстоятельство сыграло очень важную роль в становлении нового процесса. В начале XX в. мартеновские печи почти полностью вытеснили бессемеровские и томасовские конвертеры, которые хотя и потребляли лом, но в очень малых количествах.

Конвертерное производство могло бы стать исторической редкостью, такой же, как и пудлинговое, если бы не кислородное дутье. Мысль о том, чтобы убрать из воздуха азот, не участвующий в процессе, и продувать чугун одним кислородом, приходила в голову многим видным металлургам прошлого; в частности, еще в XIX в. русский металлург Д. К. Чернов и швед Р. Окерман писали об этом. Но в то время кислород был слишком дорог. Только в 30—40-х годах нашего столетия, когда были внедрены дешевые промышленные способы получения кислорода из воздуха, металлурги смогли использовать кислород в сталеплавильном производстве. Разумеется, в мартеновских печах. Попытки продувать кислородом чугун в конвертерах не привели к успеху: развивалась такая высокая температура, что прогорали днища аппаратов. В мартеновской печи все было проще: кислород давали и в факел, чтобы повысить температуру пламени, и в ванну (в жидкий металл), чтобы

выжечь примеси. Это позволило намного увеличить производительность мартеновских печей, но в то же время повысило температуру в них настолько, что начинали плавиться огнеупоры. Поэтому и здесь кислород применяли в умеренных количествах.

В 1952 г. в австрийском городе Линце на заводе «Фест» впервые начали применять новый способ производства стали — кислородно-конвертерный. Чугун заливали в конвертер, днище которого не имело отверстий для дутья, было глухим. Кислород подавался на поверхность жидкого чугуна. Выгорание примесей создавало такую высокую температуру, что жидкий металл приходилось охлаждать, добавляя в конвертер железную руду и лом. И в довольно больших количествах. Конвертеры снова появились на металлургических заводах. Новый способ производства стали начал быстро распространяться во всех промышленно развитых странах. Сейчас он считается одним из самых перспективных в сталеплавильном производстве.

Достоинства конвертера состоят в том, что он занимает меньше места, чем мартеновская печь, сооружение его гораздо дешевле, а производительность выше. Однако в конвертерах сначала выплавляли только малоуглеродистые мягкие стали. В последующие годы был разработан процесс выплавки в конвертере высокоуглеродистых и легированных сталей.

Электричество плавит металл

Свойства сталей разнообразны. Есть стали, предназначенные для долгого пребывания в морской воде, стали, выдерживающие высокую температуру и агрессивное действие горячих газов, стали, из которых делают мягкую увязочную проволоку, и стали для изготовления упругих и жестких пружин...

Такое разнообразие свойств вытекает из разнообразия составов сталей. Так, из стали, содержащей 1% углерода и 1,5% хрома, делают шарикоподшипники высокой стойкости; сталь, содержащая 18% хрома и 8—9% никеля,— это всем известная «нержавейка», а из стали, содержащей 18% вольфрама, 4% хрома и 1% ванадия, изготовляют токарные резцы.

Это разнообразие составов сталей очень затрудняет их выплавку. Ведь в мартеновской печи и конвертере атмосфе-

ра окислительная, и такие элементы, как хром, легко окисляются и переходят в шлак, т. е. теряются. Значит, чтобы получить сталь с содержанием хрома 18%, в печь надо дать гораздо больше хрома, чем 180 кг на тонну стали. А хром — металл дорогой. Как найти выход из этого положения?

Выход был найден в начале XX в. Для выплавки металла было предложено использовать тепло электрической дуги. В печь круглого сечения загружали металлолом, заливали чугун и опускали угольные или графитовые электроды. Между ними и металлом в печи («ванне») возникала электрическая дуга с температурой около 4000° С. Металл легко и быстро расплавлялся. А в такой закрытой электропечи можно создавать любую атмосферу — окислительную, восстановительную или совершенно нейтральную. Иными словами, можно предотвратить выгорание ценных элементов. Так была создана металлургия качественных сталей.

Позднее был предложен еще один способ электроплавки — индукционный. Из физики известно, что если металлический проводник поместить в катушку, по которой проходит ток высокой частоты, то в нем индуцируется ток и проводник нагревается. Этого тепла хватает, чтобы за определенное время расплавить металл. Индукционная печь состоит из тигля, в футеровку которого вделана спираль. По спирали пропускают ток высокой частоты, и металл в тигле расплавляется. В такой печи тоже можно создать любую атмосферу.

В электрических дуговых печах процесс плавки идет обычно в несколько стадий. Сначала из металла выжигают ненужные примеси, окисляя их (окислительный период). Затем из печи убирают (скачивают) шлак, содержащий окислы этих элементов, и загружают ферросплавы — сплавы железа с элементами, которые нужно ввести в металл. Печь закрывают и продолжают плавку без доступа воздуха (восстановительный период). В результате сталь насыщается требуемыми элементами в заданном количестве. Готовый металл выпускают в ковш и разливают.

Бочка меда и ложка дегтя

Стали, особенно высококачественные, оказались очень чувствительными к содержанию примесей. Даже небольшие количества кислорода, азота, водорода, серы, фосфора

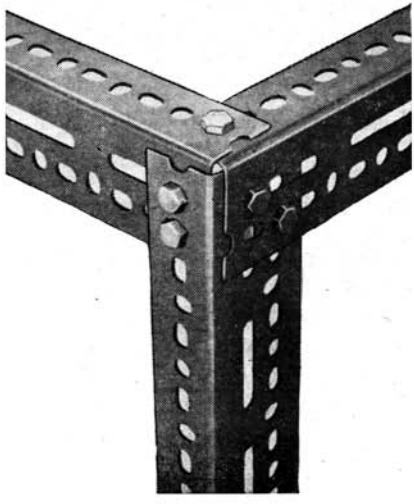
сильно ухудшают их свойства — прочность, вязкость, коррозионную стойкость. Эти примеси образуют с железом и другими содержащимися в стали элементами неметаллические соединения, которые вклиниваются между зернами металла, ухудшают его однородность и снижают качество. Так, при повышенном содержании кислорода и азота в сталях снижается их прочность, водород вызывает появление флокенов — микротрещин в металле, которые приводят к неожиданному разрушению стальных деталей под нагрузкой, фосфор увеличивает хрупкость стали на холоде, сера вызывает красноломкость — разрушение стали под нагрузкой при высоких температурах.

Металлурги долго искали пути удаления этих примесей. После выплавки в мартеновских печах, конвертерах и электропечах металл раскисляют — прибавляют к нему алюминий, ферросилиций (сплав железа с кремнием) или ферромарганец. Эти элементы активно соединяются с кислородом, всплывают в шлак и уменьшают содержание кислорода в стали. Но кислород все же остается в стали, а для высококачественных сталей и оставшиеся его количества оказываются слишком большими. Необходимо было найти другие, более эффективные способы.

В 50-х годах металлурги начали в промышленном масштабе вакуумировать сталь. Ковш с жидким металлом помещают в камеру, из которой откачивают воздух. Металл начинает бурно кипеть и газы из него выделяются.

Однако представьте себе ковш с 300 т стали и прикиньте, сколько времени пройдет, пока он прокипит полностью, и насколько за это время охладится металл. Вам сразу станет ясно, что такой способ годит-

Главные конструкционные материалы нашего времени — чугун и сталь — сплавы на основе железа



ся лишь для небольших количеств стали. Поэтому были разработаны другие, более быстрые и эффективные способы вакуумирования. Сейчас они применяются во всех развитых странах, и это позволило улучшить качество стали. Но требования к ней все росли и росли.

В начале 60-х годов в Киеве, во Всесоюзном институте электросварки им. Е. О. Патона, был разработан способ электрошлакового переплава стали, который очень скоро начали применять во многих странах. Этот способ очень прост. В водоохлаждаемый металлический сосуд — кристаллизатор — помещают слиток металла, который надо очистить, и засыпают его шлаком особого состава. Затем слиток подключают к источнику тока. На конце слитка возникает электрическая дуга, и металл начинает оплавляться. Жидкая сталь реагирует со шлаком и очищается не только от окислов, но и от нитридов, фосфидов и сульфидов. В кристаллизаторе застывает новый, очищенный от вредных примесей слиток. В 1963 г. за разработку и внедрение метода электрошлакового переплава группа работников Всесоюзного института электросварки во главе с Б. И. Медоваром и Ю. В. Латашом была удостоена Ленинской премии.

По несколько иному пути пошли ученые-металлурги из Центрального научно-исследовательского института черной металлургии им. И. П. Бардина. В содружестве с работниками металлургических заводов они разработали еще более простой способ. Шлаки особого состава для очистки металла расплавляют и выливают в ковш, а затем в этот жидкий шлак выпускают металл из печи. Шлак перемешивается с металлом и поглощает примеси. Метод этот быстр, эффективен и не требует больших затрат электроэнергии. Его авторы С. Г. Воинов, А. И. Осипов, А. Г. Шалимов и другие в 1966 г. также были удостоены Ленинской премии.

Однако у читателя уже, наверное, возник вопрос: а к чему все эти сложности? Ведь мы уже говорили, что в обычной электрической печи можно создать любую атмосферу. Значит, можно просто откачать из печи воздух и вести плавку в вакууме. Но не спешите в патентное бюро! Этот способ уже давно был использован в небольших индукционных печах, а в конце 60-х и начале 70-х годов его начали применять и в довольно больших дуговых и индукционных электропечах. Сейчас способы вакуумного дуго-

вого и вакуумного индукционного переплава получили довольно широкое распространение в промышленно развитых странах.

Здесь мы описали только основные способы очистки стали от вредных примесей. Существуют десятки их разновидностей. Они помогают металлургам удалить пресловутую ложку дегтя из бочки меда и получить высококачественный металл.

Без домен?

Выше уже говорилось, что черная металлургия с точки зрения химика — занятие, мягко говоря, нелогичное. Сначала железо насыщают углеродом и другими элементами, а потом тратят много труда и энергии для выжигания этих элементов. Не проще ли сразу восстановить железо из руды. Ведь именно так и поступали древние металлурги, которые получали размягченное горячее губчатое железо в сыродутных горнах.

В последние годы эта точка зрения уже вышла из стадии риторических вопросов и опирается на совершенно реальные и даже осуществленные проекты. Получением железа непосредственно из руды, минуя доменный процесс, занимались еще в прошлом веке. Тогда этот процесс и получил название прямого восстановления. Однако до последнего времени он не нашел большого распространения. Во-первых, все предложенные способы прямого восстановления были малопроизводительными, а во-вторых, полученный продукт — губчатое железо — был низкокачественным и загрязненным примесями. И все же энтузиасты продолжали работать в этом направлении.

Положение коренным образом изменилось с тех пор, когда в промышленности начали широко использовать природный газ. Он оказался идеальным средством восстановления железной руды. Основной компонент природного газа — метан CH_4 разлагают окислением в присутствии катализатора в специальных аппаратах — реформерах по реакции

$$2CH_4+O_2 \longrightarrow 2CO+2H_2.$$

Получается смесь восстановительных газов — окиси углерода и водорода. Эта смесь поступает в реактор, в который подается и железная руда. Оговоримся сразу —

формы и конструкции реакторов очень разнообразны. Иногда реактором служит вращающаяся трубчатая печь типа цементной, иногда — шахтная печь, иногда — закрытая реторта. Этим и объясняется разнообразие названий способов прямого восстановления: Мидрекс, Пурофер, Охалата-и-Ламина, СЛ-РН и т. д. Число способов уже перевалило за два десятка. Но суть их обычно одна и та же. Богатое железорудное сырье восстанавливается смесью окиси углерода и водорода.

Но что же делать с полученной продукцией? Из губчатого железа не только хорошего топора — хорошего гвоздя отковать нельзя. Как бы ни была богата исходная руда, чистого железа из нее все равно не получится. По законам химической термодинамики даже восстановить все содержащееся в руде железо не удастся; часть его все равно останется в продукте в виде окислов. И здесь на помощь нам приходит испытанный друг — электропечь. Губчатое железо оказывается почти идеальным сырьем для электрометаллургии. Оно содержит мало вредных примесей и хорошо плавится.

Итак, опять двухступенчатый процесс! Но это уже другой способ. Выгода схемы прямое восстановление — электропечь состоит в ее дешевизне. Установки прямого восстановления значительно дешевле и потребляют меньше энергии, чем доменные печи.

Такая бездоменная технология сталеплавильного производства была заложена в проект Оскольского электрометаллургического комбината.

В нашей стране вблизи Старого Оскола сооружается большой металлургический комбинат, который будет работать именно по такой схеме. Его первая очередь уже введена в эксплуатацию.

Заметим, что прямой переплав — не единственный способ применения губчатого железа в черной металлургии. Его можно также использовать вместо металлолома в мартеновских печах, конвертерах и электросталеплавильных печах.

Способ переплава губчатого железа в электропечах бурно распространяется и за рубежом, особенно в странах, располагающих большими запасами нефти и природного газа, т. е. в странах Латинской Америки и Ближнего Востока. Однако, уже исходя из этих соображений (наличия природного газа), пока нет еще оснований считать, что

новый способ когда-нибудь полностью вытеснит традиционный двухступенчатый способ доменная печь — сталеплавильный агрегат.

Будущее железа

Железный век продолжается. Примерно 90% всех используемых человечеством металлов и сплавов — это сплавы на основе железа. Железа выплавляется в мире примерно в 50 раз больше, чем алюминия, не говоря уже о прочих металлах. Пластмассы? Но они в наше время чаще всего выполняют в различных конструкциях самостоятельную роль, а если уж их в соответствии с традицией пытаются ввести в ранг «незаменимых заменителей», то чаще они заменяют цветные металлы, а не черные. На замену стали идут лишь несколько процентов потребляемых нами пластиков.

Сплавы на основе железа универсальны, технологичны, доступны и в массе — дешевы. Сырьевая база этого металла тоже не вызывает опасений: уже разведанных запасов железных руд хватило бы по меньшей мере на два века вперед. Железу еще долго быть фундаментом цивилизации.

КАК ПИСАЛ ПЛИНИЙ СТАРШИЙ. «Железные рудокопи доставляют человеку превосходнейшее и зловреднейшее орудие. Ибо сим орудием прорезываем мы землю, обрабатываем плодовитые сады и, обрезая дикие лозы с виноградом, понуждаем их каждый год юнеть. Сим орудием выстраиваем домы, разбиваем камни и употребляем железо на все подобные надобности. Но тем же железом производим брани, битвы и грабежи и употребляем оное не только вблизи, но мещем окрыленное вдаль то из бойниц, то из мощных рук, то в виде оперенных стрел. Самое порочнейшее, по мнению моему, ухищрение ума человеческого. Ибо, чтобы смерть скорее постигла человека, соделали ее крылатою и железу придали перья. Того ради да будет вина приписана человеку, а не природе».

ДРАГОЦЕННЫЙ МЕТАЛЛ. В «Географии» древнегреческого писателя Страбона упоминается о том, что африканские народы за один фунт железа отдавали десять фунтов золота.

Извлеченное из древнескандинавских гробниц оружие также свидетельствует о драгоценности железа в прошлом — из него сделаны только острия мечей, а все остальные части — из бронзы.

ОРУЖИЕ ИЗ МЕТЕОРИТОВ. С давних времен люди пытались использовать метеоритное железо, хотя сделать это было не просто.

Бухарский эмир приказал своим лучшим оружейникам отковать ему меч из куска «небесного железа». Но сколько они ни старались, ничего не получалось. Оружейников казнили. Они погибли из-за того, что нагретый металл не поддавался ковке. Это характерно для никелистого метеоритного железа: оно куется только холодным, а при нагревании становится хрупким.

Несмотря на это, у властителя индийского княжества Джехангира в XVII в. были две сабли, кинжал и наконечник пики из метеоритного железа. Есть сведения, что из этого же материала были изготовлены шпаги Александра I и Боливара — героя Южной Америки.

САМОРОДНЫЙ ЧУГУН. Металлическое железо встречается не только в метеоритах. Еще в 1789 г. в «Словаре коммерческом» Василия Левшина о самородном железе писалось: «Так называется железо, совсем приготовленное природой в недрах земных и совсем очищенное от веществ посторонних настолько, что можно из него ковать без переплавки всякие вещи».

Крупное скопление самородного железа было найдено на южном берегу острова Диско у берегов Гренландии. Оно залегало здесь в извергнутом через пласты каменного угля базальте в виде блесток, зерен и иногда мощных глыб.

В отличие от метеоритного железа, всегда содержащего сравнительно много никеля, самородное железо содержит не более 2% никеля, иногда до 0,3% кобальта, около 0,4% меди и до 0,1% платины. Обычно оно исключительно бедно углеродом. Однако возможно образование и самородного чугуна, например в результате контакта раскаленного углерода с железной рудой. В 1905 г. геолог А. А. Иностранцев обнаружил в районе острова Русского на Дальнем Востоке небольшие пластообразные скопления самородного чугуна, находящегося на глубине 30—40 м под скальными породами морского берега. В извлеченных образцах металла содержалось около 3,2% углерода.

УБИТ ИЗ-ЗА ЖЕЛЕЗА. В 1735 г. вогул Степан Чумпин нашел у горы Благодать большой кусок магнитного железняка и показал его горному технику И. Ярцеву. После осмотра месторождения Ярцев помчался с докладом в Екатеринбург. Эта поездка была самым настоящим бегством — по следу Ярцева скакали вооруженные стражники некоронованного короля Урала Демидова, который не допускал и мысли, что новые богатства минуют его.

Ярцеву удалось уйти от погони. Первооткрыватели рудника получили вознаграждение от Горной канцелярии, но вскоре Степан Чумпин был убит. Убийца остался непойманным.

КРИСТАЛЛ ЧЕРНОВА. Знаменитый русский металлург Д. К. Чернов (1839—1921) собрал коллекцию кристаллов железа. Некоторые кристаллы, найденные им в стальных слитках, достигали длины 5 мм, большинство же не более 3 мм.

Главной ценностью коллекции был уникальный «кристалл Д. К. Чернова», описанный во многих учебниках по металловедению. Его нашел в груде стального лома шихтового двора подполковник морской артиллерии А. Г. Берсенев, служивший приемщиком на металлургическом заводе. Как удалось выяснить, кристалл вырос в 100-тонном слитке стали. Берсенев подарил его своему учителю Чернову.

Чернов тщательно исследовал кристалл. Вес его оказался 3 кг 450 г, длина 39 см, химический состав: 0,78% углерода, 0,255% кремния, 1,055% марганца, 97,863% железа.

СТАЛЬНОЕ ВИНО. В старинных журналах можно найти рецепты различных «железных» лекарств. Так, в «Экономическом журнале» за 1783 г. сообщалось: «В некоторых случаях и болезнях и самое железо составляет весьма хорошее лекарство, и принимаются с пользой наимельчайшие оного опилки либо просто, либо обсахаренные». Там же перечисляются другие лекарства того времени: обсахаренное железо, железный снег, железная вода, стальное вино («виноградное кислое вино, как, например, рейнвейн, настоять с железными опилками и получится железное или стальное вино и вкупе весьма хорошее лекарство»).

МАГНИТНЫЕ ЛЕКАРСТВА. В 1835 г. «Журнал мануфактур и торговли», сообщая о товарах, присланных из Вены в Петербург, упоминает металлические намагниченные бруски как средство от зубной и головной боли. Бруски рекомендовалось носить на шее. «Этот способ лечения ныне в моде, — сообщалось в журнале,— и по отзывам врачей, заслуживающим вероятия, помогает весьма многим».

В древности и в средние века магнит употребляли не только как наружное, но и как внутреннее. Гален считал магнит слабительным, Авиценна лечил им ипохондриков, Парацельс приготовлял «магнитную манну», Агрикола — магнитную соль, магнитное масло и даже магнитную эссенцию.

ХИМИЯ ЖЕЛЕЗА. Вероятно, вы обратили внимание, что и статья, и заметки об элементе № 26 посвящены главным образом железу-

металлу. Это и не удивительно: именно этим прежде всего железо интересно для нас. Но, отдавая должное главному металлу современной техники, нельзя забывать, что:

элемент № 26 обладает значительной химической активностью, он образует множество соединений, проявляя обычно валентности 2+ и 3+;

существуют соли железной кислоты H_2FeO_4, но в свободном состоянии эта кислота не получена, так же как и ее ангидрид — FeO_3;

природное железо состоит из четырех стабильных изотопов с массовыми числами 54, 56, 57 и 58;

железо — жизненно важный элемент; в крови человека 14,5% ее веса приходится на долю гемоглобина — красного пигмента эритроцитов, в центре молекулы которого находится атом железа.

АЛЬФА, БЕТА, ГАММА, ДЕЛЬТА. Железо — полиморфный металл, оно кристаллизуется по-разному в зависимости от температуры. При обычных условиях железо существует в виде кристаллов с объемноцентрированной решеткой. Это привычное нам альфа-железо. При медленном его нагревании наблюдаются странные, на первый взгляд, температурные остановки: тепло продолжает поступать в металл, а температура его не повышается. Первая такая остановка для чистого железа будет при 769, вторая — при 910, третья — при 1401° С. Закон сохранения энергии при этом, конечно, не нарушается. «Исчезнувшее» тепло тратится на перестройки кристаллической решетки. Они сказываются на многих свойствах металла. При 769° С, когда альфа-железо превращается в бета-железо, оно утрачивает свои магнитные свойства. При 910° С происходит обычная перекристаллизация: объемноцентрированная решетка перестраивается в гранецентрированную (это гамма-железо). При 1401° С — последняя перестройка: решетка вновь становится объемноцентрированной, но уже с бóльшими, чем у альфа-железа, размерами элементарных кристаллов. Эта разновидность называется дельта-железом. При охлаждении расплавленного железа те же перестройки происходят в обратном порядке.

КОБАЛЬТ



Несколько сот лет назад немецкая провинция Саксония была крупным по тогдашним временам центром добычи серебра, меди и других цветных металлов. В тамошних рудниках случалось находить руду, которая по всем внешним признакам казалась серебряной, но при плавке получить из нее драгоценный металл не удавалось. Хуже того, при обжиге такой руды выделялся ядовитый газ, отравлявший рабочих. Саксонцы объясняли эти неприятности вмешательством нечистой силы, коварного подземного гнома кобольда. От него же исходили и другие опасности, подкарауливающие рудокопов в подземельях. В те времена в Германии даже читали в церквах молитвы о спасении горняков от злого духа кобольда... И со временем, когда саксонцы научились отличать «нечистую» руду от серебряной, они ее назвали «ко́больд».

В 1735 г. шведский химик Георг Брандт выделил из этой «нечистой» руды серый со слабым розоватым оттенком неизвестный металл. Имя «кобольд», или «кобальт», сохранилось и за ним.

От венецианского стекла до светофоров

В диссертации Брандта, посвященной новому металлу, говорилось, в частности, о том, что из металла можно изготавливать сафру — краску, придающую стеклу глубокий и очень красивый синий цвет. Но еще в Древнем Египте было известно синее стекло, сделанное по тщательно скрываемым рецептам.

В средние века ни одно из государств Европы не могло соперничать в производстве стекла с Венецианской республикой. Чтобы оградить секреты варки цветных стекол от чужого любопытства, правительство Венеции в XIII в. специальным указом перевело все стекольные фабрики на уединенный остров Мурано. О том, какими способами охранялись там секреты производства, можно составить себе некоторое представление по такой истории. Однажды с

острова бежал подмастерье по имени Джиорджио Белерино, а вскоре в одном из немецких городков сгорела стекольная мастерская. Ее владелец — его звали Белерино — был заколот кинжалом...

И все-таки, несмотря на столь жестокие меры, секреты варки цветного стекла стали известны в других государствах. В 1520 г. Вейденхаммер в Германии нашел способ приготовления краски для синего стекла и по дорогой цене стал продавать ее... венецианскому правительству! Еще через 20 лет богемский стекольный мастер Шюрер тоже стал делать синюю краску из какой-то руды, известной ему одному. С его помощью такую краску стали изготовлять и в Голландии. Современники писали, что стекло окрашивается «цаффером», но что собой представлял этот продукт — никто не знал. Только через столетие (в 1679 г.) известный химик Иоганн Кункель подробно описал процесс получения краски, но оставалось неизвестным, из какой именно руды ее делают, где эту руду искать и какая ее составная часть обладает красящим свойством.

Только после исследования Брандта было выяснено, что сафр, или цаффер,— продукт прокаливания руды, богатой кобальтом, содержит окислы кобальта и множество окислов других металлов. Сплавленный затем с песком и поташом цаффер образовывал смальту, которая и представляла собой краску для стекла. Кобальта в смальте содержалось немного — всего 2—7%. Но красящая способность окиси кобальта оказалась большой: уже 0,0001% ее в шихте придает стеклу голубоватый оттенок.

Таким представляли кобольда. Рисунок XVII в.



Стеклоделы средних веков пользовались свойствами кобальта бессознательно, отыскав их чисто опытным путем. Разумеется, это не может даже в самой малой степени умалить в наших глазах замечательное искусство этих тружеников.

Помимо смальты, существуют и другие кобальтовые красители: синяя алюминиево-кобальтовая краска — тенарова синь; зеленая — комбинация окислов кобальта, хрома, алюминия, магния и других элементов. Краски эти красивы и достаточно стойки при высокой температуре, но не всегда имеют хорошую кроющую способность. Значение их гораздо меньше, чем смальты. Заслуживает внимания другое: изменчивость окраски соединений кобальта.

Чудеса превращения красок известны еще с XVI столетия. Профессор Базельского университета химик и врач Парацельс показывал написанную им самим картину. Она изображала зимний пейзаж — деревья и пригорки, покрытые снегом. Дав зрителям насмотреться, профессор слегка подогревал картину, и прямо на глазах у всех зимний ландшафт сменялся летним: деревья одевались листвой, на пригорках зеленела трава. Это производило впечатление чуда.

Для современного химика история с картиной Парацельса выглядит довольно просто. Такой эффект могли дать, в частности, кобальтовые краски. Хлористый кобальт, к которому добавлено соответствующее количество хлористого никеля, почти бесцветен. Но при нагревании эти соли теряют кристаллизационную воду, и цвет их меняется.

В 1737 г. один французский химик открыл свойство кобальтовых солей окрашиваться под действием тепла и использовал их в качестве симпатических чернил. Написанное ими на бумаге становится видимым только после того, как бумагу нагреют. Сейчас эта особенность солей кобальта имеет практическое значение в лабораторной технике: раствором кобальтовых солей метят фарфоровые тигли. После прогрева такая метка четко выступает на белой поверхности фарфора.

Окраска стекол соединениями кобальта имеет немаловажное значение и в наше время, хотя существуют более дешевые красители.

Для технических целей часто нужны стекла, поглощающие и пропускающие лучи определенного цвета. Такие стекла необходимы в фотографии, сигнализации, колориметрическом анализе и других случаях. Смальтой в наше время не пользуются, а употребляют непосредственно окись кобальта, которую вводят в состав шихты, загружаемой в стекловаренную печь.

Стекла, применяемые для сигнальных огней, должны давать резкий, отчетливый свет. Нужно исключить возможность ошибочного восприятия сигнала даже в условиях плохой видимости, даже при больших скоростях транспорта и несовершенстве человеческого зрения. А для этого необходимо, чтобы стекла световых сигнальных устройств пропускали только свет волны точно определенной длины.

У стекол, окрашенных окисью кобальта, нет соперников по прозрачности, а добавка в такое стекло ничтожных количеств окиси меди придает ему способность задерживать некоторые лучи красной и фиолетовой части спектра. Для фотохимических исследований бывают нужны стекла, совершенно не пропускающие желтых и оранжевых лучей. Этому условию отвечают кобальто-рубиновые стекла: на окрашенное кобальтом синее стекло накладывается нагретое стекло, окрашенное в красный цвет соединениями меди,— так называемый медный рубин. Хорошо известно применение окиси кобальта для придания красивого, очень устойчивого темно-синего цвета фарфоровым и эмалированным изделиям.

Кобальт — легирующий металл

В 1912 г. о кобальте писали: «До настоящего времени металлический кобальт с точки зрения потребления не представляет интереса. Были попытки ввести кобальт в железо и приготовить специальные стали, но последние не нашли еще никакого применения». Действительно, в начале нашего века первые попытки использовать кобальт в металлургии были неудачными. Было известно, что хром, вольфрам, ванадий придают стали высокую твердость и износоустойчивость при повышенных температурах. Сначала создалось впечатление, что кобальт для этой цели не годится — сталь плохо закаливалась, точнее, закалка проникала в изделие на очень небольшую глубину. Вольфрам, хром и ванадий, соединяясь с растворенным в стали углеродом, образуют твердые карбиды, кобальт же, как оказалось, способствует выделению углерода в виде графита. Сталь при этом обогащается несвязанным углеродом и становится хрупкой. В дальнейшем это осложнение было устранено: добавка в кобальтовую сталь небольшого количества хрома предотвращает графитизацию; такая сталь хорошо закаляется.

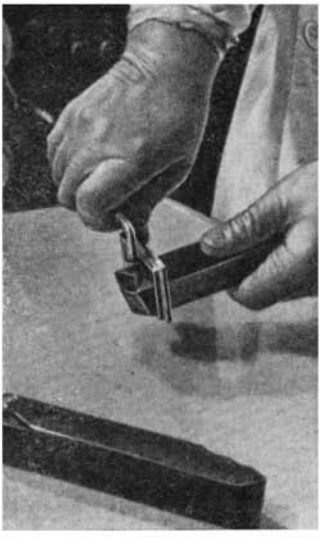
Теперь кобальт, как и вольфрам, незаменим в металлообработке — он служит важнейшей составной частью инструментальных быстрорежущих сталей. Вот, например, результат сравнительных испытаний трех резцов. В стали, из которой они были изготовлены, углерод, хром, ванадий, вольфрам и молибден содержались в одинаковых количествах, различие было лишь в содержании кобальта. В первой, ванадиевой, стали кобальта совсем не было, во второй, кобальтовой, его было 6%, а в третьей, суперкобальтовой,— 18%. Во всех трех опытах резцом точили стальной цилиндр. Толщина снимаемой стружки была одинаковой — 20 мм, скорость резания тоже — 14 м/мин.

Что же показал эксперимент? Ванадиевый резец затупился, пройдя 7 м, кобальтовый — 10 м, а резец из суперкобальтовой стали прошел 1000 м и остался в хорошем состоянии! Таким образом, для резкого повышения износоустойчивости и режущих свойств стали кобальт должен входить в ее состав в значительных количествах.

В 1907 г. в промышленности появились твердые сплавы, не содержащие железа,— стеллиты (от латинского слова stella — звезда). Один из лучших стеллитов содержал больше 50% кобальта. И в твердых сплавах, которые в наше время стали важнейшим материалом для металлорежущих инструментов, кобальт играет не последнюю роль. Карбид вольфрама или титана — основной компонент твердого сплава — спекается в смеси с порошком металлического кобальта. Кобальт соединяет зерна карбидов и придает всему сплаву большую вязкость, уменьшает его чувствительность к толчкам и ударам.

Твердые сплавы могут служить не только для изготовления режущих инструментов. Иногда приходится

Кобальт — важнейший компонент быстрорежущих инструментальных сталей



наваривать твердый сплав на поверхность деталей, подвергающихся сильному износу при работе машины. Такой сплав на кобальтовой основе может повысить срок службы стальной детали в 4—8 раз.

Магнитные свойства

Способность сохранять магнитные свойства после однократного намагничивания свойственна лишь немногим металлам, в том числе и кобальту. К сталям и сплавам, из которых изготовляют магниты, предъявляют очень важное техническое требование: они должны обладать большой коэрцитивной силой, иначе — сопротивлением размагничиванию. Магниты должны быть устойчивы и по отношению к температурным воздействиям, к вибрации (что особенно важно в моторах), легко поддаваться механической обработке.

Под действием тепла намагниченный металл теряет ферромагнитные свойства. Температура, при которой это происходит (точка Кюри), разная: для железа — это 769° С, для никеля — всего 358° С, а для кобальта достигает 1121° С. Еще в 1917 г. в Японии был запатентован состав стали с улучшенными магнитными свойствами. Главным компонентом новой стали, получившей название японской, был кобальт в очень большом количестве — до 60%. Вольфрам, молибден или хром придают магнитной стали высокую твердость, а кобальт повышает ее коэрцитивную силу в 3,5 раза. Магниты из такой стали получаются в 3—4 раза короче и компактнее. И еще одно важное свойство: если вольфрамовая сталь теряет под действием вибраций свои магнитные свойства почти на треть, то кобальтовые — всего на 2—3,5%.

В современной технике, особенно в автоматике, магнитные устройства применяются буквально на каждом шагу. Лучшие магнитные материалы — это кобальтовые стали и сплавы. Кстати, свойство кобальта не размагничиваться под действием вибраций и высоких температур имеет немаловажное значение и для ракетной и космической техники.

Современные требования к постоянным магнитам чрезвычайно разнообразны. И одно из главных — это минимальный вес при максимальной «силе». В последние десятилетия были изобретены такие магниты. Это сплавы,

названные «магнико» и «альнико» — по начальным буквам названий металлов, из которых они состоят: первый из магния, никеля и кобальта, второй — из алюминия, никеля и кобальта. В таких магнитах совсем нет железа — металла, само название которого мы привыкли со школьной скамьи считать неотделимым от ферромагнетизма. Свойства этих сплавов кажутся необычайными: магнит весом 100—200 г удерживает груз в 20—30 кг! Очень сильные постоянные магниты получаются также из интерметаллических соединений кобальта с некоторыми редкоземельными элементами (например, $SmCo_5$ и др.).

Кобальт и живая природа

Прежде чем рассказывать о том, почему кобальтом интересуются не только инженеры, но и агрономы и медики, несколько слов об одной не совсем обычной службе элемента № 27. Еще во время первой мировой войны, когда милитаристы делали первые попытки применения отравляющих веществ, возникла необходимость найти вещества, поглощающие угарный газ. Это было нужно еще и потому, что сплошь и рядом происходили случаи отравления орудийной прислуги угарным газом, выделяемым при стрельбе.

В конце концов была составлена масса из окислов марганца, меди, серебра, кобальта, названная гопкалитом, защищающая от угарного газа, который в ее присутствии окисляется уже при комнатной температуре и превращается в нетоксичную углекислоту. Гопкалит — это катализатор; он только способствует реакции окисления $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$, не входя в состав конечных продуктов.

А теперь — о кобальте в живой природе.

В некоторых районах разных стран, в том числе и нашей, печальной известностью пользовалось заболевание скота, иногда называемое сухоткой. Животные теряли аппетит и худели, их шерсть переставала блестеть, слизистые оболочки становились бледными. Резко падало количество красных кровяных телец (эритроцитов) в крови, резко снижалось содержание гемоглобина. Возбудителя болезни найти не могли, однако ее распространенность создавала полное впечатление эпизоотии. В Австрии и Швеции неизвестную болезнь называли болотной, кустарниковой, прибрежной. Если в район, пораженный бо-

лезнью, завозили здоровых животных, то через год-два они тоже заболевали. Но в то же время скот, вывезенный из района «эпидемий», не заражал общающихся с ним животных и сам вскоре выздоравливал. Так было и в Новой Зеландии, и в Австралии, и в Англии, и в других странах. Это обстоятельство заставило искать причину болезни в корме. И когда после кропотливых исследований она была, наконец, установлена, болезнь получила название, точно определяющее эту причину,— акобальтоз...

Сталкивались с акобальтозом, с отсутствием (или недостатком) кобальта в организме, и наши ученые.

Однажды в Академию наук Латвийской ССР пришло письмо, где сообщалось, что в районе одного из болот неподалеку от Риги скот поражен сухоткой, но у лесника, живущего там же, все коровы упитанны и дают много молока. К леснику отправился профессор Я. М. Берзинь. Оказалось, что раньше коровы лесника тоже болели, но потом он стал добавлять им в корм мелассу (кормовую патоку — отход сахарного завода), и животные выздоровели. Исследование показало, что в килограмме патоки содержится 1,5 мг кобальта. Это гораздо больше, чем в растениях, растущих на болотистых почвах. Серия опытов на больных сухоткой баранах рассеяла все сомнения: отсутствие микроколичеств кобальта в пище — вот причина страшной болезни. В настоящее время на заводах Ленинграда и Риги для добавок в корм скоту изготовляют специальные таблетки, предохраняющие от заболевания сухоткой в тех районах, где количество микроэлемента кобальта в почвах недостаточно для полноценного питания животных.

Работает кобальтовая пушка



Известно, что человеческому организму необходимо железо: оно входит в состав гемоглобина крови, с помощью которого организм

усваивает кислород при дыхании. Известно также, что зеленым растениям нужен магний, так как он входит в состав хлорофилла. А кобальт — какую роль играет он в организме?

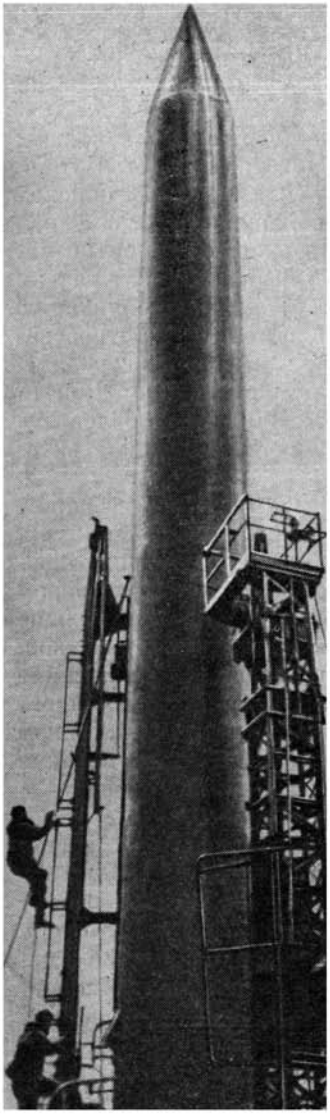
Есть и такая болезнь — злокачественное малокровие. Резко уменьшается число эритроцитов, снижается гемоглобин... Развитие болезни ведет к смерти. В поисках средства от этого недуга врачи обнаружили, что сырая печень, употребляемая в пищу, задерживает развитие малокровия. После многолетних исследований из печени удалось выделить вещество, способствующее появлению красных кровяных шариков. Еще восемь лет потребовалось для того, чтобы выяснить его химическое строение. За эту работу английской исследовательнице Дороти Кроуфут-Ходжкин присуждена в 1964 г. Нобелевская премия по химии. Вещество это получило название витамина B_{12}. Оно содержит 4% кобальта.

Компенсировать недостаток кобальта в организме можно с помощью некоторых пищевых продуктов, например, ягод винограда. Уже немало лет во многих наших южных республиках виноградники опрыскивают раствором сернокислого кобальта. С таких участков собирают больше ягод, и они слаще, чем с «бескобальтовых» участков.

Еще одна служба кобальта в медицине — это лечение злокачественных опухолей радиоактивным излучением. Сейчас во всем мире для облучения пораженных раком тканей применяют (в тех случаях, когда такое лечение вообще возможно) радиоактивный изотоп кобальта — ^{60}Co, дающий наиболее однородное излучение.

В аппарате для облучения глубокозалегающих злокачественных опухолей, «кобальтовой пушке» ГУТ-400 (гамма-установка терапевтическая), количество кобальта-60 соответствует по своей активности 400 г радия. Это очень большая величина, такого количества радия нет ни в одной лаборатории. Но именно высокая активность позволяет предпринимать попытки лечения опухолей, расположенных в глубине организма больного.

Радиоактивный кобальт используется не только в лечебных целях. Установки, подобные медицинской «пушке», применяют в промышленности для контроля уровня растворов в аппаратах, работающих при высоких температурах и давлениях, и во многих других случаях.



Сталь, легированную кобальтом, применяют и в ракетной технике

Кобальт в космосе

Рассказывая о том или ином металле, нельзя не упомянуть о том, какое он имеет отношение к сверхскоростным, высотным и космическим полетам. В этих отраслях техники к применяемым материалам предъявляют высочайшие требования. Приходится считаться не только с прочностью, весом и другими «обыденными» величинами. Нужно учитывать условия: разреженность атмосферы и космический вакуум, а с другой стороны, сильный аэродинамический разогрев, возможность резких температурных перепадов, тепловых ударов.

Казалось бы, «сверхскоростные» конструкции нужно делать из наиболее тугоплавких материалов, таких, как вольфрам, молибден, тантал. Эти металлы, конечно, играют видную роль, но не следует забывать, что и у них есть недостатки, ограничивающие возможности применения. При высоких температурах они сравнительно легко окисляются. Обработка их затруднительна. Наконец, они дороги. Поэтому их применяют, когда другими материалами нельзя обойтись, а во многих узлах вместо них работают сплавы на никелевой или кобальтовой основе.

Самое широкое применение в авиационной и космической технике получили сплавы на основе никеля. Когда одного известного металловеда спросили, как он создает высокотемпературные сплавы, он ответил: «Я просто заменяю в сталях железо на никель».

В тех же целях применяют сплавы на основе кобальта. Бо́льшая распространенность никелевых сплавов объясняется в основном их большей изученностью и меньшей стоимостью. Эксплуатационные же свойства сплавов на основе никеля и кобальта практически идентичны. Но «механизмы прочности» разные. Высокая прочность никелевых сплавов с титаном и алюминием объясняется образованием фазы-упрочнителя состава $Ni_3Al(Ti)$; чем больше в сплаве титана и алюминия, тем выше его механические свойства. Но при высоких температурах эксплуатации частицы фазы-упрочнителя переходят в раствор, и тогда сплав довольно быстро разупрочняется.

Кобальтовые же сплавы своей жаропрочностью обязаны образованию тугоплавких карбидов. Эти карбиды не растворяются в твердом растворе. Они обладают и малой диффузионной подвижностью. Правда, преимущества таких сплавов перед никелевыми проявляются лишь при температурах от 1038° С и выше. Последнее не должно смущать: известно, что чем выше температура, развивающаяся в двигателе, тем больше его эффективность. Кобальтовые сплавы хороши именно для наиболее эффективных высокотемпературных двигателей.

В конструкциях авиационных турбин применяют кобальтовые сплавы, которые содержат от 20 до 27% хрома. Этим достигается высокая «окалиностойкость» материала, позволяющая обходиться без защитных покрытий. Хром, кстати, единственный элемент, увеличивающий стойкость кобальта против окисления и одновременно его прочность при высокой температуре.

В лабораторных условиях сопоставляли свойства никелевых и кобальтовых сплавов под действием переменных температурных нагрузок (теплового удара). Испытания показали, что кобальтовые сплавы более «ударостойки». Не удивительно поэтому, что специалисты по космической технике все больше внимания уделяют сплавам элемента № 27. Это, если можно так выразиться, интерес с перспективой. Попробуем объяснить, что это значит, хотя бы на одном примере.

Все привычнее становятся полеты человека в космос. Но пока на экранах своих телевизоров мы видим лишь ракеты, получающие энергию в результате реакции окисления тех или иных топлив. Вряд ли этот вид «энергоснабжения» можно считать единственным и на будущее. Поднимутся ракеты, тягу которых создадут иные силы. В процессе разработки находятся электротермические, плазменные, ионные ракеты...

Важной составной частью двигательной установки любой из таких систем станет, по-видимому, электрогенератор. Электрогенератор большой мощности. Но, как мы знаем, мощные генераторы и весят много, и размеры имеют солидные. Как такую махину поместить на «транспортабельной установке»? Или — что практически более приемлемо — как сделать достаточно мощный и в то же время достаточно легкий генератор? Нужны оптимальные конструкции и оптимальные материалы для них.

В разрабатываемых проектах предусмотрен, в частности, атомный реактор с утилизацией тепла в паровой турбине. Крутить эту турбину будет не водяной пар, а ртутный (или пары щелочных металлов). В трубчатом бойлере тепло ядерной реакции испарит ртуть; ртутный пар, пройдя турбину и сделав свое дело, пойдет в конденсатор, где снова станет жидкостью, а затем опять, совершая круговорот, отправится в бойлер.

Такие аппараты должны работать без остановок, без осмотра и какого-либо ремонта не менее 10 тыс. часов, т. е. больше года. Судя по публикациям, бойлеры экспериментальных американских генераторов SNAP-2 и SNAP-8 сделаны из кобальтовых сплавов. Эти сплавы применили потому, что они жаропрочны, не подвержены амальгамации (не реагируют с ртутью), коррозионно-устойчивы.

Дело есть и на Земле...

Мы рассказали далеко не о всех областях применения кобальта. Совершенно не упомянули, например, о том, что электролитические кобальтовые покрытия во многих отношениях превосходят никелевые. Получить кобальтовое покрытие нужной толщины (причем равномерной толщины!) можно не за час, как никелевое, а всего за 4 минуты. Кобальтовые покрытия более тверды, поэтому

защитный слой кобальта можно сделать тоньше, чем соответствующий слой никеля.

Русским ученым Федотьевым был в свое время исследован кобальтовый сплав (до 75% кобальта), предназначенный для замены платиновых электродов гальванических ванн. Оказалось, что этот сплав не только не уступает драгоценному металлу, но и превосходит его по нерастворимости в крепких кислотах, а обходится несравненно дешевле.

Мы не замечаем, что кобальт окружает нас в нашей повседневной жизни, в быту, конкретнее — в эмалированных кастрюлях, причем не только синего цвета. Широко известный ныне процесс эмалирования жести рождался в муках. Эмаль накладывалась, но держалась плохо и отскакивала от основного металла при нагреве, толчке, а то и без всяких видимых причин. Лишь тогда, когда стали наносить эмаль в два слоя (грунт и эмаль), с содержанием в первом слое всего лишь 0,6% кобальта, покрытие стало удерживаться прочно. Объясняется же это тем, что в процессе нагрева окислы кобальта восстанавливаются железом до металла; этот кобальт при дальнейшем нагреве диффундирует в железо, образуя с ним твердый сплав. Мы сказали лишь о кастрюле, а сколько эмалированной посуды используется в медицине, фармацевтической, химической промышленности. И везде кобальт, всего лишь 0,6%.

Использование кобальта, его сплавов и соединений ширится с каждым днем. В последнее время, например, они стали нужны для изготовления ферритов, в производстве «печатных схем» в радиотехнической промышленности, при изготовлении квантовых генераторов и усилителей. Это металл с большим настоящим и большим будущим.

Немного статистики

Интересны цифры, которые дают некоторое представление о том, на что расходуется кобальт в промышленно развитых странах Запада.

Вот усредненные статистические данные (в %):

Магнитные сплавы	27
Жаропрочные материалы	21,5
Краски и лаки	13

Износоустойчивые и коррозионно-стойкие сплавы для химической и металлургической промышленности	8,5
Керамика и эмали	7
Сплавы с низким коэффициентом расширения для контрольно-измерительных приборов, сплавы с низким модулем упругости для пружин и т. п.	7
Стали с высоким пределом текучести (в самолето- и ракетостроении)	6,5
Порошок металлического кобальта для изготовления твердых сплавов	4
Катализаторы в химических производствах и микроэлементы в сельском хозяйстве (в животноводстве)	3
Быстрорежущие стали	2,5

Приведенные цифры относятся к началу 70-х годов, но вряд ли за последние годы здесь что-то существенно изменилось. Ультрановых областей применения элемент № 27 в эти годы не нашел. Известно, что в 1975 г. в США спрос на кобальт по сравнению с 1974 г. упал почти на четверть. Впрочем, экономический кризис отразился подобным образом на производстве и потреблении многих металлов.

В мире, по американским данным, в 1980 г. было получено около 30 тыс. т кобальта. Перед началом второй мировой войны производство кобальта едва превышало 3 тыс. т. Крупнейший поставщик кобальта на мировой рынок — республика Заир. Достаточно богаты кобальтом недра Канады, США, Франции, Замбии. В Советском Союзе кобальтовые руды есть на Урале, в Казахстане, в Восточной Сибири. Кобальтсодержащие медно-никелевые руды есть на Кольском полуострове и в районе Норильска.

Будущее, надо думать, откроет нам еще не одно ценное свойство элемента № 27.

К ВОПРОСУ ОБ ИМЕНИ. Относительно вредоносности существ, по имени которых получил свое название кобальт, имеется мнение, диаметрально противоположное приведенному в статье об элементе № 27. Ознакомьтесь со следующим документом:

...Кобольдам добрым мы родня;
Хирурги гор, свой труд ценя,
Сверлим мы их по мере сил,—
Пускаем кровь из рудных жил;
Металлы грудой копим мы,

И кличем ласково из тьмы,
Чтоб бодрость путнику вдохнуть:
«Счастливый путь! Счастливый путь!»

Эта вполне положительная служебная характеристика дана подземным гномам достаточно авторитетным знатоком немецкого средневековья — Иоганном Вольфгангом Гёте. Вы можете найти ее во второй части «Фауста».

В ГРОБНИЦЕ ТУТАНХАМОНА. Уже в глубокой древности люди умели изготовлять цветные стекла и смальты, в том числе и синие. Остатки посуды, мозаики, украшений из синего стекла археологи находят во многих центрах древних цивилизаций.

Однако в большинстве случаев — об этом непреложно свидетельствуют результаты химического анализа — эти стекла окрашены соединениями меди, а не кобальта. Например, в гробнице египетского фараона Тутанхамона было найдено множество предметов из синего стекла. Но только один из них оказался окрашенным кобальтом, все остальные — медью.

Удивляться тут, разумеется, нечему — медные минералы встречаются на нашей планете гораздо чаще кобальтовых.

УЧИТЕЛЬ И УЧЕНИК. Георг Брандт, открывший кобальт, начал заниматься химией чуть ли не с детства, помогая своему отцу — сначала аптекарю, а затем управляющему металлургическими предприятиями — ставить опыты.

Свои студенческие годы Брандт провел в голландском городе Лейдене. Здесь он изучал медицину и химию под руководством знаменитого химика, ботаника и врача Германа Бургаве.

Бургаве первым среди ученых применил в своих исследованиях лупу и термометр. Его лекции пользовались широчайшей популярностью — на них бывал даже русский царь Петр I. Немало сделал Бургаве для того, чтобы опровергнуть различные домыслы алхимиков. В этом он проявлял редкостное упорство. Например, желая доказать, что вопреки утверждениям алхимиков ртуть при длительном нагревании не превращается в твердое тело, Бургаве нагревал ртуть в замкнутом сосуде в течение... 15 лет.

Проучившись в Лейдене 3 года, Брандт направился в Реймс, где получил диплом доктора медицины, затем в Гарц для изучения горного дела и металлургии. Только после этого он вернулся в Швецию.

Важнейшие свои исследования Брандт провел в лаборатории Монетного двора. (Между прочим, и в России одна из первых химических лабораторий находилась при Монетном дворе.) Брандт

изучал мышьяк и его соединения, соду и поваренную соль; организовал производство шведской латуни на базе местного цинка. Но наибольшую славу Брандту принесло, конечно, открытие кобальта.

ИЗ ДНЕВНИКА ПЕРВООТКРЫВАТЕЛЯ. «Так же, как есть шесть видов металлов, есть — я доказал это достоверными экспериментами...— шесть видов полуметаллов... Я имел счастье быть первооткрывателем нового полуметалла, названного кобальт регулус, который ранее путали с висмутом...»

КОММЕНТАРИЙ К ДНЕВНИКУ. Весьма гармоничная схема Брандта — шесть металлов и шесть полуметаллов — просуществовала недолго. Через 10 лет после того, как он сделал процитированную выше запись в дневнике, его коллега по лаборатории Монетного двора Аксель Фредерик Кронстедт открыл следующий новый элемент — никель, нарушив тем самым приятную, но искусственную гармонию.

Упомянутые Брандтом шесть металлов — это золото, серебро, медь, железо, олово, свинец. А шесть «полуметаллов» — ртуть, висмут, цинк, сурьма, кобальт, мышьяк. Под полуметаллами ученый понимал вещества, по внешнему виду и весу подобные металлам, но в отличие от них не поддающиеся ковке.

«Кобальт регулус» — это королек кобальта, т. е. чистый металлический кобальт. Брандт употребил этот термин, чтобы отличить металлический кобальт от кобальта-минерала.

ЧТО ТАКОЕ УЧЕНЫЙ. Когда Георг Брандт умер, выдающийся шведский естествоиспытатель Карл Линней сказал: «Король может потерять свою армию,— но не пройдет и года, как он получит новую, нисколько не хуже. Король может потерять свой флот,— но не пройдет и двух лет, как будет снаряжен другой. Но другого Брандта королю не получить за все время пребывания на престоле».

Чтобы полностью оценить значение этих слов, надо вспомнить, что как раз на годы жизни Брандта приходится крушение военного могущества Швеции. Ему было 15 лет, когда произошла Полтавская битва.

ЭЛЕМЕНТ ИЛИ НЕ ЭЛЕМЕНТ? Не надо думать, что получение Брандтом металлического кобальта или, скажем, Кронстедтом металлического никеля сразу убедило всех в том, что открыты действительно элементные вещества. Об элементной природе кобальта химики спорили еще очень долго. Одни доказывали, что кобальт состоит из меди, железа и «особой земли», другие

уверяли, будто он не что иное, как соединение железа с мышьяком. Точный метод получения металлического кобальта из руд опубликовал в 1781 г. французский химик Маке. После этого уже никто не покушался на элементную природу кобальта.

ФОРЕЛИ ТОЖЕ НУЖЕН КОБАЛЬТ. Вероятно, не все знают, что рыбу, выращиваемую в прудах, например карпов, нужно кормить. иначе разведение ее будет просто невыгодным. Рационы «рыбьего питания» могут быть самыми различными, одни из них дают больший эффект, другие меньший. Но в любом случае добавление в корм микроэлементов, в частности кобальта, приводит к поразительным результатам.

В двух прудах рыбного хозяйства «Нива» Воронежской области карпам-двухлеткам стали давать хлористый кобальт — по 0,08 мг в сутки на килограмм живого веса рыбы. К концу откорма эти карпы весили в среднем 530 г, а контрольные, не получавшие кобальта, в тех же условиях — только 450 г. Еще полезнее оказался кобальт для карпов-трехлеток. В Синюхинском рыбопитомнике Краснодарского края разница в весе опытных и контрольных рыб составила 170 г; затраты корма на килограмм прироста были почти вдвое меньше. Очень полезен кобальт и форели, этой поистине царской рыбе. Получая его с витамином B_{12}, она лучше усваивает корм, быстрее растет, меньше болеет и хорошо переносит зимовку.

НИКЕЛЬ



Никель, впервые попавший в руки человека,— небесного происхождения: содержащее этот элемент прочное и стойкое к ржавлению метеоритное железо шло не только на талисманы, но и на оружие. А имя к элементу № 28 пришло скорее из преисподней, чем с неба.

Это было в середине XVII в., а может быть и раньше. Старый Ник, пасмешливый и любопытный гном, тогда еще проживавший в горах Саксонии, любил поддразнить горняков и нередко подсовывал им вместо полноценной медной руды похожий на нее минерал, из которого, однако, не удавалось выплавить ни меди, ни металла вообще. По имени этого гнома и был назван элемент, открытый молодым шведским металлургом Акселем Фредериком Кронстедтом в 1751 г. «Купферникель — руда, которая содержит наибольшее количество... описанного полуметалла,— писал Кронстедт,— поэтому я дал ему то же имя, или, для удобства, я назвал его никелем». (Напомним, что полуметаллами называли простые вещества, сходные и с металлами, и с неметаллами, например мышьяк).

Открытие долго оспаривалось: современники полагали, что никель — это не самостоятельный металл, а сплав уже известных металлов с мышьяком и серой. Кронстедт настаивал на индивидуальности никеля, ссылаясь в качестве «вещественных доказательств», в частности, на зеленую окраску его соединений и легкость взаимодействия этого «полуметалла» с серой. Кронстедту приходилось бороться не только с физико-химическими, но и с астрологическими доводами своих оппонентов. «Число металлов превосходит уже число планет, в солнечном круге находящихся,— писал Кронстедт,— поэтому ныне размножения числа металлов опасаться не надлежит».

Но Кронстедт умер в 1765 г., так и не дождавшись признания своего открытия. И даже через 10 лет после его смерти во Французской энциклопедии, высшем своде знаний эпохи, было напечатано: «Кажется, что еще должны быть проведены дальнейшие опыты, чтобы убедить нас, есть ли этот королек «никеля», о котором говорит г. Крон-



Аксель Фредерик Кронстедт (1722—1765) — шведский химик и металлург. В 1751 г. открыл «купфернике́ль» — руду, которая, по словам Кронстедта, «содержит небольшое количество... описанного полуметалла». Под «полуметаллом» подразумевался никель — очень важный в наше время металл

стедт, особый полуметалл или его скорее следует считать соединением железа, мышьяка, висмута, кобальта и даже меди с серой».

В том же 1775 г. соотечественник Кронстедта химик и металлург Т. Бергман опубликовал свои исследования, которые убедили многих в том, что никель действительно новый металл. Но окончательно споры улеглись лишь в начале XIX в., когда нескольким крупным химикам впервые удалось выделить чистый никель. Среди них был Ж. Л. Пруст, автор закона постоянства состава химических соединений; интересно, что важным аргументом в пользу индивидуальности никеля Пруст считал своеобразный сладковатый вкус раствора никелевого купороса, резко отличный от неприятного вкуса медного купороса. Другой французский химик, Л. Ж. Тенар, окончательно выяснил магнитные свойства никеля (на их своеобразие указывал еще Бергман).

Полувековые усилия исследователей были подытожены Иеремией Рихтером, который более известен в истории химии как один из основоположников стехиометрии. Чтобы получить чистый никель, Рихтер после обжига купфернике́ля NiAs на воздухе (для удаления большей части мышьяка), восстановления углем и растворения королька в кислоте проделал 32 перекристаллизации никелевого

купороса и затем из этих кристаллов восстановил чистый металл. Полученный этим «весьма многотрудным путем» никель был описан Рихтером в 1804 г. в статье «Об абсолютно чистом никеле, благородном металле, его получении и особых свойствах».

В историю элемента № 28 статья Рихтера вошла как пророческая: в ней были указаны почти все характерные особенности никеля, сделавшие его одним из главнейших металлов современной техники,— большая сопротивляемость коррозии, жаростойкость, высокая пластичность и ковкость, магнитные свойства. Эти особенности и определили пути, по которым никель был направлен человеком.

Металлический никель...

Первые применения никелю придумали ювелиры. Спокойный светлый блеск никеля (вспомним Маяковского: «Облил булыжники лунный никель») не меркнет на воздухе. К тому же никель сравнительно легко обрабатывается. Поэтому его стали применять для изготовления украшений, предметов утвари и звонкой монеты.

Но и это весьма незначительное поле деятельности элемент № 28 получил не сразу, потому что никель, который выплавляли металлурги, был совсем не похож на благородный металл, описанный Рихтером. Он был хрупок и практически непригоден для обработки.

Позже выяснилось, что ничтожной (по нормам столетней давности) примеси серы — лишь 0,03% — достаточно, чтобы вконец испортить механические свойства никеля; происходит это из-за того, что тончайшая пленка хрупкого сернистого никеля разъединяет зерна металла, нарушает его структуру. Примерно так же действует на свойства этого металла и кислород.

Проблему получения ковкого никеля решило одно открытие. Присадка магния в расплавленный металл перед разливкой освобождает никель от примесей: магний активно связывает, «принимает на себя» серу и кислород. Это открытие было сделано еще в 70-х годах прошлого века, и с тех пор спрос на никель стал расти.

Вскоре выяснилось, что элемент № 28 — не только декоративный металл (хотя никелированием как средством защиты других металлов от коррозии и для декоративных целей пользуются уже около ста лет). Никель ока-

зался и одним из самых перспективных материалов для изготовления химической аппаратуры, которая должна выдерживать разъедающее действие концентрированных рассолов, горячих щелочей, расплавленных солей, фтора, хлора, брома и других агрессивных сред. Химическую пассивность этот металл сохраняет и при нагреве; жаростойкость проложила никелю дорогу в реактивную технику.

Уникальную совокупность свойств увидели в никеле конструкторы электровакуумных приборов. Не случайно больше трех четвертей всего металла, расходуемого электровакуумной техникой, приходится на чистый никель; из него изготовляют проволочные держатели, вводы, сетки, аноды, экраны, керны для оксидных катодов и ряд других деталей.

Здесь наряду с коррозионной и тепловой стойкостью никеля, его пластичностью и прочностью очень ценится низкая упругость пара: при рабочей температуре около 750° С объем электронной лампы насыщается ничтожным количеством никеля — порядка 10^{-12} г, которое не нарушает глубокого вакуума.

Во многих отношениях замечательны магнитные свойства никеля.

В 1842 г. Дж. П. Джоуль описал увеличение длины стальных прутков при намагничивании. Через 35 лет физики добрались и до химических собратьев железа — кобальта и никеля. И тут оказалось, что кобальтовые прутки тоже удлиняются в магнитном поле, а у никеля этот замечательный эффект не обнаруживается. Еще через несколько лет (в 1882 г.) выяснилось, что никель не только не удлиняется, а, наоборот, даже укорачивается в магнитном поле. Явление было названо магнитострикцией. Сущность его состоит в том, что при наложении внешнего магнитного поля беспорядочно расположенные микромагнитики металла (домéны) выстраиваются в одном направлении, деформируя этим кристаллическую решетку. Эффект обратим: приложение механического напряжения к металлу меняет его магнитные характеристики.

Поэтому механические колебания в ферромагнитных материалах затухают гораздо быстрее, чем в неферромагнитных: энергия колебаний расходуется на изменение состояния намагниченности. Понимание природы этого «магнитомеханического затухания» позволило создать не боя-

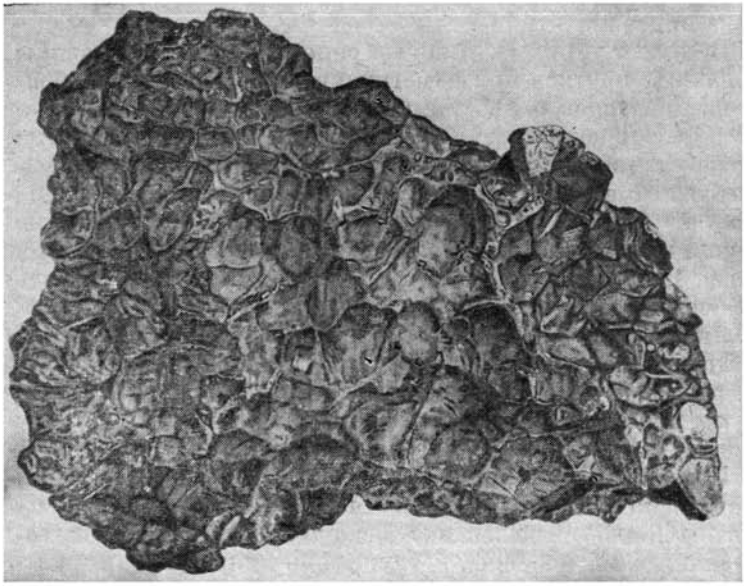
щиеся усталости сплавы для лопаток турбин и многих других деталей, подвергающихся вибрации.

Но, пожалуй, еще важнее другая область применения магнитомеханических явлений: стерженек из никеля в переменном магнитном поле достаточной частоты становится источником ультразвука.

Раскачивая такой стерженек в резонансе (для этого подбирают соответствующую длину), достигают колоссальной для ультразвуковой техники амплитуды колебаний — 0,01% от длины стержня.

Никелевые магнитострикторы были применены, между прочим, при никелировании в ультразвуковом поле: благодаря ультразвуку получаются чрезвычайно плотные и блестящие покрытия, причем скорость их нанесения может быть гораздо выше, чем без озвучивания. Так «никель сам себе помогает».

Никель обнаружен в железных метеоритах. «Масса самородного железа в 71 венский фунт весом, которая выпала из воздуха на глазах у нескольких очевидцев в шесть часов пополудни 26 мая 1751 г. близ деревни Грашина в Хорватии и зарылась в землю на три сажени на незадолго до того вспаханном поле»



Ультразвук имеет и множество других применений. Однако никто, по-видимому, не исследовал воздействия быстропеременного магнитного поля на реакции с участием металлического никеля: вызванная магнитострикцией пульсация поверхности должна была бы существенно повлиять на химическое взаимодействие, так что изучение реакции «звучащего» металла может выявить новые неожиданные эффекты.

...и его сплавы

Обратимся теперь к сплавам никеля. Но лучше сказать вернемся: ведь история применения никеля началась со сплавов: одни — железоникелевые — человек получил в готовом виде, другие — медно-никелевые — он научился выплавлять из природных руд, еще не зная, какие металлы в них входят.

А сейчас промышленность использует несколько тысяч сплавов, в которые входит никель, хотя и в наше время сочетания железо — никель и медь — никель, предоставленные нам самой природой, остаются основой подавляющего большинства никельсодержащих сплавов. Но, наверное, самое важное — это не количество и разнообразие этих сплавов, а то, что в них человек сумел усилить и развить нужные нам свойства никеля.

Известно, например, что твердые растворы отличаются большей прочностью и твердостью, чем их компоненты, но сохраняют их пластичность. Поэтому металлические материалы, подлежащие обработке посредством ковки, прокатки, протяжки, штамповки и т. п., создают на основе систем, компоненты которых образуют между собой твердые растворы. Именно таковы сплавы никеля с медью: оба металла полностью смешиваются в любых пропорциях как в жидком состоянии, так и при затвердевании расплава. Отсюда — прекрасные механические свойства медно-никелевых сплавов, известные еще древним металлургам.

Праотец многочисленного рода этих сплавов — «пактхонг» (или «пекфонг»), который выплавляли в Китае, возможно до нашей эры, дожил до наших дней. Он состоит из меди, никеля (20%) и цинка, причем цинк играет здесь в основном ту же роль, что и магний при приготовлении ковкого никеля. Этот сплав в небольших количествах на-

чали получать в Европе еще в первой половине XIX в. под названиями аргентан, немецкое серебро, нейзильбер (новое серебро) и массой других, причем почти все эти названия подчеркивали красивый — серебряный — внешний вид сплава. Никель обладает интересной «отбеливающей способностью»: уже 20% его полностью гасят красный цвет меди.

«Новое серебро» успешно конкурировало со старым, завоевав популярность у ювелиров. Применили его и для чеканки монет. В 1850 г. Швейцария выпустила первые монеты из нейзильбера, и вскоре ее примеру последовали почти все страны. Американцы даже называют свои пятицентовые монетки «nickel». Масштабы этого применения медно-никелевых сплавов огромны: столбик из «никелевых» монет, которые изготовлены в мире за 100 с небольшим лет, достиг бы Луны!

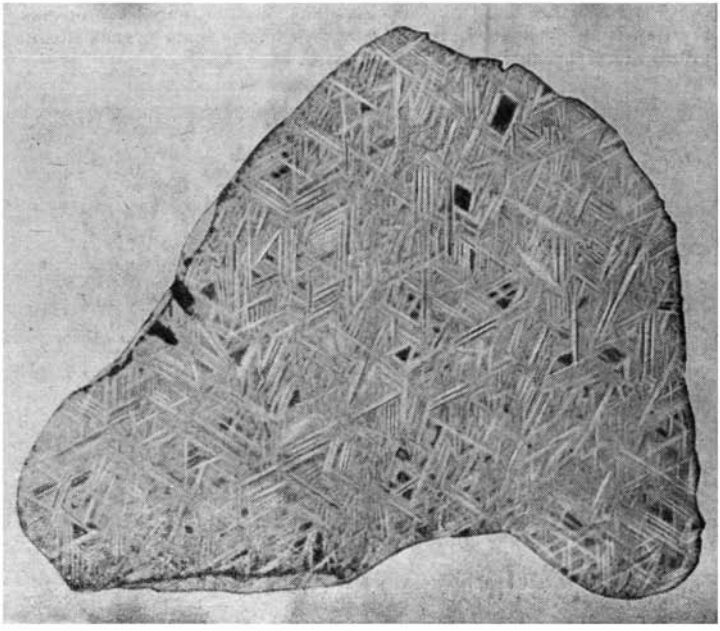
Ныне нейзильбер и родственный ему мельхиор (в мельхиоре нет цинка, но присутствует около 1% марганца) применяются не только и не столько для замены столового серебра, сколько в инженерных целях: мельхиор наиболее стоек (из всех известных сплавов!) против ударной, или струевой, коррозии. Это отличный материал для кранов, клапанов и особенно конденсаторных трубок.

А вот более молодой сплав меди и никеля — дитя случая и находчивости. В начале XX в. возникли осложнения при переработке богатых канадских руд, содержавших вдвое больше никеля, чем меди; разделение этих двух металлов было твердым орешком для металлургов. Полковник Амброз Монель, тогдашний президент Международной никелевой компании, подал смелую мысль — не разделять медь и никель, а выплавлять их совместно в «натуральный сплав». Инженеры осуществили эту идею — и получился знаменитый монель-металл — один из главнейших сплавов химического машиностроения. Сейчас создано много марок монель-металла, различающихся природой и количеством легирующих добавок, но основа во всех случаях прежняя — 60 — 70% никеля и 28—30% меди. Высокая химическая стойкость, блестящие механические свойства и сравнительная дешевизна (его и сейчас выплавляют без предварительного разделения меди и никеля) создали монель-металлу славу среди химиков, судостроителей, текстильщиков, нефтяников и даже парфюмеров.

Если монель-металл — «натуральный сплав» из сульфидных медно-никелевых руд, то ферроникель — естественный продукт плавки окисленных руд никеля. Отличие состоит в том, что в зависимости от условий плавки в этом продукте можно широко менять соотношение никеля и железа (большую часть железа переводят в шлак). Ферроникель различного состава используют затем в качестве полупродукта для получения многих марок стали и других железоникелевых сплавов.

Таких сплавов великое множество. Всем хорошо известны конструкционные никелевые и нержавеющие хромоникелевые стали. На них уходит почти половина всего никеля, добываемого человеком. Инконель — «аристократический родственник» нержавеющих сталей, в котором железа почти не осталось, это сплав (точнее, группа спла-

Видманштеттова структура. В 1808 г. директор Промышленного музея в Вене Алоиз фон Видманштеттен, получив от своего друга образцы железных метеоритов, отполировал их и протравил азотной кислотой. Возникли изящные линии травления, отражающие характерную структуру сплава

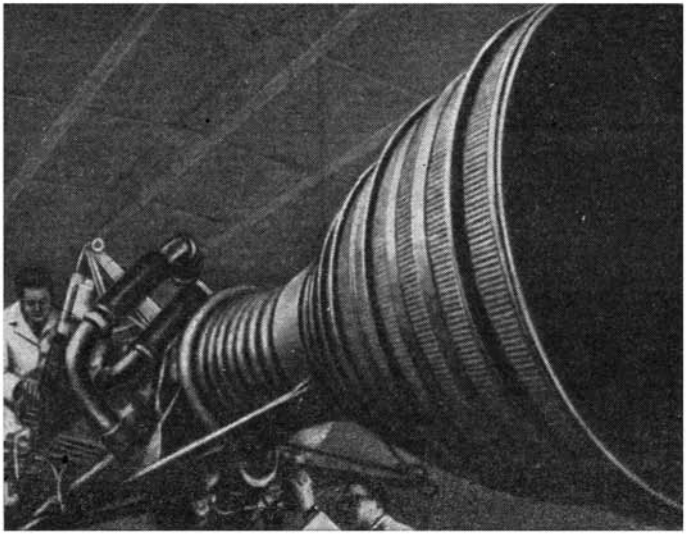


вов) на основе никеля и хрома с добавками титана и других элементов. Инконель стал одним из главных материалов ракетной техники. Нихром (20% Cr, 80% Ni) — важнейший из сплавов сопротивления, основа большинства электронагревательных приборов, от домашних электроплиток до мощных промышленных печей. Менее известны элинвар (45% Ni, 55% Fe; легирующие добавки — Cr, Mo, W), сохраняющий постоянную упругость при различных температурах, и платинит (49% Ni, 51% Fe). Последний не содержит платины, но во многих случаях заменяет ее. Как и платину, его можно впаять в стекло, и спай не треснет, поскольку коэффициенты теплового расширения стекла и платинита совпадают. У инвара (36% Ni, 64% Fe) коэффициент теплового расширения близок к нулю.

Особый класс составляют магнитные сплавы.

Пожалуй, наибольшие заслуги здесь принадлежат пермаллою $FeNi_3$ — сплаву с феноменальной магнитной

Двигатель американской ракеты «Атлас», работающий при 3200° С, выдерживает эту температуру благодаря сотням маленьких никелевых трубок толщиной всего 0,3 мм, образующих стенки камеры сгорания. По этим трубкам проходит жидкое топливо, охлаждающее стенки и само при этом подогревающееся



проницаемостью, перевернувшему технику слабых токов. Сердечники из пермаллоя есть в любом телефонном аппарате, а тонкие пермаллойные пленки — главный элемент запоминающих устройств вычислительных машин.

Никель глазами химика

«Сей полуметалл сохраняет в огне горючие свои части довольно долго, а если оных и лишится, то посредством малейшего оных частей присоединения опять легко возвращается».

В таких словах — смысл их станет понятен, если читатель вспомнит об эпохе флогистонной химии,— Кронстедт описал трудную окисляемость и легкую восстанавливаемость никеля. Он же подчеркнул и «великое сродство» никеля к сере — то химическое свойство, которому обязаны своим происхождением сульфидные руды никеля.

В трудах последующих поколений ученых химическое лицо никеля проступало все более отчетливо.

Журналы мира ежемесячно публикуют более 100 статей по химии никеля. Сюжеты их весьма разнообразны, но яснее других усматриваются три темы: сплавы, комплексные соединения, катализ.

Сплавы никель образует не только с медью и железом, но почти со всеми металлами периодической системы и даже не только с металлами. Характерная особенность химии никеля — склонность к образованию соединений переменного состава, например в системах Ni — H, Ni — C, Ni — O, Ni — S. Так, с кислородом образуются окислы NiO_x, где x, по-видимому, совершенно непрерывно может меняться от величин меньше единицы (0,97—0,98) приблизительно до 1,7. Эти окислы можно рассматривать как сложные твердые растворы $Ni — NiO$, $NiO — Ni_2O_3$ и $NiO — NiO_2$. Подобные твердые растворы (еще более осложненные присутствием воды) — основа положительных электродов никелевых аккумуляторов. Понимание природы и превращений таких систем очень важно для исследования и применения окислов никеля в качестве катализаторов.

Интересно поведение окислов никеля в стеклах и глазурях: в зависимости от того, какое число атомов кислорода окружает атом (ион) никеля, стекло приобретает цвет от пурпурного до желтого; можно добиться и

того, чтобы стекло пропускало только ультрафиолетовые лучи.

Из всех соединений элемента № 28 наиболее интересны комплексные (или координационные). Их получено, вероятно, не меньше, а даже больше, чем сплавов никеля, и изучают их не менее интенсивно.

«Мода» на комплексные соединения никеля — а ими сейчас занимаются, пожалуй, даже больше, чем подобными соединениями других металлов,— не случайна: обилие типов связи и геометрических структур открывает широкое поле деятельности для теоретиков и в то же время обусловливает возможности многообразных и подчас неожиданных практических применений комплексов никеля. Никельаммиачные комплексы, например, используют при гальваническом никелировании и катодном осаждении сплавов никеля с другими металлами.

Металлоорганические комплексные соединения, в которых никель связан с группами CO, C_5H_5, CN и другими (за исключением карбонила никеля — о нем разговор особый),— пока еще экзотика. Но число их множится, способы получения становятся все разнообразнее, и именно в этой области назрели очень интересные события, тем более что уже получены относительно стабильные комплексы. В них группа связанных друг с другом атомов металла стабилизируется лигандами различной химической природы.

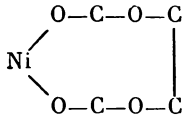
Каталитические свойства никеля были обнаружены еще в 1823 г., но потребовалось почти столетие, чтобы от эпизодических наблюдений химия перешла к систематическому изучению превращений на никелевых катализаторах. Ныне никель — один из столпов каталитической химии. Существуют по крайней мере сотни исследований и патентов, посвященных разработке и изучению различных форм никелевых катализаторов; на изготовление катализаторов расходуется до 10% производимого в мире никеля.

Главная специальность металлического никеля в катализе — разнообразные реакции гидрогенизации. Это один из важнейших классов превращений в органической химии и технологии, основа многих промежуточных процессов в органическом синтезе и нефтехимии; получение твердых жиров из жидких гидрогенизацией последних на никеле даже развилось в особую отрасль промышленности.

В последние годы никель как катализатор проник и в область электрохимических процессов; наибольшие перспективы имеет здесь каталитическое окисление водорода в топливных элементах.

Карбонил никеля

В 80-х годах прошлого века в лаборатории Людвига Монда — крупного инженера-химика и промышленника, одного из основателей химической индустрии Англии — шла работа по очистке газов от примеси окиси углерода. Окись углерода пропускали над накаленным никелем. Случайно заметили, что по окончании опыта, когда никель почти остыл, пламя отходящей окиси углерода из бесцветного сделалось белым. Непонятный факт стал интригующим, когда выяснилось, что это белое пламя на холодном фарфоре оставляет металлический налет. Казалось совершенно невероятным, чтобы такой металл, как никель, давал летучее соединение с окисью углерода. Опыты были повторены еще и еще раз. Когда избыток окиси углерода был поглощен аммиачным раствором хлористой меди и исследователям — Монду, Лангеру и Квинке — удалось сконденсировать в смеси снега с солью первые капли тяжелой бесцветной жидкости, они окончательно уверовали, что никель дает соединение с окисью углерода. Новое вещество — одно из самых интересных соединений элемента № 28 — назвали карбонилом никеля. Карбонил никеля потряс воображение химиков мира. Соединение тяжелого металла с газом — жидкое, текучее, летучее, как эфир! Формула NiC_4O_4, не укладывающаяся ни в какие представления о валентности. Карбонилу никеля сначала приписывали формулу



но многим химикам она казалась недостоверной. Менделеев писал: «Мне кажется, что ныне еще преждевременно судить о строении столь необыкновенного вещества, как $Ni(CO)_4$». Лишь когда развились физические методы исследования молекул (рентгеновский, электронографический, спектроскопический), удалось установить, что на са-

мом деле молекула карбонила никеля — тетраэдр с атомом никеля в центре.

Природа химических связей в карбониле никеля и сейчас остается интереснейшим объектом и для теоретиков, и для экспериментаторов.

Своеобразны химические свойства карбонила никеля: он не вступает в реакции соединения. (Это и привело к выводу, что его молекула химически насыщена.) Атом никеля в карбониле нульвалентен, он имеет 18-электронную оболочку, как у благородного газа. Но химическая насыщенность карбонила никеля не означает химической инертности — это весьма реакционноспособное вещество. Группы CO в карбониле никеля легко замещаются другими молекулами и радикалами, например PH_3, PF_3, CN^-; таких производных карбонила никеля, хотя бы с одной карбонильной группой, замененной на что-то иное, сейчас синтезировано уже несколько сот.

На подобных реакциях замещения основано каталитическое действие карбонила никеля во многих реакциях органической химии.

Карбонил никеля легко взаимодействует с кислородом, давая окислы никеля и свободную окись углерода; аналогичная реакция протекает с элементной серой. Смесь паров карбонила никеля с воздухом самопроизвольно вспыхивает, а иногда и взрывается. Если к тому же вспомнить о сильной токсичности карбонила никеля, то можно посочувствовать исследователям, впервые столкнувшимся с этим веществом. В свое время оно было одним из наиболее ядовитых веществ, известных человеку, и состояло в списках боевых отравляющих веществ ряда держав. Теперь карбонил никеля переведен в список просто вредных веществ. Предельно допустимая концентрация его в воздухе производственных помещений 0,0005 мг/м^3.

Задолго до того, как прояснилась природа удивительной молекулы и были изучены ее химические реакции, Монд разгадал практическую ценность открытого в его лаборатории вещества; раз реакция синтеза карбонила никеля обратима, можно, действуя окисью углерода на никельсодержащий материал, «испарять» никель в виде карбонила, а затем, нагревая карбонил, получать чистый металл.

Через несколько лет Монд и Лангер построили металлургический завод нового типа, где пышущие жаром

металлургические печи впервые были заменены химическими реакторами.

На заводе Монда в Южном Уэльсе (он действует и ныне, являясь одним из крупнейших никелевых заводов мира) синтез карбонила никеля ведут при атмосферном давлении, а пары карбонила разлагают на движущихся — чтобы не срастались — горячих никелевых шариках. На них оседает никель из карбонила. Шарики «растут». Позже был найден другой вариант карбонил-процесса, более интенсивный: синтез карбонила никеля происходит при высоком давлении окиси углерода (до 250 атм), а разложение — в горячих полых трубах, установленных вертикально. Сверху в них подают пары или брызги карбонила, а внизу собирают выпавший никелевый «снег» — порошок из сросшихся между собой мельчайших кристаллов никеля, которые возникли при распаде молекул $Ni(CO)_4$.

«Карбонильный никель», особенно порошковый, отличается рекордной чистотой; он незаменим в производстве металлокерамики.

Термическое разложение карбонила никеля — способ получения не только металлического никеля как такового, но и никелевых покрытий. Этот способ может быть оформлен весьма элегантно. Например, нить расплавленного стекла выпускается из фильеры в камеру, содержащую пары карбонила никеля, и там покрывается блестящей пленкой. Никелированные стеклянные нити — перспективный материал для специального приборостроения и радиотехники. Редкое изящество карбонильного способа получения никеля, пожалуй, лучше всего выражено фразой Кельвина: «Монд дал крылья тяжелым металлам».

*

Подведем итог. Во-первых, никель и его сплавы — важные конструкционные материалы. Во-вторых, огромно значение никеля и его соединений для современной химии и химической технологии. В-третьих, он стал уже́ и элементом энергетики. Значит, есть все основания назвать никель трижды современным элементом.

ИЗ ГЛУБИНЫ. Наиболее достоверная из гипотез строения Земли утверждает, что ее ядро, как и железные метеориты, состоит из

железоникелевого сплава — 90,85% Fe, 8,5% Ni и 0,6% Co. Оно заключает в себе чудовищную массу никеля — около $17 \cdot 10^{19}$ т — почти весь никель нашей планеты (общее его количество оценивается в $17{,}4 \cdot 10^{19}$ т).

В тонкую поверхностную кору Земли проникли лишь немногие из его атомов — в среднем один из ста тысяч. Часть этих атомов образовала вместе с медью и серой скопления сернистых минералов. (Несколько миллиардов лет спустя человек обнаружил эти скопления и назвал их сульфидными медно-никелевыми рудами.) Другие атомы никеля до самой поверхности Земли двигались в окружении железа, магния и хрома. Но здесь спутники никеля окислились, и часть их ушла прочь в виде гидроокисей.

Обогащенные никелем невзрачные землистые остатки ныне называются окисленными никелевыми рудами.

ИЗОТОПЫ НИКЕЛЯ. Две трети никеля, содержащегося в земной коре, приходится на долю изотопа ^{58}Ni. В природе найдены пять изотопов этого элемента, все они стабильны. Еще десять изотопов никеля с массовыми числами 53, 54, 55, 56, 57, 59, 63, 65, 66 и 67 получены в разные годы искусственным путем. Самый стабильный из них ^{59}Ni имеет период полураспада 75 тыс. лет.

НИКЕЛЬ И ЖИЗНЬ. В растениях в среднем $5 \cdot 10^{-5}$ весовых процентов никеля, в морских животных — $1{,}6 \cdot 10^{-4}$, в наземных — $1 \cdot 10^{-6}$, в человеческом организме — $1—2 \cdot 10^{-6}$. О никеле в организмах известно уже немало. Установлено, например, что содержание его в крови человека меняется с возрастом, что у животных-альбиносов количество никеля в организме повышено, наконец, что существуют некоторые растения и микроорганизмы — «концентраторы» никеля, содержащие в тысячи и даже в сотни тысяч раз больше никеля, чем окружающая среда.

Ныне никель считается необходимым микроэлементом, хотя значительный (в 30 раз и более) избыток никеля в почве и растениях может быть причиной заболеваний, в частности заболеваний глаз.

ДВЕ СТОРОНЫ МЕДАЛИ. Некоторые растения под влиянием избытка никеля принимают необычные формы. Поиск таких форм — полезное средство разведки никелевых месторождений. Но избыток никеля в почвах имеет и обратную сторону: так, он является причиной болезни глаз у скота на Южном Урале и заболевания «боанг» у кокосовых пальм на Гавайских островах (пальмы, пораженные «боангом», дают пустые орехи).

ЕЩЕ ОДИН ИСТОЧНИК НИКЕЛЯ. В золе углей Южного Уэльса в Англии — до 78 кг никеля на тонну. Чем не никелевая руда, вдобавок уже добытая из земли, измельченная и доставленная в промышленный центр!

Повышенное содержание никеля в некоторых каменных углях, нефтях, сланцах говорит о возможности концентрации никеля ископаемым органическим веществом. Причины этого явления пока не выяснены.

КОРОЛЕВСКАЯ ПОСУДА. Никелированная посуда сейчас стала привычной. Но еще 100 лет тому назад никель был экзотическим металлом, и утварь из него была доступна только очень богатым людям. В никелевой посуде готовили пищу императору Австрии. В 80-х годах прошлого века никель перестал быть роскошью. Но тут перед никелевой посудой возникло новое препятствие: как раз в это время Франца Иосифа поразила неизвестная болезнь, и причину королевского недуга врачи приписали никелю. Немедленно последовало законодательное запрещение применять никель для изготовления посуды. Лишь через 20 лет после специальных исследований запрет был снят. Никель и ныне заменяет столовое серебро — обычно в виде никелированного медно-никелевого сплава.

ИЗ РОДОСЛОВНОЙ НИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ. В 1799 г. Ж. Л. Пруст обнаружил присутствие никеля в «метеорическом железе» и предположил, что издавна известная стойкость «небесного металла» к ржавлению обусловлена именно примесью никеля. Эта догадка привлекла внимание молодого Фарадея. В 1820 г. Фарадею вместе с ножевым мастером Стодардом действительно удалось выплавить «синтетическое метеорное железо» с повышенной коррозионной стойкостью. Это был первый железоникелевый сплав, искусственно приготовленный человеком. Но сплав этот был ни на что не пригоден: ковкость его была гораздо хуже, чем у железа. Лишь в конце прошлого века, когда металлурги научились готовить ковкий никель, им удалось получить настоящую никелевую сталь. Три процента никеля почти удвоили предел упругости стали, на треть повысили ее механическую прочность и вдобавок улучшили ее коррозионную стойкость.

ПО ПРИНЦИПУ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА. Что такое железобетон — известно всем. Теперь представьте себе, что вместо смеси цемента с гравием взят никель, а арматурой служат распределенные в нем частицы тугоплавкого вещества, например окиси магния, алюминия или тория, или карбида вольфрама, титана, хрома. Такие

гибридные материалы сочетают химическую стойкость никеля с очень высокой жаропрочностью. Способы получения их различны. Есть, например, такой: смешивают тонкий порошок никеля с порошком «арматуры» и спекают эту смесь. Поступают и иначе: продувают кислородом расплав никеля и алюминия; алюминий переходит в Al_2O_3, а более стойкий к окислению никель сохраняется в металлическом состоянии. Этот же способ, «вывернутый наизнанку», выглядит так: расплав смеси окислов никеля и магния продувают водородом — восстанавливается только никель. Найден и совсем иной принцип — никелирование частиц «арматуры». Никелирование можно вести из газовой фазы, разлагая карбонил никеля на нагретых частицах. Полученный порошкообразный металл прессуют в заготовки изделий, а затем спекают. При этом исключается трудоемкий процесс механической обработки.

НИКЕЛЬ В ПОМАДЕ. Любой студент-химик знает, что образование алого осадка при добавлении диметилглиоксима к аммиачному раствору анализируемой смеси — лучшая реакция для качественного и количественного определения никеля. Но диметилглиоксимат никеля нужен не только аналитикам. Красивая глубокая окраска этого комплексного соединения привлекла внимание парфюмеров: диметилглиоксимат никеля вводят в состав губной помады. Некоторые из подобных диметилглиоксимату никеля соединений — основа очень светостойких красок.

НИКЕЛЬ И МАЛАЯ ЭНЕРГЕТИКА. Собственно говоря, «малая энергетика» не такая уж малая. Если сложить мощности всех химических источников тока, установленных в самолетах и транзисторных приемниках, автомобилях и электробритвах, тракторах и карманных фонариках, электрокарах и искусственных спутниках, то, наверное, полученная сумма будет соизмерима с многозначными числами, которыми выражается мощность крупнейших ГЭС и ГРЭС. Роль никеля в конструкциях малой энергетики ведущая.

Самые распространенные «минусы» в химических источниках тока — это цинк, кадмий, железо, а самые распространенные «плюсы» — окислы серебра, свинца, марганца, никеля. Соединения никеля используются в производстве щелочных аккумуляторов. Кстати, железоникелевый аккумулятор изобретен в 1900 г. Томасом Алвой Эдисоном.

Положительные электроды на основе окислов никеля имеют достаточно большой положительный заряд, они стойки в электролите, хорошо обрабатываются, сравнительно недороги, служат

долго и не требуют особого ухода. Этот комплекс свойств и сделал никелевые электроды самыми распространенными. У некоторых батарей, в частности цинково-серебряных, удельные характеристики лучше, чем у железоникелевых или кадмийникелевых. Но никель намного дешевле серебра, к тому же дорогие батареи служат намного меньше.

Окисноникелевые электроды для щелочных аккумуляторов делают из пасты, в состав которой входят гидрат окиси никеля и графитовый порошок. Иногда функции токопроводящей добавки вместо графита выполняют тонкие никелевые лепестки, равномерно распределенные в гидроокиси никеля. Эту активную массу набивают в различные по конструкции токопроводящие пластины.

В последние годы получил распространение другой способ производства никелевых электродов. Пластины прессуют из очень тонкого порошка окислов никеля с необходимыми добавками. Вторая стадия производства — спекание массы в атмосфере водорода. Этим способом получают пористые электроды с очень развитой поверхностью, а чем больше поверхность, тем больше ток. Аккумуляторы с электродами, изготовленными этим методом, мощнее, надежнее, легче, но и дороже. Поэтому их применяют в наиболее ответственных объектах — радиоэлектронных схемах, источниках тока в космических аппаратах и т. д.

Никелевые электроды, изготовленные из тончайших порошков, используются и в топливных элементах. Здесь особое значение приобретают каталитические свойства никеля и его соединений. Никель — прекрасный катализатор сложных процессов, протекающих в этих источниках тока. Кстати, в топливных элементах никель и его соединения могут пойти на изготовление и «плюса» и «минуса». Разница лишь в добавках.

ТРИ ЦИТАТЫ. «Это металлическое вещество не нашло каких-либо применений, и главное внимание химиков, которые его исследовали, было направлено на получение его в чистом состоянии, что, однако, до сих пор не достигнуто».

У. Николь сон. Основания химии. Лондон. 1796.

«Если открыты будут богатые месторождения никеля, то этому металлу предстоит обширное практическое применение как в чистом состоянии, так и в форме сплавов».

Д. И. Менделеев. Основы химии. СПб., 1869.

«Среди главнейших в современной технике металлов никелю принадлежит одно из первых мест».

И. И. Корнилов. Никель и его сплавы. М., 1958.

МЕДЬ



Элемент № 29. Жизненно важный элемент. Главный металл электротехники. Один из самых важных, самых древних и самых популярных металлов. Популярных не только в среде инженеров — конструкторов, электриков и машиностроителей, но и у людей гуманитарных профессий — историков, скульпторов, литераторов.

Прочность

Тот, кто носит медный щит, тот имеет медный лоб.
Л. Соловьев. Похождения Насреддина

С помощью этой немудреной присказки хитрый Ходжа разделался с прохвостом-ростовщиком, а сам избежал расправы меднолобых стражников. Но допустим, что Ходжа Насреддин хорошо знал свойства меди и свою «дразнилку» адресовал не меднолобым стражникам, а оружейникам. Иначе говоря, имело ли смысл из такого металла, как медь, делать щиты?

В любом техническом справочнике находим прочностные характеристики литой меди: предел прочности 17 кг/мм^2 (при нормальной температуре), предел текучести * (при 500° С — жесткие, но вполне реальные условия работы многих изделий из меди) 2,2 кг/мм^2. Много это или мало? Предел текучести обычной стали в этих условиях достигает 100 кг/мм^2. Противодействие ударным нагрузкам (а именно такие нагрузки в основном достаются щитам) у меди также меньше, чем у многих других металлов и сплавов. Не отличается она и особой твердостью: медь, правда, тверже, чем золото и серебро, но в полтора раза мягче железа (соответственно 3,0 и 4,5 по 10-балльной шкале).

У вас не создалось впечатления, что эти цифры, обрети они вдруг дар речи, повторили бы вслед за Ходжой Насреддином: «Тот, кто носит медный щит, тот имеет...»? Но не поддадимся «объективности» голых цифр. Ведь все они взяты из технической литературы XX столетия, а время

* Предел текучести — напряжение, при котором материал продолжает деформироваться без увеличения нагрузки.

медных щитов, как и бронзовых пушек, миновало достаточно давно.

Оружейников древности и даже средневековья прочностные характеристики меди вполне устраивали. Во-первых, нагрузка, которую испытывал щит при ударе копьем или секирой, куда меньше пробивной силы винтовочного выстрела. Во-вторых, у древних металлургов не было другого материала, прочного, как медь, и доступного, как медь. Не случайно античный бог-кузнец Гефест выковал непобедимому Ахиллесу медный щит. Именно медный!

Как конструкционный материал медь широко используется и сейчас, но главную ценность приобрели уже не механические, а тепловые и электрические характеристики меди. По способности проводить тепло и электричество медь уступает только драгоценному серебру. У алюминия электросопротивление почти вдвое больше, чем у меди; а у железа — почти в шесть раз.

Но из меди делают не только проволоку и токопроводящие детали аппаратуры. Ее широко используют в химическом машиностроении при изготовлении вакуум-аппаратов, перегонных котлов, холодильников, змеевиков. Из меди и ее сплавов, как и прежде, делают орудия труда и инструмент. В любом цехе, где работают с взрывоопасными или легковоспламеняющимися веществами, можно встретить молотки, стамески, отвертки из медных сплавов. Конечно, стальной инструмент прочнее, долговечнее, дешевле, но он «искрит». Поэтому предпочитают чаще менять инструмент, больше тратить на его приобретение, но уменьшить пожаро- и взрывоопасность.

Гильзы патронов и артиллерийских снарядов обычно желтого цвета. Они сделаны из латуни — сплава меди с цинком. (В качестве легирующих добавок в латунь могут входить алюминий, железо, свинец, марганец и другие элементы). Почему конструкторы предпочли латунь более дешевым черным сплавам и легкому алюминию? Латунь хорошо обрабатывается давлением и обладает высокой вязкостью. Отсюда — хорошая сопротивляемость ударным нагрузкам, создаваемым пороховыми газами.

Большинство артиллерийских латунных гильз используется неоднократно. Не знаю, как сейчас, а в годы войны в любом артиллерийском дивизионе был человек (обычно офицер), ответственный за своевременный сбор стреляных гильз и отправку их на перезарядку.

В гильзовой латуни 68% меди.

Высокая стойкость против разъедающего действия соленой воды характерна для так называемых морских латуней. Это латуни с добавкой олова.

Знаменитый коррозионно-стойкий сплав томпак — это тоже латунь, но доля меди в нем больше, чем в любом другом сплаве этой группы — от 88 до 97%.

Еще одно важное свойство латуни: она, как правило, дешевле бронзы — другой важнейшей группы сплавов на основе меди.

Первоначально бронзой называли только сплавы меди с оловом. Но олово — дорогой металл, и, кроме того, сочетание Cu — Sn не позволяет получить всех свойств, которые хотелось бы придать сплавам на основе меди. Сейчас существуют бронзы вообще без олова — алюминиевые, кремнистые, марганцовистые и т. д.

Бронзы

Мне наплевать на бронзы многопудье...
В. Маяковский

Но бронза — это не обязательно памятники. Без бронзовых вкладышей, втулок, сальников, клапанов не обходится ни один химический аппарат. Применение бронз во всех областях машиностроения из года в год расширяется. Из бронзы делают также инструмент, которым работают во взрывоопасных цехах.

Современные бронзы многообразны по составу и свойствам. Обычные оловянистые бронзы содержат до 33% Sn. В так называемую художественную бронзу, тысячелетиями применяемую для скульптурного литья, входит около 5% олова, до 10% цинка и около 3% свинца. В «автомобильных» и «подшипниковых» бронзах олова больше — 10—12%.

Несколько слов о «безоловянных» бронзах.

Алюминиевые бронзы. 5—11% Al превращают мягкую медь в материал для изготовления пружин, а бронза АНЖ10-4-4 (10% Al, 4% Ni, 4% Fe) применяется для ответственных деталей авиационных двигателей и турбин.

Свинцовые бронзы содержат 27—33% Pb. Подшипники из такой бронзы работают на предельно больших скоростях.

Кремнистые бронзы (до 5% Si) служат заменителями оловянистых и отличаются относительной дешевизной.

А **бериллиевые** бронзы (до 2,3% Be) едва ли не самые прочные из всех цветных сплавов.

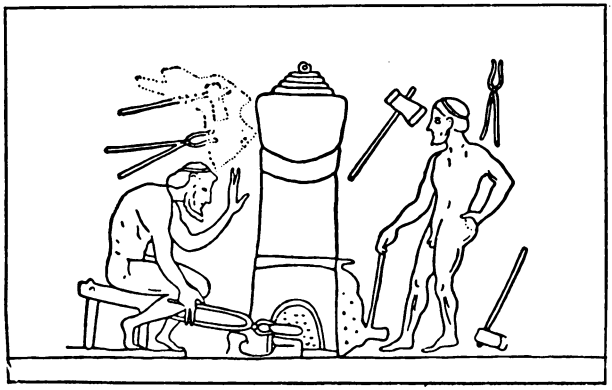
История

Прежде служили оружием руки
могучие, когти,
Зубы, каменья, обломки ветвей
от деревьев и пламя.
После того была найдена медь...
Лукреций Кар. О природе вещей

Семь металлов принято называть доисторическими. Золото, серебро, медь, железо, олово, свинец и ртуть были известны людям с древнейших времен. Роль меди в становлении человеческой культуры особенна. Каменный век сменился медным, медный — бронзовым. Не везде этот процесс происходил одновременно. Коренное население Америки переходило от каменного века к медному в XVI в. н. э., всего 400 лет назад! А в древнем Египте медный век наступил в IV тысячелетии до н. э.: 2 млн. 300 тыс. каменных глыб, из которых примерно 5000 лет назад была сложена 147-метровая пирамида Хеопса, добыты и обтесаны медным инструментом...

Подобно золоту и серебру, медь иногда образует самородки. Видимо, из них около 10 тыс. лет назад были изготовлены первые металлические орудия труда. Распространению меди способствовали такие ее свойства, как

Плавильная печь. Рисунок на греческой чернофигурной вазе VI в. до н. э.



способность к холодной ковке и относительная простота выплавки из богатых руд.

Медный век длился около тысячи лет — вдвое меньше, чем бронзовый. Характерно, что в Греции культура меди зародилась позже, чем в Египте, а бронзовый век наступил раньше. Руда, из которой выплавляли медь египтяне, не содержала олова. Грекам в этом отношении повезло больше. Они добывали «оловянный камень» иногда там же, где и медную руду. Открытие бронзы произошло, по-видимому, случайно, однако бóльшие твердость и плотность, а также относительная легкоплавкость (добавка 15% Sn снижает температуру плавления меди с 1083 до 960° С) позволили бронзе быстро вытеснить медь из многих производственных сфер.

Искусство выплавки и обработки меди и бронзы от греков унаследовали римляне. Они получали медь из покоренных стран, в первую очередь из Галлии и Испании, продолжали начатую греками добычу медной руды на Крите и Кипре. Кстати, с названием последнего острова связывают латинское имя меди — «купрум». А оловянный камень римляне вывозили с Касситеридских островов (так тогда называли острова Британии); основной минерал олова и сейчас называется касситеритом. Во II—I вв. до н. э. оружие римлян делалось уже в основном из железа, но в производстве предметов домашнего обихода все еще преобладали бронза и медь.

Бронза и медь сыграли выдающуюся роль не только в становлении материальной культуры большинства народов, но и в изобразительном искусстве. В этом качестве они прошли через века. И в наши дни отливают бронзовые скульптуры, делают барельефы и гравюры на меди. Подробно об этом рассказывать, вероятно, не стоит. Произведения изобразительного искусства лучше смотреть, нежели рассуждать о них.

Металлургия

Все-таки в употребленье вошла
раньше медь, чем железо,
Так как была она мягче, притом
изобильней гораздо.
Лукреций Кар. О природе вещей

Металлургам прошлого можно позавидовать. Медь действительно была «изобильней гораздо». Еще в XIX в. рентабельными считались только те медные руды, в которых

содержание элемента № 29 достигало 6—9%. А сейчас руда с 5% меди признается очень богатой, большинство же используемых руд содержит лишь 2—3% Cu. В ряде стран перерабатываются руды, в составе которых только полпроцента меди! Это, естественно, усложнило технологию производства этого металла.

Получение меди — многоступенчатый процесс.

В первую очередь руду дробят, а затем подвергают флотации. Во флотационных машинах измельченная руда смешивается с водой, в которую заранее введены специальные добавки — флотоагенты. Сюда же подается воздух. Образуется пенящаяся пульпа. Зерна минералов, содержащие металлы и плохо смачиваемые водой, прилипают к пузырькам воздуха и всплывают на поверхность, а пустая порода оседает на дно. Умелым подбором реагентов можно еще при флотации частично отделить собственно медную руду от соединений других металлов. Так, добавка цианидов и цинкового купороса уменьшает флотируемость (от английского float — «плавать») сернистого цинка — частого спутника меди в сульфидных рудах. Добавка извести позволяет «утопить» часть железосодержащего пирита. Сульфиды железа присутствуют в большинстве медных руд.

Первая в СССР обогатительная фабрика для флотации медной руды была построена в 1929 г. в Казахстане.

«Проспект медеплавильных печей Полевского завода» (по рисунку 1760 г.)



В результате флотационного обогащения получается концентрат, который поступает в медеплавильные печи.

Наиболее распространены сейчас отражательные печи. Это крупные горизонтальные агрегаты, занимающие большую площадь. Шихту загружают в печь, на откосы, идущие вдоль ее боковых стен. Газообразное, жидкое или пылевидное топливо подается не в шихту, а в пространство над ней, и тепло, образующееся при сгорании, как бы отражается от стен печи; температура в отражательной печи около 1200° С.

При плавке здесь образуется не медь, а так называемый штейн, состоящий в основном из трех элементов — меди, железа и серы.

Естественно, образуется и шлак. Расплавы штейна и шлака не смешиваются, более легкий шлак плавает на поверхности штейна.

Кварцевый флюс вводится в состав шихты для того, чтобы уменьшить содержание железа в штейне. Окисленное железо сплавляется с кварцем и частично переходит в шлак. Кроме того, чтобы увеличить содержание в штейне меди, концентрат предварительно подвергают окислительному обжигу.

Но несмотря на все ухищрения, количество меди в штейне редко превышает 30%. Поэтому следующая стадия производства — превращение штейна в черновую медь. Этот процесс происходит в конвертерах наподобие бессемеровских, похожих, правда, не на грушу, а на бочонок, уложенный на бок. Поскольку количество примесей, которые надо выжечь в конвертере, очень велико, процесс идет долго; шлак, образующийся при этом, приходится неоднократно сливать.

Подогревать конвертер не нужно: штейн в него заливается в расплавленном состоянии, а реакции окисления железа и серы сопровождаются выделением больших количеств тепла. Поэтому в конвертер подаются лишь воздух и — через горловину — измельченный кварц.

Сначала выжигается железо. Как металл менее благородный, оно окисляется кислородом воздуха раньше, чем медь. Его окислы реагируют с кварцем, и образуется шлак — силикаты железа.

Затем начинается окисление связанной с медью серы. Температура в конвертере все время находится примерно на одном уровне — около 1200° С. Продувку конвертера

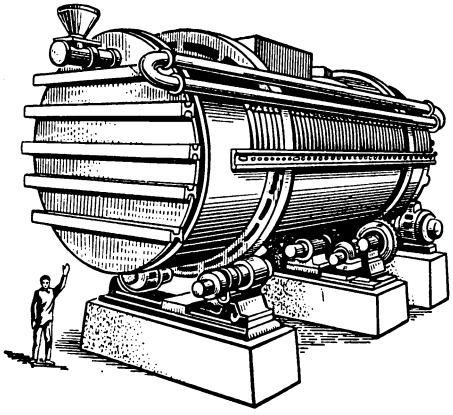
воздухом прекращают, когда в нем остается так называемая черновая медь, содержащая 98—99% основного металла; остальное приходится главным образом на железо, серу, никель, мышьяк, сурьму, серебро и золото.

Мышьяк, сурьма, сера и железо — примеси вредные. Они отрицательно влияют на самое важное свойство меди — электропроводность. Их необходимо удалить. А золото, серебро и дефицитный никель слишком ценны сами по себе. Поэтому черновую медь подвергают рафинированию — огневому и электролитическому. Первая в России электролитическая медь была получена в конце 80-х годов прошлого века.

В ванну с электролитом помещается катод — тонкий лист из чистой меди. Анодом служит толстая литая плита из черновой меди. Анод растворяется в электролите, и ионы меди разряжаются на катоде. В электролите содержится серная кислота, которая переводит в раствор такие примеси, как никель, железо, цинк. Но так как в ряду напряжений они расположены значительно левее меди, на катоде они не осаждаются — остаются в растворе. А золото, серебро и теллур в раствор не переходят и при разрушении анода осаждаются на дно ванны в виде шлама.

Знаменательно, что все затраты на рафинирование обычно окупаются извлеченными из черновой меди драгоценными металлами.

В рафинированной меди сумма примесей не превышает 0,1%.



Горизонтальный конвертер для продувки медного штейна

В живом организме

У меня в руках довольно силы,
В волосах есть золото и медь..
С. Есенин

Насчет волос не ручаюсь, а вот в печени медь есть определенно и в довольно значительных количествах — 0,0004 мг на 100 г веса. Есть она и в крови: в организме взрослого человека примерно 0,001 мг/л. Медь участвует в процессах кроветворения и ферментативного окисления. Она входит в состав нескольких ферментов — лактазы, оксидазы и др.

В организме некоторых низших животных относительное содержание меди выше. Гемоцианин — пигмент крови моллюсков и ракообразных — содержит 0,15—0,26% Cu.

Медь нужна и растениям. Это один из важнейших микроэлементов, участвующий в процессе фотосинтеза и влияющий на усвоение растениями азота. Недостаточно меди в почве — растения хуже плодоносят или вообще становятся бесплодными. Медные удобрения содействуют синтезу белков, жиров и витаминов; кроме того, они повышают морозоустойчивость многих сельскохозяйственных культур.

Обычно медь вносят в почву в виде самой распространенной ее соли — медного купороса — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Это сине-голубое кристаллическое вещество получают из отходов меди, обрабатывая их подогретой серной кислотой при свободном доступе кислорода.

В сельском хозяйстве медный купорос используется и в других целях. В его растворах протравливают семена перед посевом. Как и многие другие соли меди, купорос ядовит, особенно для низших организмов. Раствор купороса уничтожает споры плесневых грибов на семенах.

Из других соединений меди особой популярностью пользуется малахит $Cu_2(OH)_2CO_3$, применяемый как поделочный камень.

Но малахит используется и как сырье для производства меди. Потому что больше, чем красивые украшения, человечеству нужна медь — главный металл электротехники.

МЕДЬ В ЗЕМНОЙ КОРЕ. Содержание меди в земной коре сравнительно невелико — 0,007%. Это в 1000 раз меньше, чем алюминия, в 600 раз меньше, чем железа. Однако медь входит в состав 200 минералов. Многие из них отличаются яркой и красивой окра-

ской. Борнит Cu_5FeS_4 и азурит $Cu_3(OH)_2CO_3$ синего цвета, халькопирит $CuFeS_2$ золотистого, а темно-зеленые громадные вазы из малахита $Cu_2(OH)_2CO_3$ и убранство знаменитого «малахитового зала» помнит каждый, кто хоть раз побывал в ленинградском Эрмитаже. Главные источники меди — сульфидные руды и медистые песчаники.

БОГАТСТВО АФРИКИ. В молодых африканских государствах сосредоточены огромные залежи медистых песчаников — песчаников со значительными вкраплениями соединений меди. Разведанные запасы меди в этих странах значительно больше, чем в Чили — традиционном экспортере медной руды.

РУССКАЯ МЕДЬ. Первые в России медеплавильные производства были созданы, по-видимому, в XIII в. Из документов известно, что еще в 1213 г. недалеко от Архангельска было найдено Цильменское месторождение медной руды.

В 1479 г. в Москве уже существовала «пушечная изба» и делались бронзовые пушки разных калибров.

В XVI—XVII вв. Россия испытывала острую нужду в металлах и особенно в меди. «Для сыску медныя руды» русские умельцы отправлялись на север, за Волгу, на Урал. В 1652 г. казанский воевода доносил царю: «Медныя руды... сыскано много и заводы... к медному делу заводим». И действительно заводили. Известно, что за 12 лет, начиная с 1652 г., «в присылке было из Казани к Москве чистыя меди 4614 пуд 6 гривенок».

Но металла все равно не хватало. Не случайно Ломоносов писал, что металлы «...до трудов Петровых почти все получаемы были от окрестных народов, так что и военное оружие иногда у самих неприятелей нужда заставляла перекупать через другие руки дорогою ценой».

Петр I многое сделал для развития русской металлургии. К концу его царствования (в 1724 г.) только на Урале было 11 плавильных и 4 «переплавных» печей, выпускавших медь. Началась добыча цветных металлов и на Алтае.

А в 1760 г. в России было уже больше 50 медеплавильных заводов. Ежегодная выплавка меди достигла 180 тыс. пудов, или около 3 тыс. т. К середине XIX в. она еще удвоилась. В это время производство меди было сосредоточено в основном на Урале, Кавказе и в Казахстане.

МЕДНЫЕ ДЕНЬГИ. Петр I не раз высказывал мысль о необходимости замены серебряной разменной монеты на медную. При его жизни этот переход и был осуществлен. В 1700 г. появились мед-

ные «деньгá» — 1/2 копейки, «полушка» — 1/4 копейки и «полуполушка» — 1/8 копейки. Первая медная копейка отчеканена в 1704 г.

В 1766 г. на Алтае был организован новый Колыванский монетный двор. Неразумно было возить из Сибири медь, а в Сибирь монеты, отчеканенные из этой самой меди. В Колывани стали чеканить новые монеты из меди достоинством в 1, 5 и 10 копеек. На реверсе — оборотной стороне их — была надпись: «Сибирская монета» и герб Сибири — два соболя. За 15 лет, с 1766 по 1781 г. на Колыванском монетном дворе таких монет было отчеканено почти на 4 млн. рублей.

Современные медные монеты делаются из алюминиевой бронзы — сплава меди с 4,5—5,5% алюминия.

ПЕЧЬ ИЗ «СВЯТЫХ» КИРПИЧЕЙ. В 1919 г. геолог Н. Н. Урванцев обнаружил в Норильске остатки медеплавильной печи. Выяснилось, что она построена еще в 1872 г. купцом Сотниковым. О том, что на Таймыре есть руда, во второй половине прошлого века уже знали, но строительные материалы, особенно кирпич, обходились там очень дорого.

Предприимчивый купец добился от губернатора разрешения на строительство в Дудинке деревянной церкви. В губернаторской канцелярии, естественно, не знали про то, что в Дудинке уже есть церковь, но не деревянная, а каменная. Сотников получил лес и действительно построил из него церковь, а старую — разобрал и из «святых» кирпичей выстроил медеплавильную печь. На ней было выплавлено несколько сот пудов меди.

Так на 69-й параллели появилось первое металлургическое предприятие, которое можно считать «прадедушкой» известного всему миру Норильского горно-металлургического комбината.

ПЕРВАЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ. Первый в России цех электролитического рафинирования меди был построен на Калакентском заводе (Азербайджан).

«Делаются довольно удачные опыты получения чистой меди путем электролиза прямо из купферштейна; почисловые данные, а также подробности производства заводоуправление держит в тайне. На Калакентском заводе, где есть запас живой силы воды, делаются теперь грандиозные приготовления для электролиза, причем динамоэлектромашина Вернера Сименса будет приводиться в движение при помощи турбины».

Так сообщал об этом старейший в России научный «Горный журнал» в 1887 г.

«ДРАЗНЯТ» МЕДЬ. Электролитическому рафинированию меди обычно предшествует огневое. Его проводят в небольшой печи, отапливаемой нефтью, газом или угольной пылью. В печь вдувается воздух, который окисляет небольшую часть металла до закиси Cu_2O. Многие примеси, имеющие большее, чем медь, сродство к кислороду (железо, кобальт, сера, мышьяк), после расплавления металла отнимают кислород у закиси меди и всплывают на поверхность в виде шлака.

Но вместо старых примесей появляется новая — часть закиси меди остается непрореагировавшей, и чтобы удалить ее, медь «дразнят». Делается это так: в ванну с расплавленным металлом опускают свежеспиленное бревно. Ванна начинает бурлить. Кроме паров воды из бревна выделяются и продукты сухой перегонки древесины. Некоторые из них (водород, окись углерода) реагируют с закисью меди и восстанавливают ее. Одновременно из расплава удаляется растворенный в металле сернистый газ.

На многих заводах вместо древесины в процессе «дразнения» используют мазут или природный газ.

КРАСНАЯ И ЧЕРНАЯ. С кислородом медь реагирует очень легко, образуя два окисла — закись Cu_2O красного цвета и окись CuO черного цвета. Но также легко медь и восстанавливается. Это нетрудно проследить по тому, как меняет цвет медная пластинка при переносе из восстановительной зоны пламени в окислительную и обратно. На этом свойстве основано применение меди в качестве катализатора при производстве некоторых органических соединений. Медь служит переносчиком кислорода.

БЕЗ ВОДЫ — НИКАК. Сульфат меди существует обычно в виде кристаллогидратов, его молекула связана с несколькими молекулами воды. В медном купоросе, например, на одну молекулу $CuSO_4$ приходится пять молекул H_2O. Четыре из них при нагревании довольно легко отщепляются, но пятая удерживается очень крепко; чтобы оторвать ее, нужны очень высокие температуры. Безводный сульфат в отличие от кристаллогидратов имеет не синюю, а белую окраску. Он очень активно присоединяет воду и, естественно, при этом меняет цвет. Его применяют как реактив на присутствие воды в органических жидкостях. Если бензин, например, содержит хотя бы немного растворенной воды, то при добавлении безводного $CuSO_4$ последний моментально синеет.

МЕДНЫЕ «УСЫ». Известно, что практическая прочность всех металлов во много раз меньше теоретической. Причиной тому дислокации — нарушения в кристаллической структуре металлов.

Медь не исключение среди них. Не будь дислокаций, прочность меди измерялась бы сотнями (!) килограммов на квадратный миллиметр. И это не голая теория. Уже получены медные «усы» — нитевидные кристаллы, практически лишенные дислокаций; их прочность на растяжение около 300 кг/мм². Правда, диаметр этих кристаллов значительно меньше миллиметра — всего 1,25 мкм.

Медные «усы» получают так. В специальную печь помещают ванночку с химически чистым монохлоридом меди CuCl. Туда же подается тщательно очищенный водород. В печи поддерживается строго постоянная температура порядка 600° С. Происходит реакция $2CuCl+H_2=2Cu+2HCl$. Образующийся хлористый водород отводится в другой сосуд, где улавливается водой. Направленному росту кристалла способствует электрическое поле.

С увеличением размеров удельная прочность нитевидных кристаллов значительно уменьшается. Но несколько лет назад советским ученым И. А. Одингу и И. М. Копьевой удалось получить «усы» диаметром около 100 мкм из сплава железа и меди при восстановлении смеси $FeCl_2$ и CuCl.

ПРОИЗВОДСТВО И ПОТРЕБЛЕНИЕ. Они почти одинаковы — медь не принадлежит к числу металлов, спрос на которые бывает меньше предложения. По масштабам производства медь в наши дни уступает лишь железу и алюминию. В 1980 г. в капиталистических и развивающихся странах было выплавлено 6,9 млн. т меди — по сравнению с предыдущим годом ее производство сократилось на 6%.

ЧЕТЫРНАДЦАТЬ ИЗОТОПОВ. Сейчас известно 14 изотопов меди с массовыми числами от 57 до 70. Стабильных из них только два — медь-63 и медь-65. Лишь они и существуют в природе в соотношении 69,1 : 30,9. Из радиоактивных изотопов меди самый долгоживущий — изотоп с массовым числом 64 и периодом полураспада 12,8 часа.

ЦИНК



Рассказ об элементе № 30 — цинке — мы вопреки традиции начнем не с истории его открытия, а с самого важного его применения. Это тем более оправданно, что история цинка не отличается точностью дат. А по значению это несомненно один из важнейших цветных металлов.

Свидетельством первостепенной важности цинка выступает его относительная дешевизна. На мировом рынке дешевле его лишь железо и свинец. Даже алюминий и медь, которые производятся в бо́льших количествах, чем цинк,— дороже его. Малая стоимость цинка — результат, во-первых, больших масштабов, а во-вторых, относительной простоты его производства. О том, как получают цинк, расскажем чуть позже. Здесь же лишь укажем, что в 1980 г. в капиталистических и развивающихся странах было выплавлено 4,5 млн. т цинка. По масштабам производства он занимал законное свое третье место среди цветных металлов.

Цинк и сталь

Как бы громко ни называли наше время: «век полимеров», «век полупроводников», «атомный век» и так далее, по сути дела мы не вышли еще из века железного. Этот металл по-прежнему остается основой промышленности. По выплавке чугуна и стали и сейчас судят о мощи государства. А чугун и сталь подвержены коррозии, и, несмотря на значительные успехи, достигнутые человечеством в борьбе с «рыжим врагом», коррозия ежегодно губит десятки миллионов тонн металла.

Нанесение на поверхность стали и чугуна тонких пленок коррозионно-стойких металлов — важнейшее средство защиты от коррозии. А на первом месте среди всех металлопокрытий — и по важности, и по масштабам — стоят покрытия цинковые. На защиту стали идет 40% мирового производства цинка!

Оцинкованные ведра, оцинкованная жесть на крышах домов — вещи настолько привычные, настолько будничные,

что мы, как правило, не задумываемся, а почему, собственно, они оцинкованные, а не хромированные или никелированные? Если же такой вопрос возникает, то «железная логика» мигом выдает однозначный ответ: потому что цинк дешевле хрома и никеля. Но дело не в одной дешевизне.

Цинковое покрытие часто оказывается более надежным, нежели остальные, потому что цинк не просто механически защищает железо от внешних воздействий, он его химически защищает.

Кобальт, никель, кадмий, олово и другие металлы, применяемые для защиты железа от коррозии, в ряду активности металлов стоят после железа. Это значит, что они химически более стойки, чем железо. Цинк же и хром, наоборот, активнее железа. Хром в ряду активности стоит почти рядом с железом (между ними только галлий), а цинк — перед хромом.

Процессы атмосферной коррозии имеют электрохимическую природу и объясняются с электрохимических позиций. Но в принципе механизм защиты железа цинком состоит в том, что цинк — металл более активный — прежде, чем железо, реагирует с агрессивными компонентами атмосферы. Получается, словно металлы соблюдают правило солдатской дружбы: сам погибай, а товарища выручай... Конечно, металлы не солдаты, тем не менее цинк выручает железо, погибая.

Вот как это происходит.

В присутствии влаги между железом и цинком образуется микрогальванопара, в которой цинк — анод. Именно он и будет разрушаться при возникшем электрохимическом процессе, сохраняя в неприкосновенности основной металл. Даже если покрытие нарушено — появилась, допустим, царапина,— эти особенности цинковой защиты и ее надежность остаются неизменными. Ведь и в такой ситуации действует микрогальванопара, в которой цинк принесен в жертву, и, кроме того, обычно в процессе нанесения покрытия железо и цинк реагируют между собой. И чаще всего царапина оголяет не само железо, а интерметаллическое соединение железа с цинком, довольно устойчивое к действию влаги.

Существен и состав продукта, образующегося при «самопожертвовании» элемента № 30. Активный цинк реагирует с влагой воздуха и одновременно с содержащимся в нем углекислым газом. Образуется защитная пленка со-

става $2ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$, имеющая достаточную химическую стойкость, чтобы защитить от реакций и железо, и сам цинк. Но если цинк корродирует в среде, лишенной углекислоты, скажем, в умягченной воде парового котла, то пленка нужного состава образоваться не может, и в этом случае цинковое покрытие разрушается намного быстрее.

Как же наносят цинк на железо? Способов несколько. Поскольку цинк образует сплавы с железом, быстро растворяя его даже при невысоких температурах, можно наносить распыленный цинк на подготовленную стальную поверхность из специального пистолета. Можно оцинковывать сталь (это самый старый способ), просто окуная ее в расплавленный цинк. Кстати, плавится он при сравнительно низкой температуре (419,5° С). Есть, конечно, электролитические способы цинкования. Есть, наконец, метод шерардизации (по имени изобретателя), применяемый для покрытия небольших деталей сложной конфигурации, когда особенно важно сохранить неизменными размеры.

В герметически закрытом барабане детали, пересыпанные цинковой пылью, выдерживают в течение нескольких часов при 350—375° С. В этих условиях атомы цинка достаточно быстро диффундируют в основной материал; образуется железоцинковый сплав, слой которого не «уложен» поверх детали, а «внедрен» в нее.

Сплавы и немного истории

Уже упоминалось, что история элемента с атомным номером 30 достаточно путана. Но одно бесспорно: сплав меди и цинка — латунь — был получен намного раньше, чем металлический цинк. Самые древние латунные предметы, сделанные примерно в 1500 г. до н. э., найдены при раскопках в Палестине.

Приготовление латуни восстановлением особого камня — καδμεια (кадмея) углем в присутствии меди описано у Гомера, Аристотеля, Плиния Старшего. В частности, Аристотель писал о добываемой в Индии меди, которая «отличается от золота только вкусом».

Действительно, в довольно многочисленной группе сплавов, носящих общее название латуней, есть один (Л-96, или томпак, по цвету почти неотличимый от золота. Между прочим, томпак содержит меньше цинка, чем большин-

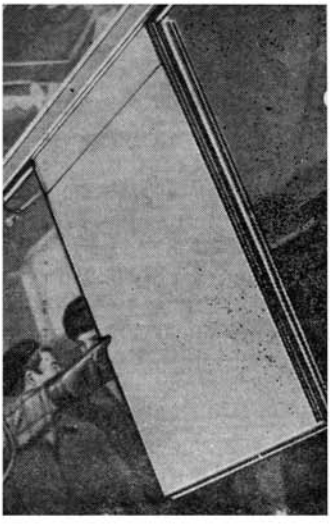
ство латуней: цифра за индексом Л означает процентное содержание меди. Значит, на долю цинка в этом сплаве приходится не больше 4%.

Можно предполагать, что металл из кадмея и в древности добавляли в медь не только затем, чтобы осветлить ее. Меняя соотношение цинка и меди, можно получить многочисленные сплавы с различными свойствами. Не случайно латуни поделены на две большие группы — альфа и бета-латуни. В первых цинка не больше 33%.

С увеличением содержания цинка пластичность латуни растет, но только до определенного предела: латунь с 33 и более процентами цинка при деформировании в холодном состоянии растрескивается; 33% Zn — рубеж роста пластичности, за которым латунь становится хрупкой.

Впрочем, могло случиться, что за основу классификации латуней взяли бы другой «порог» — все классификации условны, ведь и прочность латуней растет по мере увеличения в них содержания цинка, но тоже до определенного предела. Здесь предел иной — 47—50% Zn. Прочность латуни, содержащей 45% Zn, в несколько раз больше, чем сплава, отлитого из равных количеств цинка и меди.

Листовой цинк



Широчайший диапазон свойств латуней объясняется прежде всего хорошей совместимостью меди и цинка: они образуют серию твердых растворов с различной кристаллической структурой. Так же разнообразно и применение сплавов этой группы. Из латуней делают конденсаторные трубки и патронные гильзы, радиаторы и различную арматуру, множество других полезных вещей — всего не перечислить.

И что здесь особенно важно. Введенный в разумных пределах цинк всегда улучшает механические свойства меди (ее прочность, пластичность, коррозионную стойкость). И всегда при

этом он удешевляет сплав — ведь цинк намного дешевле меди. Легирование делает сплав более дешевым — такое встретишь не часто.

Цинк входит и в состав другого древнего сплава на медной основе. Речь идет о бронзе. Это раньше делили четко: медь плюс олово — бронза, медь плюс цинк — латунь. Теперь «грани стерлись». Сплав ОЦС-3-12-5 считается бронзой, но цинка в нем в четыре раза больше, чем олова. Бронза для отливки бюстов и статуй содержит (марка БХ-1) от 4 до 7% олова и от 5 до 8% цинка, т. е. называть ее латунью оснований больше — на 1%. А ее по-прежнему называют бронзой, да еще художественной...

До сих пор мы рассказывали только о защите цинком и о легировании цинком. Но есть и сплавы на основе элемента № 30. Хорошие литейные свойства и низкие температуры плавления позволяют отливать из таких сплавов сложные тонкостенные детали. Даже резьбу под болты и гайки можно получать непосредственно при отливке, если имеешь дело со сплавами на основе цинка.

Растущий дефицит свинца и олова заставил металлургов искать рецептуры новых типографских и антифрикционных сплавов. Доступный, довольно мягкий и относительно легкоплавкий цинк, естественно, привлек внимание в первую очередь. Почти 30 лет поисковых и исследовательских работ предшествовали появлению антифрикционных сплавов на цинковой основе. При небольших нагрузках они заметно уступают и баббитам и бронзам, но в подшипниках большегрузных автомобилей и железнодорожных вагонов, угледробилок и землечерпалок они стали вытеснять традиционные сплавы. И дело здесь не только в относительной дешевизне сплавов на основе цинка. Эти материалы прекрасно выдерживают большие нагрузки при больших скоростях в условиях, когда баббиты начинают выкрашиваться...

Цинковые сплавы появились и в полиграфии. Так, наряду с сурьмяно-оловянно-свинцовым сплавом — гартом для отливки шрифтов используют и так называемый сплав № 3, в котором содержится до 3% алюминия, 1,2—1,6% магния, остальное цинк. К роли цинка в полиграфии мы еще вернемся в рассказе о металлическом цинке.

Металлический цинк и снова немного истории

Когда впервые был выплавлен металлический цинк, точно не установлено. Известно, что в Индии его получали еще в V в. до н. э. Получение металлического цинка (под названием тутии или фальшивого серебра) описано у римского историка Страбона (60—20 годы до н. э.). Позже, однако, искусство выплавки цинка в Европе было утрачено. Правда, цинк ввозили из стран Востока, но в очень небольших количествах, и до середины XVIII в. он оставался редкостью.

Лишь в 1743 г. в Бристоле заработал первый в Европе цинковый завод. А ведь еще в конце XIII в. Марко Поло описывал, как получают этот металл в Персии. Крупнейшие ученые XVI в. Парацельс и Агрикола в своих трудах уделяли место выплавке цинка. В том же XVI в. были предприняты первые попытки выплавлять его в заводских условиях. Но производство «не пошло», технологические трудности оказались непреодолимыми. Цинк пытались получать точно так же, как и другие металлы. Руду обжигали, превращая цинк в окись, затем эту окись восстанавливали углем...

Цинк, естественно, восстанавливался, взаимодействуя с углем, но... не выплавлялся. Не выплавлялся потому, что этот металл уже в плавильной печи испарялся — температура его кипения всего 906° С. А в печи был воздух. Встречая его, пары активного цинка реагировали с кислородом, и вновь образовывался исходный продукт — окись цинка.

Наладить цинковое производство в Европе удалось лишь после того, как руду стали восстанавливать в закрытых ретортах без доступа воздуха. Примерно так же «черновой» цинк получают и сейчас, а очищают его рафинированием. Пирометаллургическим способом сейчас получают примерно половину производимого в мире цинка, а другую половину — гидрометаллургическим.

Следует иметь в виду, что чисто цинковые руды в природе почти не встречаются. Соединения цинка (обычно 1—5% в пересчете на металл) входят в состав полиметаллических руд. Полученные при обогащении руды цинковые концентраты содержат 48—65% Zn, до 2% меди, до 2% свинца, до 12% железа. И плюс доли процента рассеянных и редких металлов...

Сложный химический и минералогический состав руд, содержащих цинк, был одной из причин, по которым цинковое производство рождалось долго и трудно. В переработке полиметаллических руд и сейчас еще есть нерешенные проблемы... Но вернемся к пирометаллургии элемента № 30 — в этом процессе проявляются сугубо индивидуальные особенности этого элемента.

При резком охлаждении пары цинка сразу же, минуя жидкое состояние, превращаются в твердую пыль. Это несколько осложняет производство, хотя элементный цинк считается нетоксичным. Часто бывает нужно сохранить цинк именно в виде пыли, а не переплавлять его в слитки.

В пиротехнике цинковую пыль применяют, чтобы получить голубое пламя. Цинковая пыль используется в производстве редких и благородных металлов. В частности, таким цинком вытесняют золото и серебро из цианистых растворов. Как ни парадоксально, но и при получении самого цинка (и кадмия) гидрометаллургическим способом применяется цинковая пыль — для очистки раствора сульфата цинка от меди и кадмия. Но это еще не все. Вы никогда не задумывались, почему металлические мосты, пролеты заводских цехов и другие крупногабаритные изделия из металла чаще всего окрашивают в серый цвет?

Главная составная часть применяемой во всех этих случаях краски — все та же цинковая пыль. Смешанная с окисью цинка и льняным маслом, она превращается в краску, которая отлично предохраняет от коррозии. Эта краска к тому же дешева, эластична, хорошо прилипает к поверхности металла и не отслаивается при температурных перепадах.

Мышиный цвет тоже скорее достоинство, чем недостаток. Изделия, которые покрывают такой краской, должны быть немарки и в то же время опрятны.

На свойствах цинка сильно сказывается степень его чистоты. При 99,9 и 99,99% чистоты цинк хорошо растворяется в кислотах. Но стоит «прибавить» еще одну девятку (99,999%), и цинк становится нерастворимым в кислотах даже при сильном нагревании. Цинк такой чистоты отличается и большой пластичностью: его можно вытягивать в тонкие нити. А обычный цинк можно прокатать в тонкие листы, лишь нагрев его до 100—150° С. Нагретый до 250° С и выше, вплоть до точки плавления, цинк опять становит-

ся хрупким — происходит очередная перестройка его кристаллической структуры.

Листовой цинк широко применяют в производстве гальванических элементов. Первый «вольтов столб» состоял из кружочков цинка и меди. И в современных химических источниках тока отрицательный электрод чаще всего делается из элемента № 30.

Значительна роль этого элемента в полиграфии. Мы уже упоминали о типографских сплавах на основе цинка, но главное в другом. Из цинка делают клише, позволяющие воспроизвести в печати рисунки и фотографии. Специально приготовленный и обработанный типографский цинк воспринимает фотоизображение. Это изображение в нужных местах защищают краской, и будущее клише протравливают кислотой. Изображение приобретает рельефность, опытные граверы подчищают его, делают пробные оттиски, а потом эти клише идут в печатные машины.

К полиграфическому цинку предъявляют особые требования: прежде всего он должен иметь мелкокристаллическую структуру, особенно на поверхности слитка. Поэтому цинк, предназначенный для полиграфии, всегда отливают в закрытые формы. Для «выравнивания» структуры применяют отжиг при 375° С с последующим медленным охлаждением и горячей прокаткой. Строго лимитируют и присутствие в таком металле примесей, особенно свинца. Если его много, то нельзя будет вытравить клише так, как это нужно. Если же свинца меньше 0,4%, то трудно получить нужную мелкокристаллическую структуру. Вот по этой кромке и «ходят» металлурги, стремясь удовлетворить запросы полиграфии.

Коротко о соединениях цинка

Еще при первых попытках выплавить цинк из руды у средневековых химиков получался белый налет, который в книгах того времени называли двояко: либо «белым снегом» (nix alba), либо «философской шерстью» (lana philosophica). Нетрудно догадаться, что это была окись цинка ZnO — вещество, которое есть в жилище каждого городского жителя наших дней.

Этот «снег», будучи замешанным на олифе, превращается в цинковые белила — самые распространенные из всех белил. Окись цинка нужна не только для малярных дел,

ею широко пользуются многие отрасли промышленности. Стекольная — для получения молочного стекла и (в малых дозах) для увеличения термостойкости обычных стекол. В резиновой промышленности и производстве линолеума окись цинка используют как наполнитель. Известная цинковая мазь на самом деле не цинковая, а окисноцинковая. Препараты на основе ZnO эффективны при кожных заболеваниях.

Наконец, с кристаллической окисью цинка связана одна из самых больших научных сенсаций 20-х годов нашего века. В 1924 г. один из радиолюбителей города Томска установил рекорд дальности приема. Детекторным приемником он в Сибири принимал передачи радиостанций Франции и Германии, причем слышимость была более отчетливой, чем у владельцев одноламповых приемников. Как это могло произойти? Дело в том, что детекторный приемник томского любителя был смонтирован по схеме сотрудника нижегородской радиолаборатории О. В. Лосева.

Лосев установил, что если в колебательный контур определенным образом включен кристалл окиси цинка, то последний будет усиливать колебания высокой частоты и даже возбуждать незатухающие колебания. В наши «веселые транзисторные дни» такое событие прошло бы почти незамеченным, но в 1924 г. изобретение Лосева представлялось революционным. Вот что говорилось в редакционной статье американского журнала «Radio-News», целиком посвященной работе нижегородского изобретателя: «Изобретение О. В. Лосева из Государственной радиоэлектрической лаборатории в России делает эпоху, и теперь кристалл заменит лампу!»

Автор статьи оказался провидцем: кристалл действительно заменил лампу; правда, это не лосевский кристалл окиси цинка, а кристаллы других веществ. Но, между прочим, среди широко применяемых полупроводниковых материалов есть соединения цинка. Это его селениды и теллуриды, антимонид и арсенид.

Еще более важно применение некоторых соединений цинка, прежде всего его сульфида, для покрытия светящихся экранов телевизоров, осциллографов, рентгеновских аппаратов. Под действием коротковолнового излучения или электронного луча сернистый цинк приобретает способность светиться, причем эта способность сохраняется и после того, как прекратилось облучение.

Резерфорд, впервые столкнувшись с явлением послесвечения сернистого цинка, воспользовался им для подсчета вылетающих из ядра альфа-частиц. В несложном приборчике, спинтарископе, ударяясь об экран, покрытый сульфидом цинка, эти частицы высекали вспышку, видимую глазом. А если частицы падают на экран достаточно часто, то вместо вспышек появляется постоянное свечение.

Биологическая роль цинка

Фармацевты и медики жалуют многие соединения элемента № 30. Со времен Парацельса до наших дней в фармакопее значатся глазные цинковые капли (0,25%-ный раствор $ZnSO_4$). Как присыпка издавна применяется цинковая соль стеариновой кислоты. Фенолсульфонат цинка — хороший антисептик. Суспензия, в которую входят инсулин, протамин и хлорид цинка — эффективное средство против диабета, действующее лучше, чем чистый инсулин.

И вместе с тем многие соединения цинка, прежде всего его сульфат и хлорид, токсичны.

Цинк — один из важных микроэлементов. И в то же время избыток цинка для растений вреден.

Биологическая роль цинка двояка и не до конца выяснена. Установлено, что цинк — обязательная составная часть фермента крови карбоангидразы. Этот фермент содержится в эритроцитах. Карбоангидраза ускоряет выделение углекислого газа в легких. Кроме того, она помогает превратить часть CO_2 в ион HCO_3^-, играющий важную роль в обмене веществ.

Но вряд ли только карбоангидразой ограничивается роль цинка в жизни животных и человека. И если бы было так, то трудно было бы объяснить токсичность соединений элемента № 30.

Известно, что довольно много цинка содержится в яде змей, особенно гадюк и кобр. Но в то же время известно, что соли цинка специфически угнетают активность этих же самых ядов; как показали опыты, под действием солей цинка яды не разрушаются. Как объяснить такое противоречие? Считают, что высокое содержание цинка в яде — это то средство, которым змея от собственного яда защищается. Но такое утверждение еще требует строгой экспериментальной проверки. Ждут выяснения и многие другие детали общей проблемы «цинк и жизнь»...

Сравнительно недавно установлено, что в биологических макромолекулах — ДНК, РНК и белках,— в субклеточных органеллах, в клетках и отдельных органах при злокачественном перерождении растет содержание ионов некоторых металлов. Концентрация цинка увеличивается в полтора — два раза и даже втрое. Причины пока неизвестны, но естественно предположение, что это может указать путь к ранней диагностике рака.

Что можно сказать в заключение об элементе № 30. Только одно: элемент этот не очень эффектный, но для всех нас он разносторонне важен.

БУРУНДУЧНАЯ РУДА. Наиболее распространенный минерал цинка — сфалерит, или цинковая обманка ZnS. Разнообразные примеси придают этому веществу всевозможные цвета. Видимо, за это минерал и называют обманкой. Цинковую обманку считают первичным минералом, из которго образовались другие минералы элемента № 30: смитсонит $ZnCO_3$, цинкит ZnO, каламин $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. На Алтае нередко можно встретить полосатую «бурундучную» руду — смесь цинковой обманки и бурого шпата. Кусок такой руды издали похож на полосатого зверька.

СЛОВО «ЦИНК». Латинское zincum переводится как «белый налет». Откуда пошло это слово, точно не установлено. Некоторые историки науки и лингвисты считают, что оно идет от персидского «ченг», хотя это название относится не к цинку, а вообще к камням. Другие связывают его с древнегерманским «цинко», означавшим, в частности, бельмо на глазу.

За многие века знакомства человечества с цинком название его неоднократно менялось: «спелтер», «тутия», «шпиаутер»... Общепризнанным название «цинк» стало лишь в 20-х годах XX в.

ЦИНКОВЫЙ ЧЕМПИОН. Во всяком деле есть свой чемпион: чемпион по бегу, по боксу, по танцам, по скоростной варке пищи, по отгадыванию кроссвордов... С именем Чемпиона (Чемпиона с большой буквы) связана история первых в Европе цинковых производств. На имя Джона Чемпиона был выдан патент на дистилляционный способ получения цинка из окисленных руд. Случилось это в 1739 г., а к 1743 г. был построен завод в Бристоле с ежегодной продукцией 200 т цинка. Через 19 лет тот же Д. Чемпион запатентовал способ получения цинка из сульфидных руд.

НЕ В НОЧЬ ПОД ИВАНА КУПАЛУ. По старинным преданиям, папоротник цветет лишь в ночь под Ивана Купалу и охраняет этот цветок нечистая сила. В действительности папоротник как

споровое растение не цветет вообще, но слова «папоротниковые цветы» можно встретить на страницах вполне серьезных научных журналов. Так называют характерные узоры цинковых покрытий. Эти узоры возникают благодаря специальным добавкам сурьмы (до 0,3%) или олова (0,5%), которые вводят в ванны горячего цинкования. На некоторых заводах «цветы» получают иначе,— прижимая горячий оцинкованный лист к рифленому транспортеру.

НЕ БАТАРЕЯ, НО АККУМУЛЯТОР. Первый в мире электромотор был сконструирован академиком Б. С. Якоби. В 1838 г. всеобщее восхищение вызвал его электроход — лодка с электрическим двигателем, возившая вверх и вниз по Неве до 14 пассажиров. Мотор получал ток от гальванических батарей. В хоре восторженных откликов диссонансом прозвучало мнение известного немецкого химика Юстуса Либиха: «Гораздо выгоднее прямо сжигать уголь для получения теплоты или работы, чем расходовать этот уголь на добывание цинка, а затем уже сжиганием его в батареях получать работу в электродвигателях». В конечном счете Либих оказался прав наполовину: как источник питания электродвигателей батареи скоро перестали применять. Их заменили аккумуляторами, способными восполнять запасы энергии. В аккумуляторах до последнего времени цинк не применяли. Лишь в наши дни появились аккумуляторы с электродами из серебра и цинка. В частности, такой аккумулятор работал на борту третьего советского искусственного спутника Земли.

ЦИНК, МЕДЬ И ХОЛОД. Почему теплолюбивые растения боятся холода, а карликовая, к примеру, береза растет в Заполярье? Вопрос не праздный. Ботаники считают, что чувствительность растений к холоду определяется прежде всего особенностями фотосинтеза. Повлиять на фотосинтетический аппарат можно, воздействуя на семена солями цинка. Ростки огурцов из обработанных ими семян оказались не столь чувствительными к холоду, как контрольные. А вот соли меди на такие же семена оказали совершенно противоположное действие: ростки огурцов стали еще бо́льшими неженками,

ЦИНК И ХАРАКТЕР. С любопытной закономерностью столкнулись зоологи несколько лет назад. Крысы (самки!), получавшие пищу, в которой напрочь отсутствовал цинк, становились отчаянными драчуньями, и эта особенность характера передалась по наследству, причем крысам-дочкам больше, чем крысам-сыновьям.

ГАЛЛИЙ



Об элементе с атомным номером 31 большинство читателей помнят только, что это один из трех элементов, предсказанных и наиболее подробно описанных Д. И. Менделеевым, и что галлий — весьма легкоплавкий металл: чтобы превратить его в жидкость, достаточно тепла ладони.

Впрочем, галлий — не самый легкоплавкий из металлов (даже если не считать ртуть). Его температура плавления 29,75° С, а цезий плавится при 28,5° С; только цезий, как и всякий щелочной металл, в руки не возьмешь, поэтому на ладони, естественно, галлий расплавить легче, чем цезий.

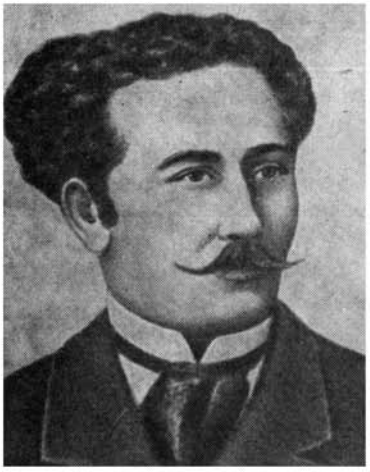
Свой рассказ об элементе № 31 мы умышленно начали с упоминания о том, что известно почти всем. Потому что это «известное» требует пояснений. Все знают, что галлий предсказан Менделеевым, а открыт Лекоком де Буабодраном, но далеко не всем известно, как произошло открытие. Почти все знают, что галлий легкоплавок, но почти никто не может ответить на вопрос, почему он легкоплавок.

Как был открыт галлий

Французский химик Поль Эмиль Лекок де Буабодран вошел в историю как открыватель трех новых элементов: галлия (1875), самария (1879) и диспрозия (1886). Первое из этих открытий принесло ему славу.

В то время за пределами Франции он был мало известен. Ему было 38 лет, занимался он преимущественно спектроскопическими исследованиями. Спектроскопистом Лекок де Буабодран был хорошим, и это в конечном счете привело к успеху: все три свои элемента он открыл методом спектрального анализа.

В 1875 г. Лекок де Буабодран исследовал спектр цинковой обманки, привезенной из Пьеррфита (Пиренеи). В этом спектре и была обнаружена новая фиолетовая линия (длина волны 4170 Å). Новая линия свидетельствовала о присутствии в минерале неизвестного элемента, и, вполне естественно, Лекок де Буабодран приложил макси-



Поль Эмиль Лекок де Буабодран (1838—1912) — французский химик и спектроскопист. Методом спектрального анализа он в 1875 г. открыл предсказанный Д. И. Менделеевым экаалюминий и назвал его галлием. Позже он открыл еще два новых элемента — самарий (1879) и диспрозий (1886)

мум усилий, чтобы этот элемент выделить. Сделать это оказалось непросто: содержание нового элемента в руде было меньше 0,1%, и во многом он был подобен цинку *. После длительных опытов ученому удалось-таки получить новый элемент, но в очень небольшом количестве. Настолько небольшом (меньше 0,1 г), что изучить его физические и химические свойства Лекок де Буабодран смог далеко не полно.

Сообщение об открытии галлия — так в честь Франции (Галлия — ее латинское название) был назван новый элемент — появилось в докладах Парижской академии наук.

Это сообщение прочел Д. И. Менделеев и узнал в галлии предсказанный им пятью годами раньше экаалюминий. Менделеев тут же написал в Париж. «Способ открытия и выделения, а также немногие описанные свойства заставляют предполагать, что новый металл не что иное, как экаалюминий»,— говорилось в его письме. Затем он повторял предсказанные для этого элемента свойства. Более того, никогда не держа в руках крупинки галлия, не видя его в глаза, русский химик утверждал, что первооткрыватель элемента ошибся, что плотность нового металла не может

---

* О том, как получают галлий из цинковой обманки, рассказано ниже.

быть равна 4,7, как писал Лекок де Буабодран,— она должна быть больше, примерно 5,9—6,0 г/см³!

Как это ни странно, но о существовании периодического закона первый из его утвердителей, «укрепителей», узнал лишь из этого письма. Он еще раз выделил и тщательно очистил крупицы галлия, чтобы проверить результаты первых опытов. Некоторые историки науки считают, что делалось это с целью посрамить самоуверенного русского «предсказателя». Но опыт показал обратное: ошибся первооткрыватель. Позже он писал: «Не нужно, я думаю, указывать на исключительное значение, которое имеет плотность нового элемента в отношении подтверждения теоретических взглядов Менделеева».

Почти точно совпали с данными опыта и другие предсказанные Менделеевым свойства элемента № 31. «Предсказания Менделеева оправдались с незначительными отклонениями: экаалюминий превратился в галлий». Так характеризует это событие Энгельс в «Диалектике природы».

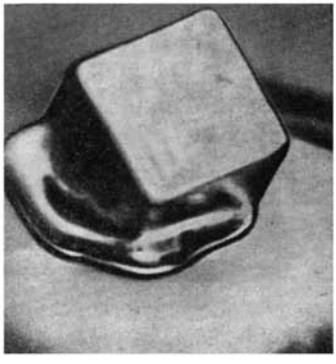
Нужно ли говорить, что открытие первого из предсказанных Менделеевым элементов значительно укрепило позиции периодического закона.

Почему галлий легкоплавок?

Предсказывая свойства галлия, Менделеев считал, что этот металл должен быть легкоплавким, поскольку его аналоги по группе — алюминий и индий — тоже тугоплавкостью не отличаются.

Но температура плавления галлия необычно низкая, в пять раз ниже, чем у индия. Объясняется это необычным строением кристаллов галлия. Его кристаллическая решетка образована не отдельными атомами (как у «нормальных» металлов), а двухатомными молекулами. Молекулы Ga_2 очень устойчивы, они сохраняются даже при переводе галлия в жид-

Галлий плавится на ладони



кое состояние. Но между собой эти молекулы связаны лишь слабыми вандерваальсовыми силами, и для разрушения их связи нужно совсем немного энергии.

С двухатомностью молекул связаны еще некоторые свойства элемента № 31. В жидком состоянии галлий плотнее и тяжелее, чем в твердом. Электропроводность жидкого галлия также больше, чем твердого.

На что галлий похож?

Внешне — больше всего на олово: серебристо-белый мягкий металл, на воздухе он не окисляется и не тускнеет.

А по большинству химических свойств галлий близок к алюминию. Как и у алюминия, на внешней орбите атома галлия три электрона. Как и алюминий, галлий легко, даже на холоду, взаимодействует с галогенами (кроме иода). Оба металла легко растворяются в серной и соляной кислотах, оба реагируют со щелочами и дают амфотерные гидроокиси. Константы диссоциации реакций

$$Ga(OH)_3 \rightarrow Ga^{3+} + 3OH^-$$

и

$$H_3GaO_3 \rightarrow 3H^+ + GaO_3^{3-}$$

— величины одного порядка.

Есть, однако, и отличия в химических свойствах галлия и алюминия.

Сухим кислородом галлий заметно окисляется лишь при температуре выше 260° С, а алюминий, если лишить его защитной окисной пленки, окисляется кислородом очень быстро.

С водородом галлий образует гидриды, подобные гидридам бора. Алюминий же способен только растворять водород, но не вступать с ним в реакцию.

А еще галлий похож на графит, на кварц, на воду.

На графит — тем, что оставляет серый след на бумаге.

На кварц — электрической и тепловой анизотропностью.

Величина электрического сопротивления кристаллов галлия зависит от того, вдоль какой оси проходит ток. Отношение максимума к минимуму равно 7 — больше, чем у любого другого металла. То же и с коэффициентом теплового расширения.

Величины его в направлении трех кристаллографических осей (кристаллы галлия ромбические) относятся как 31 : 16 : 11.

А на воду галлий похож тем, что, затвердевая, он расширяется. Прирост объема заметный — 3,2%.

Уже одно сочетание этих противоречивых сходств говорит о неповторимой индивидуальности элемента № 31.

Кроме того, у него есть свойства, не присущие ни одному элементу. Расплавленный, он может многие месяцы оставаться в переохлажденном состоянии при температуре ниже точки плавления. Это единственный из металлов, который остается жидкостью в огромном интервале температур от 30 до 2230° С, причем летучесть его паров минимальна. Даже в глубоком вакууме он заметно испаряется лишь при 1000° С. Пары галлия в отличие от твердого и жидкого металла одноатомны. Превращение двухатомного комплекса Ga_2 в два одиночных атома требует больших затрат энергии; этим и объясняется трудность испарения галлия.

Большой температурный интервал жидкого состояния — основа одного из главных технических применений элемента № 31.

На что галлий годен?

Галлиевые термометры позволяют в принципе измерить температуру от 30 до 2230° С. Сейчас выпускаются галлиевые термометры для температур до 1200° С.

Элемент № 31 идет на производство легкоплавких сплавов, используемых в сигнальных устройствах. Сплав галлия с индием плавится уже при 16° С. Это самый легкоплавкий из всех известных сплавов.

Как элемент III группы, способствующий усилению в полупроводнике «дырочной» проводимости, галлий (чистотой не меньше 99,999%) применяют как присадку к германию и кремнию.

Интерметаллические соединения галлия с элементами V группы — сурьмой и мышьяком — сами обладают полупроводниковыми свойствами.

Добавка галлия в стеклянную массу позволяет получить стекла с высоким коэффициентом преломления световых лучей, а стекла на основе Ga_2O_3 хорошо пропускают инфракрасные лучи.

Жидкий галлий отражает 88% падающего на него света, твердый — немногим меньше. Поэтому делают очень простые в изготовлении галлиевые зеркала — галлиевое покрытие можно наносить даже кистью.

Иногда используют способность галлия хорошо смачивать твердые поверхности, заменяя им ртуть в диффузионных вакуумных насосах. Такие насосы лучше «держат» вакуум, чем ртутные.

Предпринимались попытки применить галлий в атомных реакторах, но вряд ли результаты этих попыток можно считать успешными. Мало того, что галлий довольно активно захватывает нейтроны (сечение захвата 2,71 барна), он еще реагирует при повышенных температурах с большинством металлов.

Галлий не стал атомным материалом. Правда, его искусственный радиоактивный изотоп ^{72}Ga (с периодом полураспада 14,2 часа) применяют для диагностики рака костей. Хлорид и нитрат галлия-72 адсорбируются опухолью, и, фиксируя характерное для этого изотопа излучение, медики почти точно определяют размеры инородных образований.

Как видите, практические возможности элемента № 31 достаточно широки. Использовать их полностью пока не удается из-за трудности получения галлия — элемента довольно редкого ($1{,}5 \cdot 10^{-3}$% веса земной коры) и очень рассеянного.

Собственных минералов галлия известно немного. Первый и самый известный его минерал, галлит $CuGaS_2$, обнаружен лишь в 1956 г. Позже были найдены еще два минерала, совсем уже редких.

Обычно же галлий находят в цинковых, алюминиевых, железных рудах, а также в каменном угле — как незначительную примесь. И что характерно: чем больше эта примесь, тем труднее ее извлечь, потому что галлия больше в рудах тех металлов (алюминий, цинк), которые близки ему по свойствам. Основная часть земного галлия заключена в минералах алюминия.

Извлечение галлия — «удовольствие» дорогое. Поэтому элемент № 31 используется в меньших количествах, чем любой его сосед по периодической системе.

Не исключено, конечно, что наука ближайшего будущего откроет в галлии нечто такое, что он станет совершенно необходимым и незаменимым, как это случи-

лось с другим элементом, предсказанным Менделеевым,— германием. Всего 30 лет назад его применяли еще меньше, чем галлий, а потом началась «эра полупроводников».

ПОИСКИ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ. Свойства галлия предсказаны Д. И. Менделеевым за пять лет до открытия этого элемента. Гениальный русский химик строил свои предсказания на закономерностях изменения свойств по группам периодической системы. Но и для Лекока де Буабодрана открытие галлия не было счастливой случайностью. Талантливый спектроскопист, он еще в 1863 г. обнаружил закономерности в изменении спектров близких по свойствам элементов. Сравнивая спектры индия и алюминия, он пришел в выводу, что у этих элементов может быть «собрат», линии которого заполнили бы пробел в коротковолновой части спектра. Именно такую недостающую линию он искал и нашел в спектре цинковой обманки из Пьеррфита.

Приводим для сравнения таблицу основных свойств предсказанного Д. И. Менделеевым экаалюминия и открытого Лекоком де Буабодраном галлия.

Экаалюминий	Галлий
Атомный вес около 68	Атомный вес 69,72
Должен быть низкоплавким	Температура плавления 29,75° С
Удельный вес близок к 6,0	Удельный вес 5,9 (в твердом состоянии) и 6,095 (в жидком)
Атомный объем 11,5	Атомный объем 11,8
Не должен окисляться на воздухе	Слегка окисляется только при красном калении
При высокой температуре должен разлагать воду	При высокой температуре разлагает воду
Формулы соединений: $EaCl_3$, Ea_2O_3, $Ea_2(SO_4)_3$	Формулы соединений: $GaCl_3$, Ga_2O_3, $Ga_2(SO_4)_3$
Должен образовывать квасцы $Ea_2(SO_4)_3Me_2SO_4 \cdot 24H_2O$, но труднее, чем алюминий	Образует квасцы состава $(NH_4)Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Окись Ea_2O_3 должна легко восстанавливаться и давать металл более летучий, чем Al, а потому можно ожидать, что экаалюминий будет открыт путем спектрального анализа	Галлий легко восстанавливается из окиси прокаливанием в токе водорода, открыт при помощи спектрального анализа

ИГРА СЛОВ? Некоторые историки науки видят в названии элемента № 31 не только патриотизм, но и нескромность его первооткрывателя. Принято считать, что слово «галлий» происходит от латинского Gallia (Франция). Но при желании в том же слове можно усмотреть намек на слово «петух»! По-латыни «петух» — gallus, по-французски — le coq. Лекок де Буабодран?

В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВОЗРАСТА. В минералах галлий часто сопутствует алюминию. Интересно, что соотношение этих элементов в минерале зависит от времени образования минерала. В полевых шпатах один атом галлия приходится на 120 тыс. атомов алюминия. В нефелинах, образовавшихся намного позже, это соотношение уже 1 : 6000, а в еще более «молодой» окаменевшей древесине — всего 1 : 13.

ПЕРВЫЙ ПАТЕНТ. Первый патент на применение галлия взят еще в самом начале XX в. Элемент № 31 хотели использовать в дуговых электрических лампах.

СЕРУ ВЫТЕСНЯЕТ, СЕРОЙ ЗАЩИЩАЕТСЯ. Интересно происходит взаимодействие галлия с серной кислотой. Оно сопровождается выделением элементной серы. При этом сера обволакивает поверхность металла и препятствует его дальнейшему растворению. Если же обмыть металл горячей водой, реакция возобновится и будет идти до тех пор, пока на галлии не нарастет новая «шкура» из серы.

ВРЕДНОЕ ВЛИЯНИЕ. Жидкий галлий взаимодействует с большинством металлов, образуя сплавы и интерметаллические соединения с довольно низкими механическими свойствами. Именно поэтому соприкосновение с галлием приводит многие конструкционные материалы к потере прочности. Наиболее устойчив к действию галлия бериллий: при температуре до 1000° С он успешно противостоит агрессивности элемента № 31.

И ОКИСЬ ТОЖЕ! Незначительные добавки окиси галлия заметно влияют на свойства окисей многих металлов. Так, примесь Ga_2O_3 к окиси цинка значительно уменьшает ее спекаемость. Зато растворимость цинка в таком окисле намного больше, чем в чистом. А у двуокиси титана при добавлении Ga_2O_3 резко падает электропроводность.

КАК ПОЛУЧАЮТ ГАЛЛИЙ. Промышленных месторождений галлиевых руд в мире не найдено. Поэтому галлий приходится извлекать из очень небогатых им цинковых и алюминиевых руд.

Поскольку состав руд и содержание в них галлия неодинаковы, способы получения элемента № 31 довольно разнообразны. Расскажем для примера, как извлекают галлий из цинковой обманки — минерала, в котором этот элемент был обнаружен впервые.

Прежде всего цинковую обманку ZnS обжигают, а образовавшиеся окислы выщелачивают серной кислотой. Вместе с многими другими металлами галлий переходит в раствор. Преобладает в этом растворе сульфат цинка — основной продукт, который надо очистить от примесей, в том числе и от галлия. Первая стадия очистки — осаждение так называемого железного шлама. При постепенной нейтрализации кислого раствора этот шлам выпадает в осадок. В нем оказывается около 10% алюминия, 15% железа и (что для нас сейчас наиболее важно) 0,05—0,1% галлия. Для извлечения галлия шлам выщелачивают кислотой или едким натром — гидроокись галлия амфотерна. Щелочной способ удобнее, поскольку в этом случае можно делать аппаратуру из менее дорогих материалов.

Под действием щелочи соединения алюминия и галлия переходят в раствор. Когда этот раствор осторожно нейтрализуют, гидроокись галлия выпадает в осадок. Но в осадок переходит и часть алюминия. Поэтому осадок растворяют еще раз, теперь уже в соляной кислоте. Получается раствор хлористого галлия, загрязненный преимущественно хлористым алюминием. Разделить эти вещества удается экстракцией. Приливают эфир и, в отличие от $AlCl_3$, $GaCl_3$ почти полностью переходит в органический растворитель. Слои разделяют, отгоняют эфир, а полученный хлорид галлия еще раз обрабатывают концентрированным едким натром, чтобы перевести в осадок и отделить от галлия примесь железа. Из этого щелочного раствора и получают металлический галлий. Получают электролизом при напряжении 5,5 в. Осаждают галлий на медном катоде.

ГАЛЛИЙ И ЗУБЫ. Долгое время считалось, что галлий токсичен. Лишь в последние десятилетия это неправильное мнение опровергнуто. Легкоплавкий галлий заинтересовал стоматологов. Еще в 1930 г. было впервые предложено заменить галлием ртуть в композициях для пломбирования зубов. Дальнейшие исследования и у нас, и за рубежом подтвердили перспективность такой замены. Безртутные металлические пломбы (ртуть заменена галлием) уже применяются в стоматологии.

ГЕРМАНИЙ



Этот элемент не так прочен, как титан или вольфрам. Он не может служить почти неисчерпаемым источником энергии, как уран или плутоний. Не свойственна ему и высокая электропроводность, сделавшая медь главным металлом электротехники. И не германий, а железо — главный элемент нынешней техники в целом.

Тем не менее этот элемент — один из самых важных для технического прогресса, потому что наряду с кремнием и даже раньше кремния германий стал важнейшим полупроводниковым материалом.

Здесь уместен вопрос: а что же такое полупроводники и полупроводимость? Однозначно ответить на него иногда затрудняются даже специалисты. «Точное определение полупроводимости затруднительно и зависит от того, какое свойство полупроводников рассматривается»,— этот уклончивый ответ заимствован из вполне респектабельного научного труда по полупроводникам. Есть, правда, и очень четкое определение: «Полупроводник — один проводник на два вагона»,— но это уже из области фольклора...

Главное в элементе № 32 то, что он полупроводник. К объяснению этого его свойства мы еще вернемся. Пока же о германии как о физико-химической «личности».

Экасилиций — нептуний — ангулярий — германий

Существование элемента экасилиция — аналога кремния предсказано Д. И. Менделеевым еще в 1871 г. А в 1886 г. один из профессоров Фрейбергской горной академии открыл новый минерал серебра — аргиродит. Этот минерал был затем передан профессору технической химии Клеменсу Винклеру для полного анализа.

Сделали это не случайно: 48-летний Винклер считался лучшим аналитиком академии.

Довольно быстро он выяснил, что серебра в минерале 74,72%, серы — 17,13, ртути — 0,31, закиси железа — 0,66,

окиси цинка — 0,22%. И почти 7% веса нового минерала приходилось на долю некоего непонятного элемента, скорее всего еще неизвестного. Винклер выделил неопознанный компонент аргиродита, изучил его свойства и понял, что действительно нашел новый элемент — предсказанный Менделеевым экасилиций. Такова вкратце история элемента с атомным номером 32.

Однако неправильно было бы думать, что работа Винклера шла гладко, без сучка, без задоринки. Вот что пишет по этому поводу Менделеев в дополнениях к восьмой главе «Основ химии»: «Сперва (февраль 1886 г.) недостаток материала, отсутствие спектра в пламени горелки и растворимость многих соединений германия затрудняли исследования Винклера...» Обратите внимание на «отсутствие спектра в пламени». Как же так? Ведь в 1886 г. уже существовал метод спектрального анализа; этим методом на Земле уже были открыты рубидий, цезий, таллий, индий, а на Солнце — гелий. Ученые достоверно знали, что каждому химическому элементу свойствен совершенно индивидуальный спектр, и вдруг отсутствие спектра!

Объяснение появилось позже. Характерные спектральные линии у германия есть — с длиной волн 2651,18, 3039,06 Å и еще несколько. Но все они лежат в невидимой ультрафиолетовой части спектра, и можно считать удачей приверженность Винклера традиционным методам анализа — именно они привели к успеху.

Так выглядит чистый германий. Отколотый угол напоминает о большой хрупкости этого вещества



Примененный Винклером способ выделения германия похож на один из нынешних промышленных методов получения элемента № 32. Вначале германий, содержавшийся в аргиродите, был переведен в двуокись, а затем этот белый порошок нагревали до 600—700° С в атмосфере водорода. Реакция очевидна: $GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$.

Так был впервые получен



Клеменс Винклер (1838—1904) — немецкий химик, один из «укрепителей», по словам Менделеева, периодического закона. В 1886 г. при анализе нового минерала серебра — аргиродита он открыл новый элемент — германий, который сначала Винклер принял за предсказанную Менделеевым экасурьму, но потом убедился, что это экасилиций — один из трех неоткрытых элементов, описанных русским ученым наиболее подробно

относительно чистый германий. Винклер сначала намеревался назвать новый элемент нептунием в честь планеты Нептун. (Как и элемент № 32, эта планета была предсказана раньше, чем открыта). Но потом оказалось, что такое имя раньше присваивалось одному ложно открытому элементу, и, не желая компрометировать свое открытие, Винклер отказался от первого намерения. Не принял он и предложения назвать новый элемент ангулярием, т. е. «угловатым, вызывающим споры» (а споров это открытие действительно вызвало немало). Правда, французский химик Рамон, выдвинувший такую идею, говорил позже, что его предложение было не более чем шуткой. Винклер назвал новый элемент германием в честь своей страны, и это название утвердилось.

Германий как он есть

Вероятно, подавляющему большинству читателей видеть германий не приходилось. Элемент этот достаточно редкий, дорогой, предметов ширпотреба из него не делают, а германиевая «начинка» полупроводниковых приборов имеет настолько малые размеры, что разглядеть, какой он, германий, трудно, даже если разломать корпус прибора. Поэтому расскажем об основных свой-

ствах германия, его внешнем виде, особенностях. А вы попробуйте мысленно проделать те несложные операции, которые не раз приходилось делать автору.

Извлекаем из упаковки стандартный слиток германия. Это небольшое тело почти правильной цилиндрической формы, диаметром от 10 до 35 и длиной в несколько десятков миллиметров.

Некоторые справочники утверждают, что элемент № 32 серебристого цвета, но это не всегда верно: цвет германия зависит от обработки его поверхности. Иногда он кажется почти черным, иногда похож на сталь, но иногда бывает и серебристым.

Рассматривая германиевый слиток, не забывайте, что он стоит примерно столько же, сколько золотой, и хотя бы поэтому ронять его на пол не следует. Но есть и другая причина, намного более важная: германий почти так же хрупок, как стекло, и может соответственно себя вести. Мне приходилось видеть, как после такой неудачи небрежный экспериментатор долго ползал по полу, пытаясь собрать все осколки до единого... По внешнему виду германий нетрудно спутать с кремнием. Эти элементы не только конкуренты, претендующие на звание главного полупроводникового материала, но и аналоги. Впрочем, несмотря на сходство многих технических свойств и внешнего облика, отличить германиевый слиток от кремниевого довольно просто: германий в два с лишним раза тяжелее кремния (плотность 5,33 и 2,33 г/см^3 соответственно).

Последнее утверждение нуждается в уточнении, хотя, казалось бы, цифры исключают комментарий. Дело в том, что цифра 5,33 относится к германию-I — самой распространенной и самой важной из пяти аллотропических модификаций элемента № 32. Одна из них аморфная, четыре кристаллические. Из кристаллических германий-I самый легкий. Его кристаллы построены так же, как кристаллы алмаза, но если для углерода такая структура определяет и максимальную плотность, то у германия есть и более плотные «упаковки». Высокое давление при умеренном нагреве (30 тыс. атм и 100° С) преобразует Ge-I в Ge-II с кристаллической решеткой, как у белого олова.

Подобным же образом можно получить еще более плотные, чем Ge-II, Ge-III и Ge-IV.

Все «необычные» модификации кристаллического германия превосходят Ge-I и электропроводностью. Упоминание именно об этом свойстве не случайно: величина удельной электропроводности (или обратная величина — удельное сопротивление) для элемента-полупроводника особенно важна.

Но что такое полупроводник?

Главное свойство

Формально, полупроводник — это вещество с удельным сопротивлением от тысячных долей до миллионов омов на 1 см.

Рамки «от» и «до» очень широкие, но место германия в этом диапазоне совершенно определенное. Сопротивление сантиметрового кубика из чистого германия при 18° С равно 72 ом. При 19° С сопротивление того же кубика уменьшается до 68 ом. Это вообще характерно для полупроводников — значительное изменение электрического сопротивления при незначительном изменении температуры. С ростом температуры сопротивление обычно падает. Оно существенно изменяется и под влиянием облучения, и при механических деформациях.

Замечательна чувствительность германия (как, впрочем, и других полупроводников) не только к внешним воздействиям. На свойства германия сильно влияют даже ничтожные количества примесей. Не менее важна химическая природа примесей.

Добавка элемента V группы позволяет получить полупроводник с электронным типом проводимости. Так готовят ГЭС (германий электронный, легированный сурьмой). Добавив же элемент III группы, мы создадим в нем дырочный тип проводимости (чаще всего это ГДГ — германий дырочный, легированный галлием).

Напомним, что «дырки» — это места, освобожденные электронами, перешедшими на другой энергетический уровень. «Квартиру», освобожденную переселенцем, может тут же занять его сосед, но у того тоже была своя квартира. Переселения совершаются одно за другим, и дырка сдвигается.

Сочетание областей с электронной и дырочной проводимостью легло в основу самых важных полупроводниковых приборов — диодов и транзисторов.

Например, вплавляя в пластинку ГЭС индий и создавая таким образом область с дырочной проводимостью, получаем выпрямляющее устройство — диод. Он пропускает электрический ток преимущественно в одном направлении — из области с дырочной проводимостью к электронной. Вплавив индий с обеих сторон пластинки ГЭС, превращаем эту пластинку в основу транзистора.

Первый в мире германиевый транзистор создан в 1948 г., а уже через 20 лет выпускались сотни миллионов таких приборов.

Германиевые диоды и триоды нашли широкое применение в радиоприемниках и телевизорах, счетно-решающих устройствах и в разнообразной измерительной аппаратуре.

Германий применяют и в других первостепенно важных областях современной техники: для измерения низких температур, для обнаружения инфракрасного излучения и т. д.

Для всех этих областей нужен германий очень высокой чистоты — физической и химической. Химическая чистота такая, чтобы количество вредных примесей не превышало одной десятимиллионной процента (10^{-7}%). Физическая чистота — это минимум дислокаций, нарушений в кристаллической структуре. Для достижения ее выращивают монокристаллический германий: весь слиток — один кристалл.

Ради этой немыслимой чистоты

В земной коре германия не очень мало — $7 \cdot 10^{-4}$% ее массы. Это больше, чем свинца, серебра, вольфрама. Германий обнаружен на Солнце и в метеоритах. Германий есть на территории всех стран. Но промышленными месторождениями минералов германия, по-видимому, не располагает ни одна промышленно развитая страна. Германий очень рассеян. Минералы, в которых этого элемента больше 1%,— аргиродит, германит, ультрабазит и другие, включая открытые лишь в последние десятилетия реньерит, штотит, конфильдит и плюмбогерманит — большая редкость. Они не в состоянии покрыть мировую потребность в этом важном элементе.

А основная масса земного германия рассеяна в минералах других элементов, в углях, в природных водах, в

почве и живых организмах. В каменном угле, например, содержание германия может достигать десятой доли процента. Может, но достигает далеко не всегда. В антраците, например, его почти нет... Словом, германий — всюду и нигде.

Поэтому способы концентрирования германия очень сложны и разнообразны. Они зависят прежде всего от вида сырья и содержания в нем этого элемента.

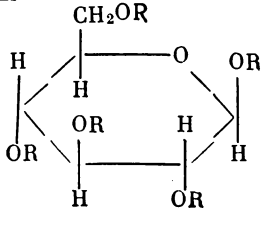
Руководителем комплексного изучения и решения германиевой проблемы в СССР был академик Николай Петрович Сажин. О том, как зарождалась советская промышленность полупроводников, рассказано в его статье, опубликованной в журнале «Химия и жизнь» (1967, № 9) за полтора года до кончины этого выдающегося ученого и организатора науки.

Чистая двуокись германия впервые в нашей стране была получена в начале 1941 г. Из нее сделали германиевое стекло с очень высоким коэффициентом преломления света. Исследования элемента № 32 и способов его возможного получения возобновились после войны, в 1947 г. Теперь германий интересовал ученых именно как полупроводник.

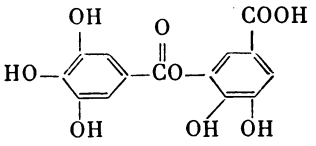
На содержание этого элемента были обследованы многие руды — свинцовые, цинковые, железные, отходы различных химических производств, каменные угли нескольких бассейнов. Потребовались чувствительные, доступные и удобные методы анализа на германий, и вскоре они были разработаны советским ученым В. А. Назаренко.

Новые методы анализа помогли выявить новый источник германиевого сырья — надсмольные воды коксохимических заводов. Германия в них не больше 0,0003%, но с помощью дубового экстракта из них оказалось несложно осадить германий в виде таннидного комплекса.

Главная составляющая таннина — сложный эфир глюкозы



где R — радикал мета-дигалловой кислоты



Он способен связывать германий, даже если концентрация этого элемента в растворе исчезающе мала.

Из полученного осадка, разрушив органику, нетрудно получить концентрат, содержащий до 45% двуокиси германия.

Дальнейшие превращения уже мало зависят от вида сырья. Восстанавливают германий водородом (так поступал еще Винклер), но прежде нужно отделить окись германия от многочисленных примесей. Для решения этой задачи оказалось очень полезным удачное сочетание свойств одного из соединений германия.

Четыреххлористый германий $GeCl_4$ — летучая жидкость с низкой температурой кипения (83,1° С). Следовательно, ее удобно очищать дистилляцией и ректификацией (процесс идет в кварцевых колоннах с насадкой).

Четыреххлористый германий почти нерастворим в концентрированной соляной кислоте. Следовательно, для очистки $GeCl_4$ можно применить растворение примесей соляной кислотой.

Очищенный $GeCl_4$ обрабатывают водой, из которой с помощью ионообменных смол предварительно изъяты практически все загрязнения. Признаком нужной чистоты служит увеличение удельного сопротивления воды до 15—20 млн. Ом · см.

Под действием воды происходит гидролиз четыреххлористого германия: $GeCl_4 + 2H_2O \rightarrow GeO_2 + 4HCl$. Заметим, что это «записанное наоборот» уравнение реакции, в которой получают четыреххлористый германий.

Затем следует восстановление GeO_2 очищенным водородом: $GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$. Получается порошкообразный германий, который сплавляют, а затем дополнительно очищают методом зонной плавки. Между прочим, этот метод очистки материалов был разработан в 1952 г. именно для очистки полупроводникового германия.

Примеси, необходимые для придания германию того или иного типа проводимости (электронной или дырoч-

ной), вводят на последних стадиях производства, т. е. при зонной плавке и в процессе выращивания монокристалла.

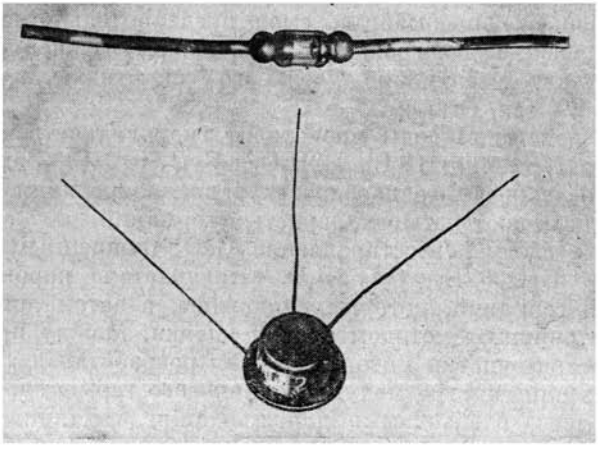
Под натиском кремния

С тех пор как в 1942 г. было установлено, что в радиолокационных системах часть электронных ламп выгодно заменять полупроводниковыми детекторами, интерес к германию рос из года в год. Изучение этого ранее нигде не применявшегося элемента способствовало развитию науки в целом и прежде всего физики твердого тела. А значение полупроводниковых приборов — диодов, транзисторов, термисторов, тензорезисторов, фотодиодов и других — для развития радиоэлектроники и техники в целом настолько велико и настолько известно, что говорить о нем в возвышенных тонах еще раз как-то неудобно.

До 1965 г. бóльшая часть полупроводниковых приборов делалась на германиевой основе. Но в последующие годы стал развиваться процесс постепенного вытеснения «экасилиция» самим силициумом.

Кремниевые полупроводниковые приборы выгодно отличаются от германиевых прежде всего лучшей работо-

Германиевые диод и триод

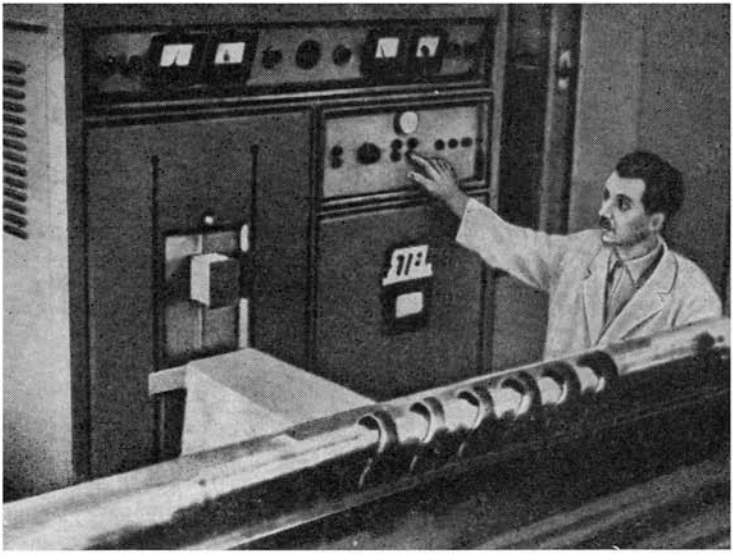


способностью при повышенных температурах и меньшими обратными токами. Большим преимуществом кремния оказалась и устойчивость его двуокиси к внешним воздействиям. Именно она позволила создать более прогрессивную — планарную технологию производства полупроводниковых приборов, состоящую в том, что кремниевую пластинку нагревают в кислороде или смеси кислорода с водяным паром и она покрывается защитным слоем SiO_2.

Вытравив затем в нужных местах «окошки», через них вводят легирующие примеси, здесь же присоединяют контакты, а прибор в целом тем временем защищен от внешних воздействий. Для германия такая технология пока невозможна: устойчивость его двуокиси недостаточна.

Под натиском кремния, арсенида галлия и других полупроводников германий утратил положение главного полупроводникового материала. В 1968 г. в США производилось уже намного больше кремниевых транзисторов, чем германиевых.

Установка для очистки германия методом зонной плавки



Сейчас мировое производство германия, по оценкам зарубежных специалистов, составляет 90—100 т в год. Его позиции в технике достаточно прочны.

Во-первых, полупроводниковый германий заметно дешевле полупроводникового кремния.

Во-вторых, некоторые полупроводниковые приборы проще и выгоднее делать по-прежнему из германия, а не из кремния.

В-третьих, физические свойства германия делают его практически незаменимым при изготовлении приборов некоторых типов, в частности туннельных диодов.

Все это дает основание полагать, что значение германия всегда будет велико.

ЕЩЕ ОДИН ТОЧНЫЙ ПРОГНОЗ. О прозорливости Д. И. Менделеева, описавшего свойства трех еще не открытых элементов, написано много. Не желая повторяться, хотим лишь обратить внимание на точность менделеевского прогноза. Сопоставьте сведенные в таблицу данные Менделеева и Винклера.

Экасилиций	Германий
Атомный вес 72	Атомный вес 72,6
Удельный вес 5,5	Удельный вес 5,469
Атомный объем 13	Атомный объем 13,57
Высший окисел EsO_2	Высший окисел GeO_2
Удельный вес его 4,7	Удельный вес его 4,703
Хлористое соединение $EsCl_4$ — жидкость с температурой кипения около 90° С	Хлористое соединение $GeCl_4$ — жидкость с температурой кипения 83°С
Соединение с водородом EsH_4 газообразно	Соединение с водородом GeH_4 газообразно
Металлоорганическое соединение $Es(C_2H_5)_4$ с температурой кипения 160° С	Металлоорганическое соединение $Ge(C_2H_5)_4$ с температурой кипения 163,5° С

ПИСЬМО КЛЕМЕНСА ВИНКЛЕРА

«Милостивый государь!

Разрешите мне при сем передать Вам оттиск сообщения, из которого следует, что мной обнаружен новый элемент «германий». Сначала я был того мнения, что этот элемент заполняет пробел между сурьмой и висмутом в Вашей замечательно проникновенно построенной периодической системе и что этот элемент совпадает

с Вашей экасурьмой, но все указывает на то, что здесь мы имеем дело с экасилицием.

Я надеюсь вскоре сообщить Вам более подробно об этом интересном веществе; сегодня я ограничиваюсь лишь тем, что уведомляю Вас о весьма вероятном триумфе Вашего гениального исследования и свидетельствую Вам свое почтение и глубокое уважение.

Преданный Клеменс Винклер
Фрейберг, Саксония
26 февраля 1886 г.»

МЕНДЕЛЕЕВ ОТВЕТИЛ: «Так как открытие германия является венцом периодической системы, то Вам, как «отцу» германия, принадлежит этот венец; для меня же является ценной моя роль предшественника и то дружеское отношение, которое я встретил у Вас».

ГЕРМАНИЙ И ОРГАНИКА. Первое элементоорганическое соединение элемента № 32, тетраэтилгерманий, получено Винклером из четыреххлористого германия. Интересно, что ни одно из полученных до сих пор элементоорганических соединений германия не ядовито, в то время как большинство свинец- и оловоорганических соединений (эти элементы — аналоги германия) токсичны.

КАК ВЫРАЩИВАЮТ ГЕРМАНИЕВЫЙ МОНОКРИСТАЛЛ. На поверхность расплавленного германия помещают германиевый же кристалл — «затравку», которую постепенно поднимают автоматическим устройством; температура расплава чуть выше температуры плавления германия (937° С). Затравку вращают, чтобы монокристалл «обрастал мясом» равномерно со всех сторон. Важно, что в процессе такого роста происходит то же самое, что при зонной плавке: в «нарост» (твердую фазу) переходит почти исключительно германий, а большая часть примесей остается в расплаве.

ГЕРМАНИЙ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ. Классический полупроводник германий оказался причастен к решению другой важной проблемы — созданию сверхпроводящих материалов, работающих при температуре жидкого водорода, а не жидкого гелия. Водород, как известно, переходит из газообразного в жидкое состояние при температуре — 252,6° С, или 20,5 К. В начале 70-х годов была получена пленка из сплава германия с ниобием толщиной всего в несколько тысяч атомов. Эта пленка сохраняет сверхпроводимость при температуре 24,3 К и ниже.

МЫШЬЯК



Наш рассказ об элементе не очень распространенном, но достаточно широко известном; об элементе, свойства которого до несовместимости противоречивы. Так же трудно совместить и роли, которые играл и играет этот элемент в жизни человечества. В разное время. в разных обстоятельствах, в разном виде он выступает как яд и как целительное средство, как вредный и опасный отход производства, как компонент полезнейших, незаменимых веществ. Итак, элемент с атомным номером 33.

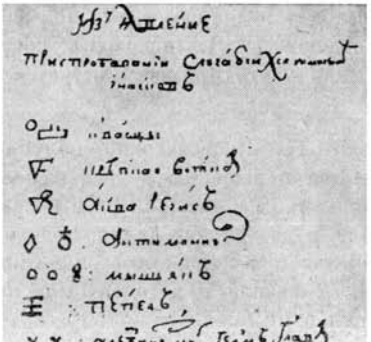
История в тезисах

Поскольку мышьяк относится к числу элементов, точная дата открытия которых не установлена, ограничимся констатацией лишь нескольких достоверных фактов:

известен мышьяк с глубокой древности:

в трудах Диоскорида (I в. н. э.) упоминается о прокаливании вещества, которое сейчас называют сернистым мышьяком;

в III—IV в. в отрывочных записях, приписываемых Зосимосу, есть упоминание о металлическом мышьяке;



Рукопись Петра I с перечнем «случающихся химических значков». В пятой сверху строке округлые символы с явственно различимой подписью: мышьяк

у греческого писателя Олимпиодоруса (V в. н. э.) описано изготовление белого мышьяка обжигом сульфида;

в VIII в. арабский алхимик Гебер получил трехокись мышьяка;

в средние века люди начали сталкиваться с трехокисью мышьяка при переработке мышьяксодержащих руд, и белый дым газообразного As_2O_3 получил название рудного дыма;

получение свободного металлического мышьяка приписывают немецкому алхимику Альберту фон Больштедту и относят примерно к 1250 г., хотя греческие и арабские алхимики бесспорно получали мышьяк (нагреванием его трехокиси с органическими веществами) раньше Больштедта;

в 1733 г. доказано, что белый мышьяк — это «земля», окись металлического мышьяка;

в 1760 г. француз Луи Клод Каде получил первое органическое соединение мышьяка, известное как жидкость Каде или окись «какодила»; формула этого вещества $[(CH_3)_2As]_2O$;

в 1775 г. Карл Вильгельм Шееле получил мышьяковистую кислоту и мышьяковистый водород;

в 1789 г. Антуан Лоран Лавуазье признал мышьяк самостоятельным химическим элементом.

Элементный мышьяк — серебристо-серое или оловянно-белое вещество, в свежем изломе обладающее металлическим блеском. Но на воздухе он быстро тускнеет. При нагревании выше 600° С мышьяк возгоняется, не плавясь, а под давлением 37 атм плавится при 818° С. Мышьяк — единственный металл, у которого температура кипения при нормальном давлении лежит ниже точки плавления.

Мышьяк — яд

В сознании многих слова «яд» и «мышьяк» идентичны. Так уж сложилось исторически. Известны рассказы о ядах Клеопатры. В Риме славились яды Локусты. Обычным орудием устранения политических и прочих противников яд был также в средневековых итальянских республиках. В Венеции, например, при дворе держали специалистов-отравителей. И главным компонентом почти всех ядов был мышьяк.

В России закон, запрещающий отпускать частным лицам «купоросное и янтарное масло, крепкую водку, мышьяк и чилибуху», был издан еще в царствование Анны Иоанновны — в январе 1733 г. Закон был чрезвы-

чайно строг и гласил: «Кто впредь тем мышьяком и прочими вышеозначенными материалы торговать станут и с тем пойманы или на кого донесено будет, тем и учинено будет жестокое наказание и сосланы имеют в ссылку без всякия пощады, тож ученено будет и тем, которые мимо аптек и ратуш у кого покупать будут. А ежели кто, купя таковые ядовитые материалы, чинить будет повреждение людям, таковые по розыску не токмо истязаны, но и смертию казнены будут, смотря по важности дела неотменно».

На протяжении веков соединения мышьяка привлекали (да и сейчас продолжают привлекать) внимание фармацевтов, токсикологов и судебных экспертов.

Узнавать отравление мышьяком криминалисты научились безошибочно. Если в желудке отравленных находят белые фарфоровидные крупинки, то первым делом возникает подозрение на мышьяковистый ангидрид As_2O_3. Эти крупинки вместе с кусочками угля помещают в стеклянную трубку, запаивают ее и нагревают. Если в трубке есть As_2O_3, то на холодных частях трубки появляется серо-черное блестящее кольцо металлического мышьяка. После охлаждения конец трубки отламывают, уголь удаляют, а серо-черное кольцо нагревают. При этом кольцо перегоняется к свободному концу трубки, давая белый налет мышьяковистого ангидрида. Реакции здесь такие:

$$As_2O_3 + 3C \rightarrow As_2 + 3CO \text{ или}$$

$$2As_2O_3 + 3C \rightarrow 2As_2 + 3CO_2;$$

$$2As_2 + 3O_2 \rightarrow 2As_2O_3.$$

Полученный белый налет помещают под микроскоп: уже при малом увеличении видны характерные блестящие кристаллы в виде октаэдров.

Мышьяк обладает способностью долго сохраняться в одном месте. Поэтому при судебно-химических исследованиях в лабораторию доставляют образцы земли, взятой из шести участков возле места захоронения человека, которого могли отравить, а также части его одежды, украшения, доски гроба...

Симптомы мышьяковистого отравления — металлический вкус во рту, рвота, сильные боли в животе. Позже судороги, паралич, смерть. Наиболее известное и общедоступное про-

тивоядие при отравлении мышьяком — молоко, точнее, главный белок молока казеин, образующий с мышьяком нерастворимое соединение, не всасывающееся в кровь.

Мышьяк в форме неорганических препаратов смертелен в дозах 0,05—0,1 г, и тем не менее мышьяк присутствует во всех растительных и животных организмах. (Это доказано французским ученым Орфила еще в 1838 г.) Морские растительные и животные организмы содержат в среднем стотысячные, а пресноводные и наземные — миллионные доли процента мышьяка. Микрочастицы мышьяка усваиваются и клетками человеческого организма, элемент № 33 содержится в крови, тканях и органах; особенно много его в печени — от 2 до 12 мг на 1 кг веса.

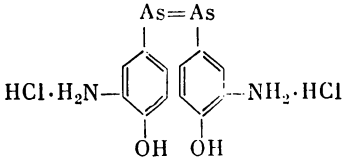
Ученые предполагают, что микродозы мышьяка повышают устойчивость организма к действию вредных микробов.

Мышьяк — лекарство

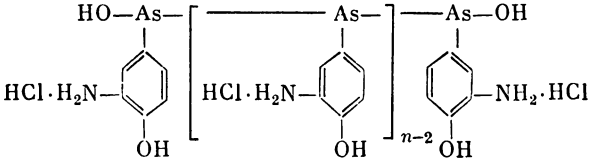
Врачи констатируют, что кариес зубов в наше время — самая распространенная болезнь. Трудно найти человека, у которого нет хотя бы одного пломбированного зуба. Болезнь начинается с разрушения кальциевых солей зубной эмали, и тогда начинают свое гадкое дело болезнетворные микробы. Проникая сквозь ослабевшую броню зуба, они атакуют его более мягкую внутреннюю часть. Образуется «кариозная полость», и если посчастливится оказаться у зубного врача на этой стадии, можно отделаться сравнительно легко: кариозная полость будет очищена и заполнена пломбировочным материалом, а зуб останется живым. Но если вовремя не обратиться к врачу, кариозная полость доходит до пульпы — ткани, содержащей нервы, кровеносные и лимфатические сосуды. Начинается ее воспаление, и тогда врач, во избежание худшего, решает убить нерв. Подается команда: «мышьяк!», и на обнаженную инструментом пульпу кладут крупинку пасты величиной с булавочную головку. Мышьяковистая кислота, входящая в состав этой пасты, быстро диффундирует в пульпу (боль, которая при этом ощущается, не что иное, как «последний крик» умирающей пульпы), и через 24—48 часов все кончено — зуб мертв. Теперь врач может безболезненно удалить пульпу

и заполнить пульповую камеру и корневые каналы антисептической пастой, а «дырку» запломбировать.

Не только в стоматологии пользуются мышьяком и его соединениями. Всемирную известность приобрел сальварсан, 606-й препарат Пауля Эрлиха — немецкого врача, открывшего в начале XX в. первое эффективное средство борьбы с люэсом. Это действительно был 606-й из испытанных Эрлихом мышьяковистых препаратов. Первоначально этому желтому аморфному порошку приписывали формулу



Лишь в 50-х годах, когда сальварсан уже перестали применять как средство против люэса, малярии, возвратного тифа, советский ученый М. Я. Крафт установил его истинную формулу. Оказалось, что сальварсан имеет полимерное строение



Величина n в зависимости от способа получения может колебаться от 8 до 40.

На смену сальварсану пришли другие мышьяковистые препараты, более эффективные и менее токсичные, в частности его производные: новарсенол, миарсенол и др.

Используют в медицинской практике и некоторые неорганические соединения мышьяка. Мышьяковистый ангидрид As_2O_3, арсенит калия $KAsO_2$, гидроарсенат натрия $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (в минимальных дозах, разумеется) тормозят окислительные процессы в организме, усиливают кроветворение. Те же вещества — как наружное — назначают при некоторых кожных заболеваниях. Именно мышьяку и его соединениям приписывают целебное действие некоторых минеральных вод.

Думаем, что приведенных примеров достаточно для подтверждения тезиса, заключенного в названии этой главы.

Мышьяк — оружие уничтожения

Вновь приходится возвращаться к смертоносным свойствам элемента № 33. Не секрет, что его широко использовали, а возможно, и сейчас используют в производстве химического оружия, не менее преступного, чем ядерное.

Соединения мышьяка входят во все основные группы известных боевых отравляющих веществ (ОВ). Среди ОВ общеядовитого действия — арсин, мышьяковистый водород AsH_3 *. Это самое ядовитое из всех соединений мышьяка: достаточно в течение получаса подышать воздухом, в литре которого содержится 0,00005 г AsH_3, чтобы через несколько дней отправиться на тот свет. Концентрация AsH_3 0,005 г/л убивает мгновенно. Считают, что биохимический механизм действия AsH_3 состоит в том, что его молекулы «блокируют» молекулы фермента эритроцитов — каталазы; из-за этого в крови накапливается перекись водорода, разрушающая кровь. Активированный уголь сорбирует арсин слабо, поэтому против арсина обычный противогаз не защитник.

В годы первой мировой войны были попытки применить арсин, но летучесть и неустойчивость этого вещества помогли избежать его массового применения. Сейчас, к сожалению, технические возможности для длительного заражения местности арсином есть. Он образуется при реакции арсенидов некоторых металлов с водой. Да и сами арсениды опасны для людей и животных, американские войска во Вьетнаме доказали это... Арсениды многих металлов тоже следовало бы отнести к числу ОВ общего действия.

Другая большая группа отравляющих веществ — вещества раздражающего действия — почти целиком состоит из соединений мышьяка. Ее типичные представители дифенилхлорарсин $(C_6H_5)_2AsCl$ и дифенилцианарсин $(C_6H_5)_2AsCN$.

---

* Заметим попутно, что соединения трехвалентного мышьяка более ядовиты, чем соединения, в которых мышьяк пятивалентен.

Вещества этой группы избирательно действуют на нервные окончания слизистых оболочек — главным образом оболочек верхних дыхательных путей. Это вызывает рефлекторную реакцию организма освободиться от раздражителя, чихая или кашляя. В отличие от слезоточивых ОВ эти вещества даже при легком отравлении действуют и после того, как пораженный выбрался из отравленной атмосферы. В течение нескольких часов человека сотрясает мучительный кашель, появляется боль в груди и в голове, начинают непроизвольно течь слезы. Плюс к этому рвота, одышка, чувство страха; все это доводит до совершенного изнурения. И вдобавок эти вещества вызывают общее отравление организма.

Среди отравляющих веществ кожно-нарывного действия — люизит, реагирующий с сульфогидрильными SH-группами ферментов и нарушающий ход многих биохимических процессов. Впитываясь через кожу, люизит вызывает общее отравление организма. Это обстоятельство в свое время дало повод американцам рекламировать люизит под названием «роса смерти».

Но хватит об этом. Человечество живет надеждой, что отравляющие вещества, о которых мы рассказали (и еще многие им подобные), никогда больше не будут использованы.

Мышьяк — стимулятор технического прогресса

Самая перспективная область применения мышьяка, несомненно, полупроводниковая техника. Особое значение приобрели в ней арсениды галлия GaAs и индия InAs. Арсенид галлия нужен также для важного направления электронной техники — оптоэлектроники, возникшей в 1963—1965 гг. на стыке физики твердого тела, оптики и электроники. Этот же материал помог создать первые полупроводниковые лазеры.

Почему арсениды оказались перспективными для полупроводниковой техники? Чтобы ответить на этот вопрос, напомним коротко о некоторых основных понятиях физики полупроводников: «валентная зона», «запрещенная зона» и «зона проводимости».

В отличие от свободного электрона, который может обладать любой энергией, электрон, заключенный в атоме, может обладать только некоторыми, вполне определенны-

ми значениями энергии. Из возможных значений энергии электронов в атоме складываются энергетические зоны. В силу известного принципа Паули, число электронов в каждой зоне не может быть больше некоего определенного максимума. Если зона пуста, то она, естественно, не может участвовать в создании проводимости. Не участвуют в проводимости и электроны целиком заполненной зоны: раз нет свободных уровней, внешнее электрическое поле не может вызывать перераспределения электронов и тем самым создать электрический ток. Проводимость возможна лишь в частично заполненной зоне. Поэтому тела с частично заполненной зоной относят к металлам, а тела, у которых энергетический спектр электронных состояний состоит из заполненных и пустых зон,— к диэлектрикам или полупроводникам.

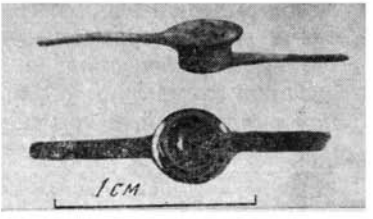
Напомним также, что целиком заполненные зоны в кристаллах называются валентными зонами, частично заполненные и пустые — зонами проводимости, а энергетический интервал (или барьер) между ними — запрещенной зоной.

Основное различие между диэлектриками и полупроводниками состоит именно в ширине запрещенной зоны: если для преодоления ее нужна энергия больше 3 эв, то кристалл относят к диэлектрикам, а если меньше — к полупроводникам.

По сравнению с классическими полупроводниками IV группы — германием и кремнием — арсениды элементов III группы обладают двумя преимуществами. Ширину запрещенной зоны и подвижность носителей заряда в них можно варьировать в более широких пределах. А чем подвижнее носители заряда, тем при больших частотах может работать полупроводниковый прибор. Ширину запрещенной зоны выбирают в зависимости от назначения прибора.

Так, для выпрямителей и усилителей, рассчитанных на работу при повышенной температуре, применяют материал с большой шириной запрещенной зоны, а для охлаждаемых приемников инфракрасного излучения — с малой.

Туннельные диоды на основе арсенида галлия



Арсенид галлия приобрел особую популярность потому, что у него хорошие электрические характеристики, которые он сохраняет в широком интервале температур — от минусовых до плюс 500° С. Для сравнения укажем, что арсенид индия, не уступающий GaAs по электрическим свойствам, начинает терять их уже при комнатной температуре, германий — при 70—80, а кремний — при 150—200° С.

Мышьяк используют и в качестве легирующей добавки, которая придает «классическим» полупроводникам (Si, Ge) проводимость определенного типа *. При этом в полупроводнике создается так называемый переходный слой, и в зависимости от назначения кристалла его легируют так, чтобы получить переходный слой на различной глубине. В кристаллах, предназначенных для изготовления диодов, его «прячут» поглубже; если же из полупроводниковых кристаллов будут делать солнечные батареи, то глубина переходного слоя — не более одного микрометра.

Мышьяк как ценную присадку используют и в цветной металлургии. Так, добавка к свинцу 0,2—1% As значительно повышает его твердость. Дробь, например, всегда делают из свинца, легированного мышьяком — иначе не получить строго шарообразной формы дробинок.

Добавка 0,15—0,45% мышьяка в медь увеличивает ее прочность на разрыв, твердость и коррозионную стойкость при работе в загазованной среде. Кроме того, мышьяк увеличивает текучесть меди при литье, облегчает процесс волочения проволоки.

Добавляют мышьяк в некоторые сорта бронз, латуней, баббитов, типографских сплавов.

И в то же время мышьяк очень часто вредит металлургам. В производстве стали и многих цветных металлов умышленно идут на усложнение процесса — лишь бы удалить из металла весь мышьяк. Присутствие мышьяка в руде делает производство вредным. Вредным дважды: во-первых, для здоровья людей; во-вторых, для металла — значительные примеси мышьяка ухудшают свойства почти всех металлов и сплавов.

Таков элемент № 33, заслуженно пользующийся скверной репутацией, и тем не менее во многих случаях очень полезный.

* О двух типах проводимости подробно рассказано в статье «Германий».

СПРОС МЕНЬШЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ. Содержание мышьяка в земной коре всего 0,0005%, но этот элемент достаточно активен, и потому минералов, в состав которых входит мышьяк, свыше 120. Главный промышленный минерал мышьяка — арсенопирит FeAsS. Крупные медно-мышьяковые месторождения есть в США, Швеции, Норвегии и Японии, мышьяково-кобальтовые — в Канаде, мышьяково-оловянные — в Боливии и Англии. Кроме того, известны золото-мышьяковые месторождения в США и Франции. Советский Союз располагает многочисленными месторождениями мышьяка в Якутии и на Кавказе, в Средней Азии и на Урале, в Сибири и на Чукотке, в Казахстане и в Забайкалье. Мышьяк — один из немногих элементов, спрос на которые меньше, чем возможности их производства.

АКВА ТОФАНА. Аква тофана — название яда, который в конце XVII в. наделал много шума в Италии. Сицилианка Тофана, бежавшая в Неаполь из Палермо, продавала женщинам, желавшим ускорить смерть своих мужей, бутылочки с портретом святого Николая. В бутылочках была жидкость без запаха, вкуса и цвета. Пяти-шести капель ее было достаточно, чтобы умертвить человека: смерть наступала медленно и безболезненно. Просто человек постепенно утрачивал силы и аппетит, его постоянно мучила жажда. Среди прочих этим ядом был отравлен папа Климент XIV. Aqua Tophana — вода Тофаны, по мнению специалистов, представляла собой не что иное, как водный раствор мышьяковой кислоты с добавкой травы Herba Cymbalariae.

НЕ ТОЛЬКО НАПОЛЕОН. Наполеон умер от рака желудка. Это констатировали пять английских врачей, присутствовавших при вскрытии. Между тем врач, наблюдавший за здоровьем Наполеона на острове Св. Елены, описал симптомы болезни, весьма сходные с картиной хронического мышьякового отравления.

Волосы обладают способностью накапливать мышьяк. Век спустя после смерти императора английские специалисты Смит и Форшуфвуд взяли из военного музея несколько коротких волос из пряди, состриженной с головы Наполеона на следующий день после смерти. Эти волосы поместили в активную зону исследовательского реактора в Харуэлле вместе с ампулой, содержавшей определенное количество мышьяка. Образцы бомбардировали нейтронами в течение суток, а затем с помощью счетчика Гейгера измерили интенсивность излучения радиоактивного изотопа ^{76}As в волосах и в контрольном образце. (Радиоактивный ^{76}As образуется из стабильного ^{75}As при бомбардировке потоком тепловых нейтронов.) Расчеты показали, что мышьяка в волосах около

0,001% — примерно в 13 раз больше нормального содержания. Но волосы были короткие, и эксперты не могли сказать, получил ли император одну большую дозу мышьяка сразу или — много раз понемногу...

После сообщения о предполагаемом отравлении Наполеона к ученым пришел некто Клиффорд Фрей с прядью волос — фамильной реликвией. Анализ подтвердил, что волосы сострижены с головы Наполеона незадолго до смерти. Волос длиной 13 см после облучения был приклеен к листу диаграммной бумаги и нарезан на куски по 5 мм (суточная «норма» роста примерно 0,35 мм; возраст 13-сантиметрового волоса чуть больше года); каждый отрезок проанализировали. Оказалось, что начиная примерно с сентября 1820 г. в течение четырех месяцев Наполеон регулярно получал значительные дозы мышьяка. Исследование других волос из этой пряди дало тот же результат. Так было доказано, что Наполеон отравлен мышьяком.

Между прочим, лишь недавно было установлено, что такая же участь постигла Холла — американского исследователя, еще в 1871 г. предпринявшего попытку достичь Северного полюса. До полюса его корабль не дошел — помешали льды. Пришлось отступать и искать место для зимовки. Холл нашел бухту на северо-западе Гренландии и решил в ней зимовать. Но некоторые его спутники считали, что это место опасное, нужно спуститься южнее. Возникли крупные споры, а вскоре Холл умер, причем известно было, что он считал себя отравленным. В 1968 г. в вечных льдах удалось найти его могилу. Волосы Холла исследовали методом нейтронно-активационного анализа. Анализ показал, что первый американский полярный исследователь был отравлен.

ЯД И ЗАКОН. Уголовное законодательство всегда выделяло отравление из числа других видов убийств как преступление особенно тяжелое. Римское право видело в отравлении совокупность убийства и предательства. Каноническое право ставило отравление в один ряд с колдовством. В кодексах XIV в. за отравление устанавливалась особо устрашающая смертная казнь — колесование для мужчин и утопление с предварительным истязанием для женщин.

МЫШЬЯК И СТЕКЛО. Еще древним стеклоделам было известно, что трехокись мышьяка делает стекло «глухим», т. е. непрозрачным. Однако небольшие добавки этого вещества, напротив, осветляют стекло. Мышьяк и сейчас входит в рецептуры некоторых стекол, например, «цейского» стекла для термометров и полухрусталя.

СЕЛЕН



Селен — аналог серы. Так же, как и серу, его можно сжечь на воздухе. Горит синим пламенем, превращаясь в двуокись SeO_2. Только SeO_2 не газ, а кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

Получить селенистую кислоту ($SeO_2 + H_2O \rightarrow H_2SeO_3$) ничуть не сложнее, чем сернистую. А действуя на нее сильным окислителем (например, $HClO_3$), получают селеновую кислоту H_2SeO_4, почти такую же сильную, как серная.

Красивые опыты

Спросите любого химика: «Какого цвета селен?» — он наверняка ответит, что серого. Но элементарный опыт способен опровергнуть это правильное в принципе утверждение.

Через склянку с селенистой кислотой пропустим сернистый газ (он, если помните, хороший восстановитель), и начнется красивая реакция. Сначала раствор пожелтеет, затем станет оранжевым, потом кроваво-красным. Если исходный раствор был слабым, то эта окраска может сохраняться долго — получен коллоидный аморфный селен. Если же концентрация кислоты была достаточно высокой, то почти сразу же после начала реакции в осадок начнет выпадать тонкий порошок. Его окраска — от ярко-красной до густо-бордовой, такой, как у черных гладиолусов. Это элементный селен, аморфный порошкообразный элементный селен.

Его можно перевести в стеклообразное состояние, нагрев до 220° С, а затем резко охладив. Даже если цвет порошка был ярко-красным, стеклообразный селен будет почти черного цвета, красный оттенок заметен лишь на просвет.

Можно сделать и другой опыт. Тот же красный порошок (немного!) размешайте в колбе с сероуглеродом. На скорое растворение не рассчитывайте — растворимость аморфного селена в CS_2 0,016% при нуле и чуть больше (0,1%) при 50° С. Присоедините к колбе обратный холо-

дильник и кипятите содержимое примерно 2 часа. Затем образующуюся светло-оранжевую с зеленоватым оттенком жидкость медленно испарите в стакане, накрытом несколькими слоями фильтровальной бумаги, и вы получите еще одну разновидность селена — кристаллический моноклинный селен.

Кристаллы-клинышки мелкие, красного или оранжево-красного цвета. Они плавятся при 170° С, но если нагревать медленно, то при 110—120° С кристаллы изменятся: альфа-моноклинный селен превратится в бета-моноклинный — темно-красные широкие короткие призмы. Таков селен. Тот самый селен, который обычно серый.

Серый селен (иногда его называют металлическим) имеет кристаллы гексагональной системы. Его элементарную ячейку можно представить как несколько деформированный куб. При правильном кубическом строении шесть соседей каждого атома удалены от него на одинаковое расстояние, селен же построен чуть-чуть иначе. Все его атомы как бы нанизаны на спиралевидные цепочки, и расстояния между соседними атомами в одной цепи примерно в полтора раза меньше расстояния между цепями. Поэтому элементарные кубики искажены.

Плотность серого селена 4,79 г/см^3, температура плавления 217° С, а кипения 684,8—688° С. Раньше считали, что и серый селен существует в двух модификациях — $Se_А$ и $Se_В$, причем последняя лучше проводит тепло и электрический ток; последующие опыты опровергли эту точку зрения.

Приступая к опытам, нужно помнить, что селен и все его соединения ядовиты. Экспериментировать с селеном можно только под тягой, соблюдая все правила техники безопасности.

«Многоликость» селена лучше всего объясняется с позиций сравнительно молодой науки о неорганических полимерах.

Полимерология селена

Эта наука еще так молода, что многие основные представления не сформировались в ней достаточно четко. Нет даже общепринятой классификации неорганических полимеров. Известный советский химик действительный член Академии наук СССР В. В. Коршак предлагал делить все

неорганические полимеры прежде всего на гомоцепные и гетероцепные. Молекулы первых составлены из атомов одного вида, а вторых — из атомов двух или нескольких элементов.

Элементный селен (любая модификация!) — это гомоцепной неорганический полимер. Естественно, что лучше всего изучен термодинамически устойчивый серый селен. Это полимер с винтообразными макромолекулами, уложенными параллельно. В цепях атомы связаны ковалентно, а молекулы-цепи объединены молекулярными силами и частично — металлической связью.

Даже расплавленный или растворенный селен не «делится» на отдельные атомы. При плавлении селена образуется жидкость, состоящая опять-таки из цепей и замкнутых колец. Есть восьмичленные кольца Se_8, есть и более многочисленные «объединения». То же и в растворе. Попытки определить молекулярный вес селена, растворенного в сероуглероде, дали цифру 631,68. Это значит, что и здесь селен существует в виде молекул, состоящих из восьми атомов. Видимо, это утверждение справедливо и для других растворов.

Газообразный селен существует в виде разрозненных атомов только при температуре выше 1500° С, а при более низких температурах селеновые пары состоят из двух-, шести- и восьмичленных «содружеств». До 900° С преобладают молекулы состава Se_6, после 1000° С — Se_2.

Что же касается красного аморфного селена, то он тоже полимер цепного строения, но малоупорядоченной структуры. В температурном интервале 70—90° С он приобретает каучукоподобные свойства, переходя в высокоэластическое состояние.

Моноклинный селен, по-видимому, более упорядочен, чем аморфный красный, но уступает кристаллическому серому.

Все это выяснено в последние десятилетия, и не исключено, что по мере развития науки о неорганических полимерах многие величины и цифры еще будут уточняться. Это относится не только к селену, но и к сере, теллуру, фосфору — ко всем элементам, существующим в виде гомоцепных полимеров.

История селена, рассказанная его первооткрывателем

История открытия элемента № 34 небогата событиями. Диспутов и столкновений это открытие не вызвало, и не мудрено: селен открыт в 1817 г. авторитетнейшим химиком своего времени Йенсом Якобом Берцелиусом. Сохранился рассказ самого Берцелиуса о том, как произошло это открытие.

«Я исследовал в содружестве с Готлибом Ганом метод, который применяют для производства серной кислоты в Грипсхольме. Мы обнаружили в серной кислоте осадок, частью красный, частью светло-коричневый. Этот осадок, опробованный с помощью паяльной трубки, издавал слабый редечный запах и образовывал свинцовый королек. Согласно Клапроту, такой запах служит указанием на присутствие теллура. Ган заметил при этом, что на руднике в Фалюне, где собирается сера, необходимая для производства кислоты, также ощущается подобный запах, указывающий на присутствие теллура. Любопытство, вызванное надеждой обнаружить в этом коричневом осадке новый редкий металл, заставило меня исследовать осадок. Приняв намерение отделить теллур, я не смог, однако, открыть в осадке никакого теллура. Тогда я собрал все, что образовалось при получении серной кислоты путем сжигания фалюнской серы за несколько месяцев, и подверг полученный в большом количестве осадок обстоятельному исследованию. Я нашел, что масса (то есть осадок) содержит до сих пор неизвестный металл, очень похожий по своим свойствам на теллур. В соответствии с этой аналогией я назвал новое тело селеном (Selenium) от греческого σελήνη (луна), так как теллур назван по имени Tellus — нашей планеты».

Как Луна — спутник Земли, так и селен — спутник теллура.

Первые применения

«Из всех областей применения селена самой старой и, несомненно, самой обширной является стекольная и керамическая промышленность».

Эти слова взяты из «Справочника по редким металлам», выпущенного в 1965 г. Первая половина этого утвержде-

ния бесспорна, вторая вызывает сомнения. Что значит «самой обширной»? Вряд ли эти слова можно отнести к масштабам потребления селена той или иной отраслью. Вот уже на протяжении многих лет главный потребитель селена — полупроводниковая техника. Тем не менее роль селена в стеклоделии достаточно велика и сейчас. Селен, как и марганец, добавляют в стеклянную массу, чтобы обесцветить стекло, устранить зеленоватый оттенок, вызванный примесью соединений железа. Соединение селена с кадмием — основной краситель при получении рубинового стекла; этим же веществом придают красный цвет керамике и эмалям.

В сравнительно небольших количествах селен используют в резиновой промышленности — как наполнитель, и в сталелитейной — для получения сплавов мелкозернистой структуры. Но не эти применения элемента № 34 главные, не они вызывали резкое увеличение спроса на селен в начале 50-х годов. Сравните цену селена в 1930 и 1956 г.: 3,3 доллара за килограмм и 33 соответственно. Большинство редких элементов за это время стали дешевле, селен же подорожал в 10 раз! Причина в том, что как раз в 50-е годы стали широко использоваться полупроводниковые свойства селена.

Выпрямитель, фотоэлемент, солнечная батарея

Обычный серый селен обладает полупроводниковыми свойствами, это полупроводник *p*-типа, т. е. проводимость в нем создается главным образом не электронами, а «дырками». И что очень важно, полупроводниковые свойства селена ярко проявляются не только в идеальных монокристаллах, но и в поликристаллических структурах.

Но, как известно, с помощью полупроводника только одного типа (неважно какого) электрический ток нельзя ни усилить, ни выпрямить. Переменный ток превращается в постоянный на границе полупроводников *p*- и *n*-типов, когда осуществляется так называемый *p*—*n*-переход. Поэтому в селеновом выпрямителе вместе с селеном часто работает сульфид кадмия — полупроводник *n*-типа. А делают селеновые выпрямители так.

На никелированную железную пластинку наносят тонкий, 0,5—0,75-миллиметровый, слой селена. После термо-

обработки сверху наносят еще и «барьерный слой» сульфида кадмия. Теперь этот «сэндвич» может пропускать поток электронов практически лишь в одном направлении: от железной пластины к «барьеру» и через «барьер» на уравновешивающий электрод. Обычно эти «сэндвичи» делают в виде дисков, из которых собирают собственно выпрямитель. Селеновые выпрямители способны преобразовать ток в тысячи ампер.

Другое практически очень важное свойство селена-полупроводника — его способность резко увеличивать электропроводность под действием света. На этом свойстве основано действие селеновых фотоэлементов и многих других приборов.

Следует иметь в виду, что принципы действия селеновых и цезиевых фотоэлементов различны. Цезий под действием фотонов света выбрасывает дополнительные электроны. Это явление внешнего фотоэффекта. В селене же под действием света растет число дырок, его собственная электропроводность увеличивается. Это внутренний фотоэффект.

Влияние света на электрические свойства селена двояко. Первое — это уменьшение его сопротивления на свету. Второе, не менее важное — фотогальванический эффект, т. е. непосредственное преобразование энергии света в электроэнергию в селеновом приборе. Чтобы вызвать фотогальванический эффект, нужно, чтобы энергия фотонов была больше некоей пороговой, минимальной для данного фотоэлемента, величины.

Простейший прибор, в котором используется именно этот эффект,— экспонометр, которым мы пользуемся при фотосъемке, чтобы определить диафрагму и выдержку. Прибор реагирует на освещенность объекта съемки, а все прочее за нас уже сделали (пересчитали) те, кто конструировал экспонометр. Селеновые экспонометры распространены весьма широко — ими пользуются и любители и профессионалы.

Более сложные устройства того же типа — солнечные батареи, работающие на Земле и в космосе. Принцип действия их тот же, что у экспонометра. Только в одном случае образующийся ток лишь отклоняет тоненькую стрелку, а в другом питает целый комплекс бортовой аппаратуры искусственного спутника Земли.

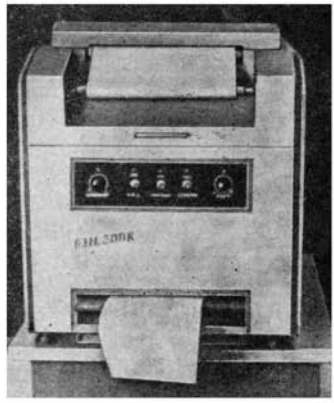
Копию снимает селеновый барабан

В 1938 г. американский инженер Карлсон запатентовал метод «селеновой фотографии», который сейчас называют ксерографией, или электрографией. Это, пожалуй, самый быстрый способ получения высококачественных черно-белых копий с любого оригинала — будь то чертеж, гравюра или оттиск журнальной статьи. Важно, что этим способом можно получать (и получать быстро) десятки и сотни копий, а если оригинал бледен, копии можно сделать намного более контрастными. И не нужно специальной бумаги — ксерографическую копию можно сделать даже на бумажной салфетке.

Электрографические машины сейчас выпускают во многих странах, принцип их действия повсюду один и тот же. В основе их действия — уже упоминавшийся внутренний фотоэффект, присущий селену. Главная деталь электрографической машины — металлический барабан, очень гладкий, обработанный по высшему 14-му классу чистоты и сверху покрытый слоем селена, осажденного в вакууме.

Действует эта машина таким образом. Оригинал, с которого предстоит снять копию, вставляют в приемное окно. Подвижные валики переносят его под яркий свет люминесцентных ламп, а система, состоящая из зеркал и фотообъектива, передает изображение на селеновый барабан. Тот уже подготовлен к приему: рядом с барабаном установлен коротрон — устройство, создающее сильное электрическое поле. Попадая в зону действия коротрона, часть селенового барабана заряжается статическим электричеством определенного знака. Но вот на селен спроектировали изображение, и освещенные отраженные светом участки сразу разрядились — электропроводность выросла и заряды ушли. Но не отовсюду. В тех местах, которые остались в

Советская электрографическая машина «РЭМ-300К»



тени благодаря темным линиям и знакам, заряд сохранился. Этот заряд в процессе «проявления» притянет частицы тонкодисперсного красителя, тоже уже подготовленного.

Перемешиваясь в сосуде со стеклянным бисером, частички красителя тоже, как и барабан, приобрели заряды статического электричества. Но их заряды противоположного знака; обычно барабан получает положительные заряды, а краситель — отрицательные. Положительный же заряд, но более сильный, чем на барабане, получает и бумага, на которую нужно перенести изображение.

Когда ее плотно прижмут к барабану (разумеется, это делается не вручную, до барабана вообще нельзя дотрагиваться), более сильный заряд перетянет к себе частички красителя, и электрические силы будут удерживать краситель на бумаге. Конечно, рассчитывать на то, что эти силы будут действовать вечно или по крайней мере достаточно долго, не приходится. Поэтому последняя стадия получения электрографических копий — термообработка, происходящая тут же, в машине.

Применяемый краситель способен плавиться и впитываться бумагой. После термообработки он надежно закрепляется на листе (его трудно стереть резинкой). Весь процесс занимает не больше 1,5 минуты. А пока шла термообработка, селеновый барабан успел повернуться вокруг своей оси и специальные щетки сняли с него остатки старого красителя. Поверхность барабана готова к приему нового изображения.

Селен и все живое

В одной из научно-технических книг, выпущенных в 60-х годах, было такое утверждение: «Селен — один из наиболее сложных и наименее изученных полупроводников». Сейчас так бы уже не написали. Предметом дискуссий остается биологическая роль элемента № 34.

Уже упоминалось, что все соединения селена ядовиты. Если предельно допустимая концентрация аморфного селена в воздухе рабочих помещений 2 мг/м^3, то большинства его соединений — 0,2 мг/м^3 в пересчете на селен. И в то же время в тканях большинства живых существ есть селен — от 0,01 до 1 мг/кг.

Избыток селена в почве — причина известного заболевания скота, так называемого алколоиза. У домашних

животных, пораженных этим заболеванием, начинает выпадать шерсть, деформируются, принимая уродливые формы, рога и копыта. Однако еще в 1967 г. было доказано, что одно из соединений элемента № 34 — селенит натрия Na_2SeO_3 может быть очень полезным в ветеринарии и животноводстве. Микродозы этой соли избавляли цыплят от эксудативного диатеза; в опытах с крысами, которым давали специальный корм, что со временем должно было привести к развитию у них некроза печени, эта соль оказалась надежнейшим профилактическим средством против болезни.

А вскоре биологи выяснили еще более важный факт: недостаток селена в организме (недостаток, а не избыток!) вызывает те же изменения, что и недостаток витамина Е. Но и это еще не все. Как это ни странно, но одну из самых важных ролей селена в живом организме установил не биолог, не химик даже, а физик.

В 1952 г. молодой советский физик Г. А. Абдуллаев, впоследствии президент Академии наук Азербайджанской ССР, заметил, что спектральные чувствительности человеческого глаза и элементного селена, применяемого в фотоэлементах, практически совпадают. На этом совпадении можно было строить предположение о том, что селен и в живом организме занимается преобразованием световой энергии в электрическую, а точнее — в энергию электрического потенциала сетчатки глаза. И это — начало нашего зрительного восприятия окружающего.

Довольно долго это предположение оставалось лишь предположением, а потом медики обнаружили селен в сетчатке. У человека его оказалось немного — около 7 мкг, зато у зоркого орла — в 100 с лишним раз больше, 780 мкг. Позже в опытах с живыми кроликами была установлена прямая зависимость между остротой зрения и содержанием селена в глазах.

Установлены также влияние селена на многие ферментативные реакции и защитные свойства некоторых соединений этого элемента при лучевом поражении. И теперь уже в энциклопедиях пишут о потребности человека и животных в селене. Правда, она не велика по количеству — 50—100 мкг на килограмм рациона.

А большие дозы селена вредны. В больших дозах он замедляет окислительно-восстановительные реакции в ор-

ганизме, нарушает синтез незаменимой аминокислоты метионина, недостаток которой приводит к тяжелым функциональным расстройствам.

Биологическая роль селена оказалась намного значительнее, чем считали прежде. Но она, эта роль, как и прежде, неодноплановая: на одной и той же «сцене» — в живом организме — элемент № 34 может выступать и как «герой» и как «злодей».

В СЕЛЕНИТЕ НЕТ СЕЛЕНА. Селен принадлежит к числу довольно редких элементов. Распространенность его в земной коре — $5 \cdot 10^{-6}\%$. Иногда, крайне редко, он встречается в виде самородков. Редки и его собственные минералы: науманнит Ag_2Se, клаусталит PbSe, берцелианит Cu_2Se (названный так в честь первооткрывателя селена). А известный минерал селенит, название которого, казалось бы, явно указывает на то, что этот минерал селенсодержащий, вообще лишен селена. Селенит — разновидность гипса, минерал кальция, селена же в нем не больше, чем любого другого рассеянного элемента. Источником получения селена служат шламы медеэлектролитных заводов, сернокислотного и целлюлозно-бумажного производств.

КАК ПОЛУЧАЮТ СЕЛЕН? Прежде чем ответить на этот вопрос, нужно, видимо, напомнить, что такое шлам. Прежде всего, шлам это не хлам, а ценное сырье, из которого извлекают не только селен и теллур, а, между прочим, и золото. А физически шлам — это взвесь различных веществ, оседающая на дно электролитических ванн и варочных котлов. Если хотите, шлам — это грязь, но грязь драгоценная: в шламе медеэлектролитных заводов селен, как правило, присутствует в виде селенида серебра — этот элемент взаимодействует с благородными металлами. Расскажем коротко, как получают селен именно из такого шлама. Методов несколько. Окислительный обжиг с отгонкой образующейся двуокиси селена SeO_2; это вещество в отличие от двуокиси теллура, не говоря уже о содержащихся в шламе тяжелых металлах, довольно легко возгоняется. Другой способ — нагревание шлама с концентрированной серной кислотой и последующая отгонка той же двуокиси. Применяют также метод окислительного спекания шлама с содой. В этом случае образуются растворимые в воде соли селенистой и селеновой кислот. Раствор этих солей упаривают, подкисляют и кипятят. При кипячении шестивалентный селен переходит в четырехвалентный. Из этих соединений и восстанавливают элементный селен, действуя на них сернистым газом.

ИЗОТОПЫ СЕЛЕНА. Природный селен состоит из шести изотопов с массовыми числами 74, 76, 77, 78, 80 (самый распространенный) и 82. Среди многочисленных радиоактивных изотопов этого элемента практически важен (как радиоизотопный индикатор) селен-75 с периодом полураспада 127 дней. Всего сейчас известно 17 изотопов элемента № 34.

СЕЛЕНИДЫ. Эти соединения селена с металлами по составу аналогичны сульфидам. Некоторые селениды, как и сам селен, нашли применение в нелинейной оптике, полупроводниковой и лазерной технике.

НЕ ТАК УЖ МАЛО. В 1975 г., по оценкам американских специалистов, в мире производилось около 10 тыс. т селена.

СЕЛЕН В АСТРАХ. Некоторые растения способны концентрировать селен, извлекая его из почвы. Среди них — широко известный осенний цветок астра.

ТЕРМОПАРА ИЗ ДВУХ СЕЛЕНИДОВ. О том, что на искусственных спутниках Земли работают источники энергии с изотопами плутоний-238 и полоний-210, в печати сообщалось не раз. Сообщалось также, что тепловая энергия радиоактивного распада преобразуется в электрическую. Но как это делается, с помощью каких материалов, печать, во всяком случае массовая, до поры до времени умалчивала. Лишь в 1976 г. появились сообщения, что на американских спутниках связи энергия излучения плутония преобразуется в электричество термопарами из селенида меди и селенида редкоземельного элемента гадолиния.

Примерно в то же время в печать просочились сообщения о том, что обтекатели некоторых зарубежных сверхзвуковых истребителей покрывают эрозионностойкой пленкой селенида цинка.

БРОМ



Начнем статью об этом элементе словами Антуана Жерома Балара, первооткрывателя брома: «Точь-в-точь как ртуть есть единственный металл, который имеет жидкую фазу при комнатной температуре, бром есть единственный жидкий неметалл». «Единственный жидкий неметалл» — жизненно важный элемент.

Элемент из моря

Небольшой французский город Монпелье знаменит своим университетом, старейшим в стране, основанным еще в XIII в. Но еще старше соляной промысел, существовавший в этом городе с незапамятных времен. Солнце испаряло морскую воду из специальных бассейнов, вырытых на берегу, соль кристаллизовалась, ее вычерпывали, а оставшиеся растворы (их называют маточными или просто маточниками) выплескивали обратно в море.

Антуан Жером Балар работал препаратором у профессора Лигада, преподававшего химию в университете и в Фармакологической школе при университете.

Первой самостоятельной темой Балара было исследование соляных маточных растворов и морских прибрежных водорослей.

Прежде всего он нашел в маточниках сернокислый патрий. Открытие не бог весть какое, но именно оно заставило молодого химика предпринять более детальное исследование. Он воздействовал на раствор разными реактивами и установил, что струя газообразного хлора, пропущенная через маточник, придает ему красно-бурую окраску.

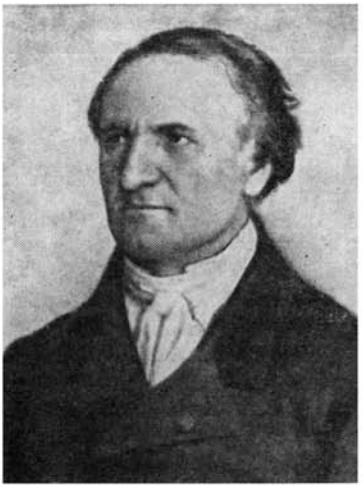
Еще интереснее вел себя щелок, полученный из водорослей. Когда к нему добавляли хлорную воду и крахмал, жидкость делилась на два слоя: желтоватый верхний и синий нижний. Игра цветов говорила о том, что известно сейчас каждому школьнику,— в морской воде есть соли брома и иода, а хлор вытесняет эти элементы. Но в 1825 г. это было в диковинку, несмотря на то что иод уже был открыт.

С подобным раствором уже сталкивался один из современников Балара — знаменитый немецкий химик Юстус Либих. Какая-то фирма прислала ему бутыль с желтоватой жидкостью и просила дать заключение о химическом составе раствора. Однако Либих не стал детально исследовать эту жидкость, решив, что она содержит смесь хлора с иодом и, возможно, их соединения. Он не «учуял» неизвестный еще химический элемент и позже горько раскаивался в этом. «Не может быть большего несчастья для химика,— писал он уже после открытия Балара,— как то, когда он сам не способен освободиться от предвзятых идей, а старается дать всем явлениям, не сходящимся с этими представлениями, объяснения, не основанные на опыте».

Балар тоже не сразу напал на след нового элемента. Вначале он полагал, что окраска верхнего слоя вызвана присутствием соединения хлора с иодом, но все попытки разделить предполагаемое соединение не дали результатов. Тогда Балар экстрагировал окрашивающее вещество из верхнего слоя раствора, восстановил его с помощью пиролюзита MnO_2 и серной кислоты и получил скверно пахнущую тяжелую красно-бурую жидкость. Он определил ее плотность, температуру кипения и некоторые важнейшие химические свойства. После этого сомнений в том, что жидкость — не соединение хлора с иодом, а новый элемент, их аналог, у Балара, видимо, уже не было. Он назвал новый элемент муридом, от латинского muria, что значит рассол, и 30 ноября 1825 г. послал в Парижскую академию наук «сообщение об особом веществе, содержащемся в морской воде».

Для проверки утверждений Балара Академия назначила комиссию в составе трех известных химиков: Луи Никола Воклена, Луи Тенара и Жозефа Гей-Люссака. Все оказалось так, как докладывал молодой химик из Монпелье. Комиссия рекомендовала только изменить название элемента, положив в основу одно из его свойств, как у хлора и иода. Так бром стал бромом. По-гречески βρωμος значит «зловонный».

Вскоре в журнале «Annales de chimie et de physique» была опубликована статья Балара о новом элементе. Новость стала достоянием всех французских химиков, и они, естественно, поспешили поделиться ею с зарубежными коллегами. Вот что писал Йенсу Якобу Берцелиусу Пьер



Антуан Жером Балар (1802—1876) — французский химик, первооткрыватель брома. Самое большое свое открытие Балар сделал в 23 года, будучи препаратором в Фармакологической школе при университете французского города Монпелье. Впоследствии он стал профессором этого университета

Луи Дюлонг: «Он (Балар) получил темно-красное жидкое вещество, кипящее при 47 градусах. Его удельный вес — 3. Сохраняется под серной кислотой. Оно соединяется с металлами и дает нейтральные соединения. Образует несколько летучих соединений».

Почти все в этом письме верно. Лишь более точные измерения плотности и температуры кипения, сделанные позже, дали несколько отличные цифры: 3,18 г/см^3 и 58,8° С.

Бром всюду

Несмотря на значительную распространенность, элемент № 35 относят к рассеянным, и заслуженно. Как примесь, он есть в сотнях минералов, а собственных минералов брома, как говорится, раз два и обчелся. Самый известный из них — бромирит AgBr. В отличие от большинства бромидов, бромистое серебро нерастворимо в воде. Собственных минералов брома мало еще и потому, что его ион очень большой и не может надежно «засесть» в кристаллической решетке вместе с катионами средних размеров.

В почве бром присутствует главным образом в виде ионов, которые путешествуют вместе с грунтовыми водами. Часть земного брома связана в организмах растений

в сложные и большей частью нерастворимые органические соединения. Некоторые растения активно накапливают бром. Это в первую очередь бобовые — горох, фасоль, чечевица — и, конечно, морские водоросли. Ведь именно в море сосредоточена бóльшая часть брома нашей планеты. Есть он и в воде соленых озер, и в подземных «водохранилищах», сопутствующих месторождениям горючих ископаемых, а также калийных солей и каменной соли.

Соленая вода — главный источник брома, добываемого промышленными методами, большей частью сходными с тем методом, которым получал его Балар. Каковы бы ни были особенности того или иного способа добычи брома, из раствора его всегда вытесняют хлором.

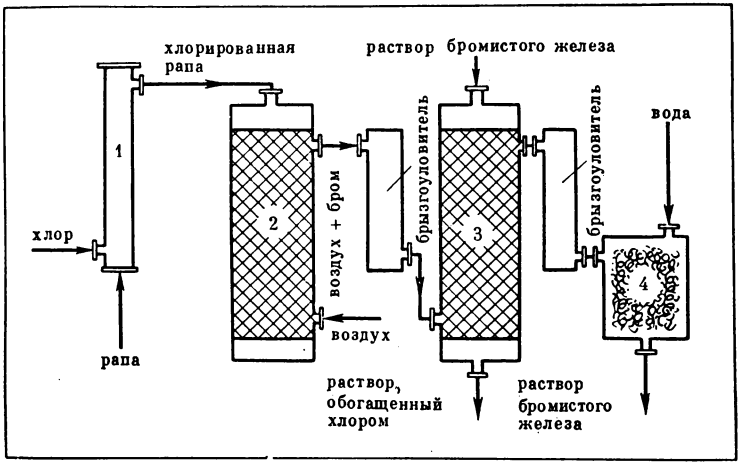


Схема получения брома методом выдувания. Рапу (насыщенную солями озерную или морскую воду) концентрируют и подкисляют серной кислотой, а затем в колонне *1* через нее пропускают хлор. Раствор, содержащий бром, поступает в верхнюю часть башни *2*, заполненной насадкой — небольшими кольцами, сделанными из керамики. Раствор стекает по башне, а навстречу ему движется мощный воздушный поток. Воздух «выдувает» из раствора бром и увлекает его за собой. Эту смесь отправляют в башню *3*, также наполненную насадкой. Эту башню орошают раствором бромистого железа, чтобы очистить бромовоздушную смесь от хлора. В следующей, поглотительной башне *4* бром извлекают из смеси влажной железной стружкой. Образуются темно-бурые кристаллы бромистого железа, из которых потом получают чистый бром и бромистые соли. В последнее время бром из бромовоздушной смеси все чаще извлекают растворами соды и едкого натра. Этот способ извлечения считается более перспективным

Есть бром и в атмосфере. Подсчитано, что ежегодно вместе с морской водой в воздух переходит около 4 млн. т брома, причем содержание этого элемента в воздухе приморских районов всегда больше, чем в районах с резко континентальным климатом.

Море — главный поставщик брома. Довольно много брома в организмах рыб. Он всегда присутствует и в организмах земных животных, не исключая человека. Потребность в броме у разных органов и систем разная. В человеческом организме этот элемент обнаружен в крови, почках, печени и больше всего в мозге. Почему, будет ясно из следующей главы.

Бром лечит

Персонажи многих книг, написанных в прошлом веке, чтобы успокоиться, «принимают бром». Не сам бром, разумеется, а растворы бромистого натрия или бромистого калия. Применять их — как средство от бессонницы, неврастении, переутомления — начали уже лет через десять после открытия элемента № 35. Особенно полезными, по мнению врачей, бромистые препараты оказывались при нарушении нормального соотношения между процессами возбуждения и торможения в коре головного мозга. Вот почему мозг концентрирует, накапливает бром: это, если можно так выразиться, его самозащита, способ «авторегулирования» взаимосвязанных процессов.

В наше время растворы бромидов натрия и калия в медицине применяются все реже. Их стали вытеснять броморганические препараты, более эффективные и в отличие от бромидов не раздражающие слизистые оболочки. Сейчас соединения брома используют не только как успокаивающие. Их применяют при лечении некоторых сердечно-сосудистых заболеваний, при язвенной болезни, при эпилепсии. Год от года расширяется бромистый «арсенал» медицины. Как хорошие успокаивающие средства применяют брометон, бромалин, бромурал. Последний используют и как снотворное, а в больших дозах — и для наркоза. Четырехзамещенные бромиды аммония и ксероформ (трибромфенолят висмута) — прекрасные антисептики. Бромом модифицируют даже антибиотики; бромтетрациклин нашел широкое применение в борьбе с инфекциями.

AgBr и фотоэмульсии

Бром и серебро сопутствуют друг другу не только в минералах. Не будет преувеличением сказать, что бромистое серебро — главная соль химико-фотографической промышленности, потому что AgBr по светочувствительности намного превосходит иодид серебра и другие соли. Современные светочувствительные эмульсии на основе AgBr позволяют снимать с выдержкой в одну десятимиллионную долю секунды.

Здесь мы не будем останавливаться на химизме процессов съемки и проявления, адресуя читателей к статье «Серебро», а расскажем коротко о том, как делают фотоматериалы.

Бромид серебра получают обычно из бромистого калия и азотнокислого серебра. Но если готовить это вещество не в водной среде, а в растворе желатины, то оно не выпадет в осадок, а распределится в виде мельчайших крупинок по всей массе желатины. Эту вязкую массу на специальных эмульсионно-поливочных машинах наносят на поверхность прозрачной пленки (на основе триацетата целлюлозы), стеклянных пластин или бумаги. Толщина эмульсионного слоя строго нормирована. Для пленки она может быть равна 2, 7, 10, 15 или 20 мкм, причем по всей поверхности огромного рулона, который потом разрежут на сотни «роликов», толщина эмульсии должна быть неизменной, даже если эмульсию наносят в несколько слоев.

Естественно, что эту операцию проводят в условиях идеальной чистоты, на полностью автоматизированных технологических линиях. Температура и влажность воздуха в помещении также должны быть строго постоянными. И за этим следит автоматика, в противном случае хороших кино- и фотоматериалов не получить.

В каждом квадратном сантиметре эмульсионного слоя в среднем 350 миллионов мельчайших частичек — зерен, а каждое зерно — это миниатюрный кристаллик галогенида серебра, чаще всего бромистого серебра, окруженный желатиновой пленкой. И, видимо, не случайно в название большинства сортов фотобумаги как составляющая входит слово «бром»: «унибром», «бромпортрет» и так далее. Тем самым подчеркивается, что эмульсия этой бумаги содержит бромистое серебро и обладает высокой светочувствительностью.

Справедливости ради упомянем, что в фотографии широко применяется еще одна бромистая соль — бромистый калий. Его вводят в состав фотографических реактивов, чтобы на пленке или отпечатке не было вуали.

Кроме медицины и фотографии

Соединения брома нужны не только медикам и их пациентам, не только фотолюбителям и «киношникам». Многие отрасли промышленности тоже используют соединения элемента № 35.

Бромистый натрий добавляют в дубильные растворы, благодаря чему кожа становится тверже. В качестве катализаторов некоторых процессов органического синтеза используют бромиды алюминия, бериллия, магния. Между прочим, еще в 1884 г. русский химик Г. Г. Густавсон впервые получил комплексные соединения ароматических углеводородов с бромистым алюминием.

Из прозрачных кристаллов бромистого калия делают линзы, великолепно пропускающие инфракрасные лучи. Бактерицидные свойства бромистого калия помогают дольше сохранять овощи и фрукты.

Много «профессий» у бромистого лития. Он предотвращает коррозию в холодильных установках, обезвоживает минеральные масла, помогает кондиционировать воздух.

Текстильщики широко применяют органический краситель броминдиго, с помощью которого получают целую гамму ярких и чистых тонов — от синего до красного. Другое броморганическое соединение — бромхлорметан — отличный огнетушитель, который к тому же не проводит электричества и потому особенно эффективен, когда нужно, например, потушить загоревшуюся проводку. Броморганикой пропитывают древесину, чтобы придать ей бо́льшую стойкость к атмосферным воздействиям, грибкам, плесени.

Для получения большинства этих полезных соединений, прежде всего органических, нужен ядовитый, зловонный, агрессивный, крайне неприятный в общении, но тем не менее незаменимый бром.

ЛЮБОПЫТНЫЙ ФАКТ. В 1946 г. в «Трудах Биогеохимической лаборатории АН СССР» была опубликована статья Л. С. Селиванова, который измерял содержание брома в воздухе и столкнулся

с любопытным фактом. Оказалось, что зимой в московском воздухе было больше брома, чем летом. Казалось бы, очень странное явление! Но объяснилось все просто. В то время большинство московских котельных топили углем, а уголь, как известно, образовался из древних растений. Многие растения концентрируют бром, рассеянный в почве, природных водах и атмосфере. По-видимому, этой способностью обладали и те растения, из которых получился каменный уголь. А если так, то дым котельных должен был «обогащать» воздух этим не очень редким, но рассеянным элементом.

Рассеянностью брома частично объясняется тот факт, что бром был открыт лишь в 1825 г., на 14 лет позже своего намного более редкого аналога — иода. Сравните кларки (числа, выражающие содержание элемента в земной коре в весовых процентах) — $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-5}$.

ЛИСТЬЯ, КОРНИ И ГРИБЫ. Бром всегда есть в растениях, но разные части растения (листья, стебли, корни) снабжены бромом неодинаково. Зеленые части, как правило, содержат больше брома, чем корни. И еще одна любопытная деталь: довольно много брома в съедобных грибах. В боровиках, подберезовиках, подосиновиках — примерно $1{,}4 \cdot 10^{-3}\%$ элемента № 35.

ПОЧЕМУ У СОБАКИ СЛЮНКИ ТЕКЛИ. Уже более столетия медики пользуются бромистыми препаратами для лечения нервных болезней, однако долгое время механизм действия этих препаратов на нервную систему оставался неизвестным.

Думали, что бромиды понижают возбудимость двигательной сферы головного мозга, уменьшая интенсивность возбудительных процессов в центральной нервной системе. В успокаивающем действии бромистых соединений находили сходство с действием снотворного. Действительно, при введении животному большой дозы бромистого натрия удавалось увеличить порог возбудимости коры головного мозга к действию электрического тока, резким звукам и другим раздражителям. И лишь в 1910 г. один из учеников И. П. Павлова, П. М. Никифоровский, нашел правильное объяснение действию брома на нервную систему.

Был поставлен такой опыт. В течение нескольких дней собаке давали через каждые 5 минут сухой мясной порошок и подсчитывали капли падающей в баллончик слюны. При этом проверяли, как действуют на собаку различные раздражители: телефонный звонок, стук маятника, бульканье воды, вспышка лампочки,— и снова подсчитывали капли слюны. Спустя некоторое время за час до опыта собаку стали подкармливать молоком, смешанным с рас-

твором бромистого натрия. В остальном условия опыта не меняли. С каждым разом железы животного выделяли все меньше и меньше слюны в ответ на раздражение, а спустя месяц выделение слюны и вовсе прекратилось; собака перестала реагировать и на звонок, и на стук, и на свет. Но как только собаке перестали давать бромистые соли, у нее снова «потекли слюнки» при гудении телефона, стуке маятника, вспышке лампочки.

Теперь уже ни у кого не осталось сомнений, что бром не уменьшает возбудимость, а усиливает торможение: в этом и заключается его целительное действие на нервную систему.

Разумеется, злоупотреблять бромными препаратами опасно. Накопление большого количества брома в организме вызывает отравление.

БРОМ-80 И ИЗОМЕРИЯ АТОМНЫХ ЯДЕР. Бром оказался причастен к одному из важных открытий в области ядерной физики.

Еще в 1921 г. немецкий физик Отто Ган обнаружил две разновидности ядер урана-234. Ядра атомов, безусловно принадлежащих одному и тому же изотопу, вели себя по-разному: одни распадались с периодом полураспада 6,7 часа, другие — всего 1,14 минуты...

Это явление назвали изомерией атомных ядер, но в течение многих лет физики считали утверждение Гана о существовании ядер-изомеров не слишком обоснованным, тем более что других примеров этого явления найти никто не мог. Даже спустя 15 лет известный австрийский физик Лизе Мейтнер говорила на физическом съезде в Париже: «В настоящее время трудно поверить в существование «изомерных атомных ядер», то есть таких ядер, которые при равном атомном весе и равном атомном номере обладают различными радиоактивными свойствами». Мейтнер не знала, что годом раньше в ленинградском Физико-техническом институте молодой еще Игорь Васильевич Курчатов вместе с братом Борисом Васильевичем, Л. И. Русиновым и Л. В. Мысовским наблюдал это явление на искусственно полученных изотопах.

При облучении брома нейтронами они обнаружили, что образуются радиоактивные изотопы с периодами полураспада 18 минут, 4,2 часа (на эти изотопы указывал также Ферми) и 36 часов. А поскольку известны лишь два стабильных изотопа брома ^{79}Br и ^{81}Br, образование трех видов радиоактивных ядер поначалу казалось необъяснимым. Но физики доказали, что у атомов брома-80 есть два «сорта» ядер и тем самым открыли изомерию ядер искусственных изотопов. После этого и само явление получило «права гражданства».

Сейчас известно уже больше 100 ядерных изомеров, а число искусственных изотопов брома достигло 16. Некоторые из них применяют на практике. Так, изотопом бром-82 наряду с кобальтом-60 и натрием-24 лечат некоторые злокачественные опухоли. С помощью того же изотопа (его период полураспада 35,8 часа) исследовали механизм действия бромсодержащих лечебных препаратов. Что же касается стабильных изотопов брома с массовыми числами 79 и 81, то они распространены почти одинаково. Именно поэтому атомный вес элемента № 35 близок к 80, он равен 79,904; легкого изотопа в природном броме немного больше.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. Бром ядовит. Поэтому, работая с ним, нужно быть осторожным. Предельно допустимая концентрация паров брома в воздухе 0,5 мг/м³. Большее (порядка 0,001%) содержание брома в воздухе приводит к головокружению, раздражению слизистых оболочек, кашлю, удушью. При легком отравлении парами брома необходимо дать пострадавшему вдыхать аммиак. Если жидкий бром попал на руки, то во избежание ожогов и медленно заживающих язв его необходимо сразу же смыть большим количеством воды, а еще лучше раствором соды. Затем пораженное место нужно смазать мазью, содержащей бикарбонат натрия.

КТО ЖЕ ОБИДЕЛ БАЛАРА? Из одной популярной книги в другую кочует утверждение, что огорченный тем, что в открытии брома никому неизвестный Антуан Балар опередил самого Юстуса Либиха, Либих воскликнул, что, дескать, не Балар открыл бром, а бром открыл Балара. (Было это утверждение и в первых изданиях «Популярной библиотеки химических элементов»). Однако это неправда или, точнее, не совсем правда. Фраза-то была, но принадлежала она не Ю. Либиху, а Шарлю Жерару, который очень хотел, чтобы кафедру химии в Сорбонне занял Огюст Лоран, а не избранный на должность профессора А. Балар.

КРИПТОН



Впервые криптоном был назван газ, выделенный Уильямом Рамзаем из минерала клевеита. Но очень скоро пришлось это имя снять и элемент «закрыть». Английский спектроскопист Уильям Крукс установил, что газ не что иное, как уже известный по солнечному спектру гелий. Спустя три года, в 1898 г., название «криптон» вновь появилось, его присвоили новому элементу, новому благородному газу.

Открыл его опять же Рамзай, и почти случайно — «шел в дверь, попал в другую». Намереваясь выделить гелий из жидкого воздуха, ученый вначале пошел было по ложному следу: он пытался обнаружить гелий в высококипящих фракциях воздуха. Разумеется, гелия, самого низкокипящего из всех газов, там не могло быть, и Рамзай его не нашел. Зато он увидел в спектре тяжелых фракций желтую и зеленую линии в тех местах, где подобных следов не оставлял ни один из известных элементов.

Так был открыт криптон, элемент, имя которого в переводе с греческого значит «скрытный». Название несколько неожиданное для элемента, который сам шел в руки исследователя.

Родословная криптона

Известно, что гелий, радон, почти весь аргон и, вероятно, неон нашей планеты имеют радиогенное происхождение, т. е. они — продукты радиоактивного распада. А как обстоит дело с криптоном?

Среди известных природных ядерных процессов, порождающих криптон, наибольший интерес представляет самопроизвольное деление ядер урана и тория.

В 1939 г. Г. Н. Флеров и К. А. Петржак установили, что в природе (очень редко) происходит самопроизвольное расщепление ядер урана-238 на два осколка примерно равной массы. Еще реже таким же образом делятся ядра ^{232}Th и ^{235}U. Осколки — это атомы изотопов средней части периодической системы элементов. Будучи не-

устойчивыми («перегруженными» нейтронами), эти осколки проходят по цепи последовательных бета-распадов. Среди конечных продуктов распада есть и стабильные тяжелые изотопы криптона.

Подсчеты, однако, показывают, что радиоактивный распад (включая деление урана-235 медленными нейтронами) — не главный «изготовитель» криптона. За время существования Земли (если считать его равным 4,5 млрд. лет) эти процессы смогли выработать не более двух-трех десятых процента существующего на нашей планете элемента № 36. Откуда в таком случае основная его масса?

Сегодня на этот вопрос даются два обоснованных, но разных по смыслу ответа.

Часть ученых считает, что земной криптон возник в недрах планеты. Прародителями криптона были трансурановые элементы, некогда существовавшие на Земле, но теперь уже «вымершие». Следы их существования усматривают в том, что в земной коре есть элементы-долгожители нептуниевого радиоактивного ряда (ныне целиком искусственно воссозданного). Другой подобный след — микроколичества плутония и нептуния в земных минералах, хотя они могут быть и продуктами облучения урана космическими нейтронами.

В пользу этой гипотезы говорит тот факт, что искусственно полученные актиноиды (не все, но многие) — активные «генераторы» криптона. Их ядра самопроизвольно делятся намного чаще, чем ядра атомов урана. Сравните периоды полураспада по спонтанному делению: $8{,}04 \cdot 10^{15}$ лет — для урана-238 и всего 2000 лет — для калифорния-246. А для фермия и менделевия соответствующие периоды полураспада измеряются всего лишь часами.

Иного мнения придерживается другая группа ученых. На их взгляд, земной криптон (как и ксенон) пришел на Землю из Вселенной, в процессе зарождения Земли. Он присутствовал еще в протопланетном облаке, его сорбировала первичная земная материя, откуда он потом, при разогреве планеты, выделился в атмосферу.

Это мнение тоже опирается на факты. В его пользу говорит, в частности, то, что криптон — газ тяжелый, малолетучий и относительно легко конденсирующийся (в отличие от иных компонентов первичной атмосферы) вряд ли смог бы остаться Землю на первых фазах ее формирования.

Кто же прав? Скорее всего, правы обе стороны: криптон нашей планеты, вероятно, представляет собою смесь газов как космического, так и земного происхождения. По данным исследований последних лет, земного намного больше.

Что же представляет собой эта смесь?

Глазами физика и химика

Газообразный криптон в 2,87 раза тяжелее воздуха, а жидкий — в 2,14 раза тяжелее воды. Криптон превращается в жидкость при — 153,9° С, а уже при — 156,6° С он отвердевает. Заметим попутно, что малые температурные интервалы между жидким и твердым состояниями характерны для всех благородных газов. Это свидетельствует о слабости сил межмолекулярного взаимодействия, что вполне естественно: у этих атомов «замкнутые», целиком заполненные электронные оболочки. Молекула криптона одноатомна.

Криптон — первый из тяжелых благородных газов. Такое деление не искусственно. Обратите внимание на большой разрыв между значениями критических величин легких и тяжелых благородных газов. У первых они крайне низки, у вторых значительно выше. Так, точки кипения криптона и гелия разнятся, на 116,1° С. Сильно разнятся и другие важнейшие характеристики. Объяснить это логичнее всего характером сил межмолекулярного взаимодействия: с увеличением молекулярного веса благородного газа резко вырастает сила взаимопритяжения молекул.

Криптон — достаточно редкий и рассеянный газ. На Земле его больше всего в атмосфере — $3 \cdot 10^{-4}$% (по весу). Содержание криптона в атмосфере очень медленно (даже в масштабах геологических эпох) нарастает: криптон «выдыхают» некоторые минералы.

Природный криптон состоит из шести стабильных изотопов: ^{78}Kr, ^{80}Kr, ^{82}Kr, ^{83}Kr, ^{84}Kr и ^{86}Kr. И все они есть в горных породах, природных водах и атмосфере. Обильнее прочих представлен ^{84}Kr, на его долю приходится 56,9% атмосферного криптона.

В ядерных реакциях искусственно получены 18 радиоактивных изотопов криптона с массовыми числами от 72 до 95. Некоторые из этих изотопов нашли применение как радиоактивные индикаторы и генераторы излучения.

Особо важным оказался криптон-85 — почти чистый бета-излучатель с периодом полураспада 10,3 года.

Спектр криптона изобилует линиями во всем видимом диапазоне, особенно в коротковолновой области. Самые яркие линии расположены между 4807 и 5870 Å, оттого в обычных условиях криптон дает зеленовато-голубое свечение.

Благодаря хорошей растворимости в жидкостях организма криптон при парциальном давлении 3,5 атм уже оказывает наркотическое действие на человека.

А теперь о химии криптона.

В атоме криптона 36 электронов, распределенных на четырех энергетических уровнях (оболочках). Это обстоятельство в физическом и отчасти химическом смысле приближает криптон к обычным, «нормальным» газам. Почему?

В атомах тяжелых благородных газов внешние электронные оболочки замкнутые. Но будучи сравнительно отдаленными от ядра, оболочки получают некоторую автономность. Чем тяжелее атомы инертного газа, тем больше их способность объединяться с некоторыми другими атомами.

Химия «инертных» газов (теперь без кавычек не обойтись) — новая область науки. Но возникла она не на голом месте. Еще в первой четверти XX в. ученые наблюдали образование в электрическом разряде ионизированных молекул инертных газов и как будто бы соединений этих газов с другими элементами. Вне разряда эти образования быстро распадались, и первые сообщения о соединениях инертных газов казались малообоснованными.

Позже стали известны кристаллические клатратные * соединения криптона с H_2O, H_2S, SO_2, галогеноводородами, фенолами, толуолом и другими органическими веществами. Они устойчивы даже при комнатной температуре под давлением 2—4 атм. Но еще в 40-х годах советский ученый Б. А. Никитин показал, что в клатратных соединениях связь молекулярная, в них валентные электроны не взаимодействуют.

В 1933 г. Лайнус Полинг, позже дважды лауреат Нобелевской премии, развивая представление о валентных свя-

* Клатратные соединения (или соединения включения) — вещества, занимающие промежуточное положение между твердыми растворами и истинными химическими соединениями.

зях, предсказал возможность существования фторидов криптона и ксенона. Но лишь в 1962 г. было получено первое такое соединение — гексафтороплатинат ксенона. Вслед за тем были синтезированы фториды криптона, ксенона, радона и многочисленные их производные.

Разумеется, соединения криптона и других благородных газов получить не легко. Так, кристаллический KrF_2 был получен в результате воздействия тихого электрического разряда на смесь из фтора, криптона и аргона в молярном отношении 1 : 70 : 200. Условия реакции: давление — 20 мм ртутного столба, температура —минус 183° С.

Свойства дифторида криптона достаточно обычны: при комнатной температуре он неустойчив, но при температуре сухого льда (—78° С) его можно хранить очень долго. И не только хранить, а и исследовать взаимодействие этих бесцветных кристаллов с другими веществами. Дифторид криптона — весьма активный окислитель. Он вытесняет хлор из соляной кислоты и кислород из воды. Реагируя с органическими соединениями, он не только окисляет их — иногда при этом происходит замена хлора на фтор в органической молекуле. Впрочем, многие органические вещества, например этиловый спирт, от соприкосновения с дифторидом криптона воспламеняются. Через фторид криптона получены соединения этого элемента с переходными металлами; во всех этих соединениях есть и фтор. Общая формула таких соединений $KrF^+MeF_6^-$. Исключения составляют соединения мышьяка и сурьмы: $Kr_2F_3^+AsF_6^-$, $Kr_2F_3^+SbF_6^-$ и $KrF^+Sb_2F_{11}^-$. В реакциях с дифторидом криптона как очень сильным окислителем были получены некоторые уникальные неорганические соединения — пентафторид золота AuF_5, гептафторид брома BrF_7, перброматы.

Извлечение из воздуха

Криптон получают из воздуха. Но чтобы получить литр элемента № 36, приходится переработать более миллиона литров воздуха. Тем не менее современные масштабы производства кислорода позволяют попутно извлекать довольно значительное и с каждым годом возрастающие количества криптона.

Как наименее летучие компоненты воздуха, криптон и ксенон скапливаются в самой «теплой» части воздухо-

разделительного аппарата вместе с жидким кислородом. Из него-то и выделяют элемент № 36.

Ожиженную кислородную фракцию направляют в ректификационную колонну, нижняя часть, или «пристройка», которой (конденсатор) охлаждается жидким азотом. Здесь получается «бедный» криптоновый концентрат, содержащий 0,1—0,2% Kr; этот «бедняк» в 400 раз богаче криптоном, чем исходный кислород.

Прежде чем продолжить ректификацию, «бедный» концентрат очищают от метана, ацетилена и прочих углеводородов. Такая операция необходима, чтобы исключить опасность взрыва на последующих стадиях отделения криптона. Микропримеси углеводородов в воздухе есть всегда. Причины их появления: испарение нефтепродук-

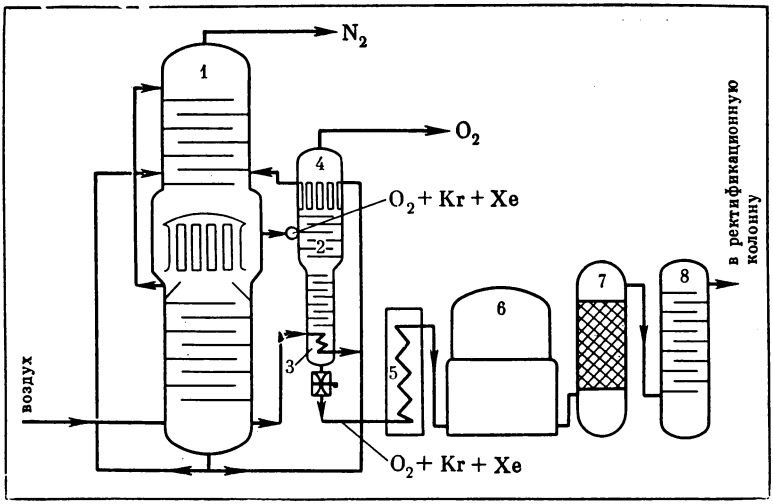


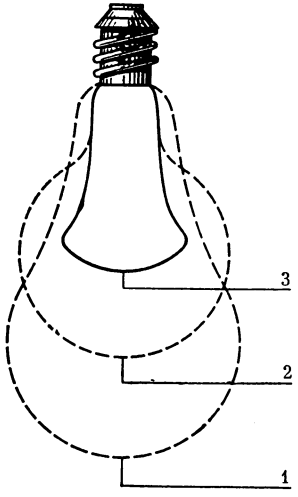
Схема извлечения криптона и ксенона из воздуха. Эти газы получают как ценные побочные продукты при разделении воздуха. Цифрами обозначены: *1* — основной аппарат для разделения воздуха на кислород и азот (он состоит из сочлененных ректификационных колонн: конденсатор нижней колонны служит испарителем верхней); *2* — дополнительная колонна для отделения криптона и ксенона; *3* — испаритель дополнительной колонны *4* — дефлегматор (конденсатор) дополнительной колонны; *5* — испаритель, в который из колонны *2* поступает кубовая жидкость, обогащенная Kr и Xe; *6* — газгольдер; *7* — контактный аппарат, в котором выжигают углеводороды; *8* — абсорбер для поглощения CO_2. Из последней ректификационной колонны выходит газовая смесь, в которой 50—75% криптона и ксенона

тов, утечка природного газа, бактериальный распад органических остатков и, наконец, промышленные выбросы.

В контактных аппаратах при 700° С в присутствии катализатора — CuO или Al_2O_3 — бо́льшая часть углеводородов выгорает. Очищенную смесь кислорода и криптона снова превращают в жидкость и отправляют во вторую ректификационную колонну. Здесь получают уже богатый концентрат — в нем 10—20% криптона. Но параллельно опять возрастает содержание углеводородов. И опять смесь переводится в газообразное состояние, и опять следует выжигание углеводородов. Затем весь этот цикл повторяется еще раз.

Окончательная криптоно-ксеноновая смесь содержит 90—98% Kr+Xe. Для тонкой очистки этой смеси остатки кислорода связывают водородом в воду, а примесь азота удаляют, пропуская смесь над стружками магния,— азот реагирует с ним, образуя нитрид.

Последний этап — разделение криптона и ксенона. Жидкую смесь опять превращают в газ и направляют в адсорбер с активированным углем. Здесь при температуре 65—75° С ксенон и некоторое количество криптона поглощаются углем, а выходящий из адсорбера газ содержит по меньшей мере 97% криптона.



Относительные размеры ламп накаливания одинаковой мощности, заполненных азотом (*1*), аргоном (*2*) и криптоном (*3*)

«Светить всегда»

Производство электроламп — главный потребитель криптона. Небольшие грибовидные лампы с криптоновым (или криптоно-ксеноновым) наполнением постепенно теснят лампы аргоно-азотного наполнения, которые в свое время вытеснили пустотные и азотонаполненные лампы.

Достоинства криптона в лампах накаливания очевидны: он в 2,1 раза тяжелее аргона и

почти вдвое хуже проводит тепло. В более плотном газе замедляется распыление раскаленной вольфрамовой нити — это увеличивает стабильность светового потока. Малая же теплопроводность криптона способствует увеличению доли видимого излучения в общем потоке лучистой энергии. Криптоновое наполнение в сравнении с аргоновым повышает мощность ламп на 5—15% и сроки службы на 40—170%. Вдобавок наполовину уменьшается объем колбы.

Криптоном заполняют и газосветные трубки низкого давления — преимущественно рекламные. Используют этот газ и в конструкциях ламп высокого давления. Яркий белый (с розоватым оттенком) свет таких ламп нужен в лакокрасочной и текстильной промышленности, при освещении сцен телевизионных студий, при киносъемках. Некоторые из таких ламп служат мощными источниками инфракрасного излучения.

Главное назначение криптона сегодня — «светить всегда, светить везде до дней последних донца...»

САМАЯ ПОСТОЯННАЯ. Еще недавно эталоном метра был платино-иридиевый стержень, хранящийся в Севре близ Парижа. Но с течением времени росла необходимость в точности линейных измерений. Драгоценная палка как эталон уже не удовлетворяла, и в 1960 г. заключили международное соглашение, определяющее метр, как 1 650 763,73 длины волны в вакууме излучения, соответствующего оранжевой линии стабильного изотопа криптон-86.

КРИПТОН — В ЗЕМЛЮ. Развитие ядерной энергетики обострило вопрос захоронения радиоактивных отходов, в том числе и криптона-85. Чтобы исключить выброс его в атмосферу и связанную с этим радиационную опасность, предложено закачивать этот газ под землю в пористые породы. Для этой цели пригодны, в частности, пласты выработанных газовых месторождений. Этот способ применяют на практике с середины 50-х годов.

«АТОМНЫЕ ЛАМПЫ». В 1957 г. на некоторых железных дорогах и рудниках США появились так называемые атомные лампы — предупредительные светящиеся знаки, не нуждающиеся в электропитании. В этих лампах есть радиоизотопы криптона, в основном ^{85}Kr; их излучение вызывает свечение специального состава, нанесенного на внутреннюю поверхность рефлектора. Свет такой лампы виден на расстоянии 500 м.

ЧТО ГОВОРИТ ТЕОРИЯ. Открытие истинных химических соединений криптона, ксенона и радона не повлекло за собой коренной ломки наших представлений о химической связи. Сдвинулись лишь акценты. Вот, в общих чертах, две трактовки связи в молекуле дифторида криптона. При контакте с таким активным партнером как фтор, электроны атома криптона переходят с *p*-орбитали на вакантную *d*-орбиталь; это ведет к образованию гибридной *pd*-орбитали, возникает ковалентная связь между «партнерами».

Вторая трактовка: *p*-орбиталь атома криптона, несущая два электрона, вступает во взаимодействие с двумя одноэлектронными орбиталями атома фтора. Возникает смешанная ковалентно-ионная делокализованная связь.

РУБИДИЙ



С первого взгляда рубидий не производит особого впечатления. Правда, его демонстрируют не на черном бархате, а в запаянной и предварительно вакуумированной стеклянной ампуле. Своим внешним видом — блестящей серебристо-белой поверхностью этот щелочной металл напоминает большинство других металлов. Однако при более близком знакомстве выявляется ряд присущих ему необычайных, подчас уникальных особенностей.

Так, стоит лишь несколько минут подержать в руках ампулу с рубидием, как он превращается в полужидкую массу — ведь температура плавления рубидия всего 39° С.

Атомная масса рубидия средняя между атомными массами меди и серебра, но его свойства резко отличны от свойств металлов-«соседей». Впрочем, этого следовало ожидать, если учесть местоположение рубидия в периодической системе. Прежде всего он легок (плотность 1,5 г/см^3) и плохо проводит электрический ток. Но самое примечательное — это его исключительная химическая активность. В вакууме рубидий хранят не зря — на воздухе он моментально воспламеняется. При этом образуются соединения с высоким содержанием кислорода — перекиси и надперекиси рубидия. Не менее жадно (с воспламенением) соединяется он с хлором и другими галогенами, а с серой и фосфором — даже со взрывом.

Вообще рубидий вступает в реакцию почти со всеми элементами; в литературе описаны его соединения с водородом и азотом (гидриды и нитриды), с бором и кремнием (бориды и силициды), с золотом, кадмием и ртутью (ауриды, кадмиды, меркуриды) и многие другие.

При обычной температуре рубидий разлагает воду столь бурно, что выделяющийся водород тут же воспламеняется. При 300° С его пары разрушают стекло, вытесняя из него кремний.

Известно, что многие металлы обладают фотоэлектрическими свойствами. Свет, попадающий на катоды, изготовленные из этих металлов, возбуждает в цепи электрический ток. Но если в случае платины, например, для этого



Роберт Вильгельм Бунзен (1811—1899) — немецкий химик и изобретатель, один из первооткрывателей рубидия и цезия. Рубидий открыт Бунзеном и Кирхгофом в 1861 г. методом спектрального анализа, разработанным этими учеными

требуются лучи с очень малой длиной волны, то у рубидия, напротив, фотоэффект наступает под действием наиболее длинных волн видимого спектра — красных. Это значит, что для возбуждения тока в рубидиевом фотоэлементе требуются меньшие затраты энергии. В этом отношении рубидий уступает только цезию, который чувствителен не только к световым, но и к невидимым инфракрасным лучам.

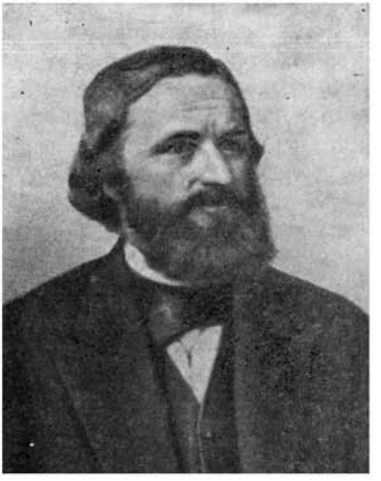
Исключительно высокая активность рубидия проявляется и в том, что один из его изотопов — ^{87}Rb (а на его долю приходится 27,85% природных запасов рубидия) — радиоактивен: он самопроизвольно испускает электроны (бета-лучи) и превращается в изотоп стронция с периодом полураспада в 50—60 млрд. лет.

Около 1% стронция образовалось на Земле именно этим путем, и если определить соотношение изотопов стронция и рубидия с атомной массой 87 в какой-либо горной породе, то можно с большой точностью вычислить ее возраст.

Такой метод пригоден применительно к наиболее древним породам и минералам. С его помощью установлено, например, что самые старые скалы американского континента возникли 2100 млн. лет тому назад.

Как видите, у этого внешне непритязательного серебристо-белого металла есть немало интересных свойств.

Густав Роберт Кирхгоф (1824—1887) — немецкий физик и химик, один из первооткрывателей рубидия и цезия. Широко известны работы Кирхгофа в области физики. Им открыт один из основных законов оптики, носящий его имя



Почему его назвали рубидием? Rubidus — по-латыни «красный». Казалось бы, это имя скорее подходит меди, чем очень обыкновенному по окраске рубидию. Но не будем спешить с выводами.

Это название было дано элементу № 37 его первооткрывателями Кирхгофом и Бунзеном. Сто с лишним лет назад, изучая с помощью спектроскопа различные минералы, они заметили, что один из образцов лепидолита, присланный из Розены (Саксония), дает особые линии в темно-красной области спектра. Эти линии не встречались в спектрах ни одного известного вещества. Вскоре аналогичные темно-красные линии были обнаружены в спектре осадка, полученного после испарения целебных вод из минеральных источников Шварцвальда. Естественно было предположить, что эти линии принадлежат какому-то новому, до того неизвестному элементу. Так в 1861 г. был открыт рубидий. Но содержание его в опробованных образцах было ничтожным, и, чтобы извлечь мало-мальски ощутимые количества, Бунзену пришлось выпарить свыше 40 м³ минеральных вод. Из упаренного раствора он осадил смесь хлороплатинатов калия, рубидия и цезия. Для отделения рубидия от его ближайших родственников (и особенно от большого избытка калия) ученый подверг осадок многократной фракционн-

рованной кристаллизации и получил из наименее растворимой фракции хлориды рубидия и цезия. Бунзен перевел их затем в карбонаты и тартраты (соли винной кислоты), что позволило еще лучше очистить рубидий и освободить его от основной массы цезия. Огромный труд и незаурядная изобретательность принесли свои плоды: Бунзену удалось разрешить весьма сложный вопрос и получить не только отдельные соли рубидия, но и сам элемент.

Металлический рубидий был впервые получен при восстановлении сажей кислого тартрата. В настоящее время наилучший способ извлечения рубидия — восстановление его хлорида металлическим кальцием. Реакцию ведут в железной пробирке, помещенной в трубчатый кварцевый прибор. В вакууме при 700—800° С рубидий отдает кальцию свой хлор, а сам возгоняется. Его пары собираются в специальном отростке прибора; там они охлаждаются, после чего весь отросток с заключенным в нем рубидием отпаивают. После повторной перегонки в вакууме при 365° С можно получить металлический рубидий высокой степени чистоты.

Сколько рубидия на земном шаре и где он встречается? На последний вопрос ответить легче: практически везде; а вот на первый ответы довольно противоречивы. Разные исследователи называют разные цифры. Сейчас принято считать, что содержание рубидия в земной коре составляет $1{,}5 \cdot 10^{-2}\%$. Это больше, чем у таких известнейших металлов, как медь, цинк, олово, свинец. Но выделить рубидий значительно сложнее, чем олово или свинец, и дело не только в большой химической активности элемента № 37. Беда в том, что рубидий не образует скоплений, у него нет собственных минералов. Он крайне рассеян и встречается вместе с другими щелочными металлами, всегда сопутствуя калию.

Рубидий обнаружен в очень многих горных породах и минералах, но его концентрация там крайне низка. Только лепидолиты содержат несколько больше Rb_2O, иногда 0,2%, а изредка и до 1—3%. Соли рубидия растворены в воде морей, океанов и озер. Концентрация их и здесь очень невелика, в среднем порядке 100 мкг/л. Значит, в мировом океане рубидия в сотни раз меньше, чем в земной коре. Впрочем, в отдельных случаях содержание рубидия в воде выше: в Одесских лиманах оно оказалось равным 670 мкг/л, а в Каспийском море — 5700 мкг/л. Повышен-

ное содержание рубидия обнаружено и в некоторых минеральных источниках Бразилии.

Рубидий найден в морских водорослях, в чае, кофе, в сахарном тростнике и табаке: в золе табачных листьев оказалось до 0,004% рубидия (а калия в них в 1000 раз больше).

Из морской воды рубидий перешел в калийные соляные отложения, главным образом в карналлиты. В страссфуртских и соликамских карналлитах содержание рубидия колеблется в пределах от 0,037 до 0,15%. Минерал карналлит — сложное химическое соединение, образованное хлоридами калия и магния с водой; его формула $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Рубидий дает соль аналогичного состава $RbCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, причем обе соли — калиевая и рубидиевая — имеют одинаковое строение и образуют непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизуясь совместно. Карналлит хорошо растворим в воде, потому «вскрытие» минерала не представляет большого труда. Сейчас разработаны и описаны в литературе вполне рациональные и экономичные методы извлечения рубидия из карналлита, попутно с другими элементами.

Мощные залежи карналлита, несомненно,— один из наиболее перспективных источников рубидиевого сырья. Хотя концентрация рубидия здесь и невелика, но общие запасы солей таковы, что количество рубидия изменяется миллионами тонн.

Где применяется рубидий? Куда он идет и какую пользу приносит? Увы, читатель! Послужной список рубидия невелик. Мировое производство этого металла ничтожно (несколько десятков килограммов в год), а стоимость непомерно велика: 2,5 доллара за 1 г. Объясняется это главным образом ничтожными запасами рубидия в основных капиталистических странах. И все-таки совершенно «безработным» элементом его не назовешь.

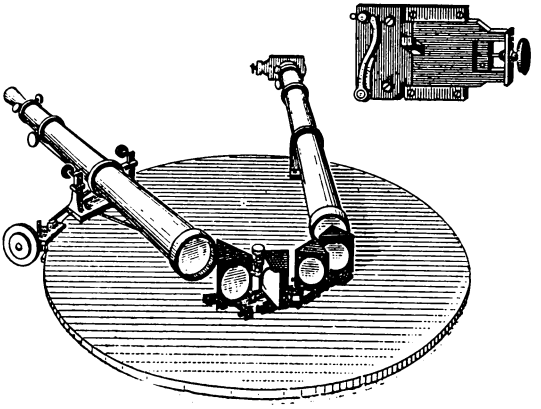
Рубидиевые препараты иногда применяются в медицине как снотворные и болеутоляющие средства, а также при лечении некоторых форм эпилепсии. Отдельные его соединения используются в аналитической химии как специфические реактивы на марганец, цирконий, золото, палладий и серебро. Сам металл изредка употребляют для изготовления фотоэлементов, но по чувствительности и диапазону действия рубидиевые фотокатоды уступают некоторым другим, в частности цезиевым.

Между тем исследования, проведенные учеными различных стран, показали, что рубидий и его соединения обладают многими практически ценными качествами. Среди них первостепенное значение имеет каталитическая активность.

Еще в 1921 г. немецкие химики Фишер и Тропш нашли, что карбонат рубидия — превосходный компонент катализатора для получения синтетической нефти — синтола. Синтолом была названа смесь спиртов, альдегидов и кетонов, образующаяся из водяного газа (смеси водорода с окисью углерода) при 410° С и давлении 140—150 атм в присутствии специального катализатора. После добавления бензола эту смесь можно было использовать в качестве моторного топлива. Катализатором служила железная стружка, пропитанная гидроокисью калия. Но если калий заменить рубидием, то эффективность процесса значительно повышается. Во-первых, выход маслянистых продуктов и высших спиртов становится вдвое больше; во-вторых, рубидиевый катализатор (в отличие от калиевого) не покрывается сажей и поэтому сохраняет свою первоначальную активность значительно дольше.

Позднее были запатентованы специальные катализаторы с рубидием для синтеза метанола и высших спиртов, а также стирола и бутадиена. Исходными продуктами служили: в первом случае — водяной газ, во втором — этилбензол и бутиленовая фракция нефти.

Спектроскоп Бунзена и Кирхгофа



Стирол и бутадиен — исходные вещества для получения синтетического каучука и поэтому их производство занимает видное место в химической промышленности высокоразвитых стран. Обычно катализаторами здесь служат окислы железа с примесью окислов других металлов, главным образом меди, цинка, хрома, марганца или магния, пропитанные солями калия.

Но если вместо калия ввести в состав катализатора до 5% карбоната рубидия, то скорость реакции удваивается. Кроме того, значительно повышается так называемое селективное действие катализатора и его устойчивость, т. е. процесс идет в желаемом направлении, без образования побочных продуктов, а катализатор служит дольше и не требует частой смены.

В последние годы предложены катализаторы, содержащие в том или ином виде рубидий, для гидрогенизации, дегидрогенизации, полимеризации и некоторых других реакций органического синтеза. Так, например, металлический рубидий облегчает процесс получения циклогексана из бензола. В этом случае процесс идет при значительно более низких температурах и давлениях, чем при активации его натрием или калием, и ему почти не мешают «смертельные» для обычных катализаторов яды — вещества, содержащие серу.

Карбонат рубидия оказывает положительное действие на процесс полимеризации аминокислот; с его помощью получены синтетические полипептиды с молекулярной массой до 40 000, причем реакция протекает без индукции, моментально.

Очень интересное исследование было проведено в США в связи с работами по изысканию новых видов авиационного топлива. Было найдено, что тартрат рубидия может быть катализатором при окислении сажи окислами азота, значительно снижая температуру этой реакции по сравнению с солями калия.

По некоторым данным, рубидий ускоряет изотопный обмен ряда элементов. В частности, его способность непосредственно соединяться как с водородом, так и с дейтерием может быть использована для получения тяжелого водорода, так как дейтерид рубидия обладает бóльшей летучестью, чем обычный гидрид. Не исключено, что гидрид и особенно борогидриды рубидия смогут быть применены в качестве высококалорийных добавок к твердым топливам.

Известно, что соединения рубидия с сурьмой, висмутом, теллуром, пригодные для изготовления фотокатодов, обладают полупроводниковыми свойствами, а его однозамещенные фосфаты и арсенаты могут быть получены в виде пьезоэлектрических кристаллов.

Наконец у эвтектических* смесей хлоридов рубидия с хлоридами меди, серебра или лития электрическое сопротивление падает с повышением температуры столь резко, что они могут стать весьма удобными термисторами в различных электрических установках, работающих при температуре 150—290° С.

Таков далеко не полный перечень тех возможностей, которыми располагает рубидий...

На Северном Урале среди дремучих лесов расположен старинный русский город Соликамск. За годы Советской власти на высоком берегу Камы, вблизи старого Соликамска, вырос новый современный город. Здесь находится одна из первых шахт Соликамского калийного комбината. Спускаясь в эту шахту, попадаешь на довольно широкую площадку, чем-то напоминающую станцию метро. Здесь так же светло и уютно, а стены «облицованы» блестящим, как мрамор, калийно-натриевым минералом сильвинитом. Сильвинит окрашен в различные цвета: то он снежно-белый (чистейший сильвин — хлорид калия), то переливается всеми оттенками от светло-розового до почти красного и от светло-голубого до темно-синего. Он пронизан прозрачными и бесцветными кристаллами хлорида натрия. Но среди них иногда попадаются крупные блестящие и совершенно черные кубики.

Откуда взялась поваренная соль черного цвета?

Полагают, что это — почерк рубидия, что хлорид натрия почернел под действием радиоактивных излучений ^{87}Rb. Так рубидий напоминает о себе, дает знать о своем существовании.

НЕ ТОЛЬКО СПЕКТРОГРАФИСТЫ. Первооткрыватели рубидия и цезия немецкие ученые Р. Бунзен и Г. Кирхгоф прославились не только как создатели спектрального анализа. Каждому из них принадлежит немало и интересных работ и открытий.

---

* Эвтектикой называется наиболее легкоплавкий состав из двух (или нескольких) веществ, взятых в определенном соотношении.

КИРХГОФ. Густав Роберт Кирхгоф — физик с мировым именем. Он установил закономерности течения электрического тока в разветвленных цепях, ввел в физику понятие абсолютно черного тела, сформулировал основной закон теплового излучения.

В 1861 г. Кирхгоф установил, что Солнце состоит из раскаленной жидкой массы, окруженной атмосферой паров, и высказал правильные предположения о химическом составе этих паров.

Всю жизнь Кирхгоф был убежденным материалистом.

Спектральный анализ, основы которого заложены Кирхгофом и Бунзеном, стал важнейшим физико-химическим методом научных исследований. Он широко применяется и в наше время.

БУНЗЕН. Роберт Вильгельм Бунзен — выдающийся немецкий химик XIX в. Первой крупной работой Бунзена было исследование органических соединений мышьяка. В 1841 г. он изобрел угольно-цинковый гальванический элемент, электродвижущая сила которого достигала 1,7 в. По тем временам это был самый мощный гальванический элемент. Используя батарею таких элементов, Бунзен получил электролизом из расплавов солей магний, кальций, литий, стронций, барий.

Много внимания уделял ученый определению физических констант важнейших веществ. Он разработал точные методы газового анализа, изобрел и усовершенствовал многие лабораторные приборы и оборудование. Газовыми горелками и колбами Бунзена для фильтрования до сих пор пользуются в лабораториях всего мира.

Бунзен был самоотверженно предан науке. Работая с мышьяком, он тяжело отравился, во время одного из взрывов в лаборатории потерял глаз.

Заслуги ученого были признаны всем миром. В 1862 г. Российская Академия наук избрала его иностранным членом-корреспондентом.

СТРОНЦИЙ



Еще задолго до открытия стронция его нерасшифрованные соединения применяли в пиротехнике для получения красных огней. И до середины 40-х годов нашего века стронций был прежде всего металлом фейерверков, потех и салютов. Атомный век заставил взглянуть на него по-иному. Во-первых, как на серьезную угрозу всему живому на Земле; во-вторых, как на материал, могущий быть очень полезным при решении серьезных проблем медицины и техники. Но об этом позже, а начнем с истории «потешного» металла, с истории, в которой встречаются имена многих больших ученых.

Четырежды открытая «земля»

В 1764 г. в свинцовом руднике близ шотландской деревни Стронциан был найден минерал, который назвали стронцианитом. Долгое время его считали разновидностью флюорита CaF_2 или витерита $BaCO_3$, но в 1790 г. английские минералоги Кроуфорд и Крюикшенк проанализировали этот минерал и установили, что в нем содержится новая «земля», а говоря нынешним языком, окисел.

Независимо от них тот же минерал изучал другой английский химик — Хоп. Придя к таким же результатам, он объявил, что в стронцианите есть новый элемент — металл стронций.

Видимо, открытие уже «витало в воздухе», потому что почти одновременно сообщил об обнаружении новой «земли» и видный немецкий химик Клапрот.

В те же годы на следы «стронциановой земли» натолкнулся и известный русский химик — академик Товий Егорович Ловиц. Его издавна интересовал минерал, известный под названием тяжелого шпата. В этом минерале (его состав $BaSO_4$) Карл Шееле открыл в 1774 г. окись нового элемента бария. Не знаем, отчего Ловиц был неравнодушен именно к тяжелому шпату; известно только, что ученый, открывший адсорбционные свойства угля и сделавший еще много в области общей и органической химии,

коллекционировал образцы этого минерала. Но Ловиц не был просто собирателем, вскоре он начал систематически исследовать тяжелый шпат и в 1792 г. пришел к выводу, что в этом минерале содержится неизвестная примесь. Он сумел извлечь из своей коллекции довольно много — больше 100 г новой «земли» и продолжал исследовать ее свойства. Результаты исследования были опубликованы в 1795 г. Ловиц писал тогда: «Я был приятно поражен, когда прочел... прекрасную статью г-на профессора Клапрота о стронциановой земле, о которой до этого имелось очень неясное представление... Все указанные им свойства солекислых и селитрокислых средних солей во всех пунктах совершеннейшим образом совпадают со свойствами моих таких же солей... Мне оставалось только проверить... замечательное свойство стронциановой земли — окрашивать спиртовое пламя в карминово-красный цвет, и, действительно, моя соль... обладала в полной мере этим свойством».

Так почти одновременно несколько исследователей в разных странах вплотную подошли к открытию стронция. Но в элементном виде его выделили лишь в 1808 г.

Выдающийся ученый своего времени Хэмфри Дэви понимал уже, что элемент стронциановой земли должен быть, по-видимому, щелочноземельным металлом, и получил его электролизом, т. е. тем же способом, что и кальций, магний, барий. А если говорить конкретнее, то первый в мире металлический стронций был получен при электролизе его увлажненной гидроокиси. Выделявшийся на катоде стронций мгновенно соединялся с ртутью, образуя амальгаму. Разложив амальгаму нагреванием, Дэви выделил чистый металл.

Металл этот белого цвета, не тяжелый (плотность 2,6 г/см^3), довольно мягкий, плавящийся при 770° С. По химическим свойствам он типичный представитель семейства щелочноземельных металлов. Сходство с кальцием, магнием, барием настолько велико, что в монографиях и учебниках индивидуальные свойства стронция, как правило, не рассматриваются — их разбирают на примере кальция или магния.

И в области практических применений эти металлы не раз заступали дорогу стронцию, потому что они более доступны и дешевы. Так произошло, например, в сахарном производстве. Когда-то один химик обнаружил, что с по-

мощью дисахарата стронция ($C_{12}H_{22}O_4 \cdot 2SrO$), нерастворимого в воде, можно выделять сахар из мелассы. Внимание к стронцию сразу же возросло, получать его стали больше, особенно в Германии и Англии. Но скоро другой химик нашел, что аналогичный сахарат кальция тоже нерастворим. И интерес к стронцию тут же пропал. Выгоднее ведь использовать дешевый, чаще встречающийся кальций.

Это не значит, конечно, что стронций совсем «потерял свое лицо». Есть качества, которые отличают и выделяют его среди других щелочноземельных металлов. О них-то мы и расскажем подробнее.

Металл красных огней

Так называл стронций академик А. Е. Ферсман. Действительно, стоит бросить в пламя щепотку одной из летучих солей стронция, как пламя тотчас окрасится в яркий карминово-красный цвет. В спектре пламени появятся линии стронция.

Попробуем разобраться в сущности этого простейшего опыта. На пяти электронных оболочках атома стронция 38 электронов. Заполнены целиком три ближайшие к ядру оболочки, а на двух последних есть «вакансии». В пламени горелки электроны термически возбуждаются и, приобретая более высокую энергию, переходят с нижних энергетических уровней на верхние. Но такое возбужденное состояние неустойчиво, и электроны возвращаются на более выгодные нижние уровни, выделяя при этом энергию в виде световых квантов. Атом (или ион) стронция излучает преимущественно кванты с такими частотами, которые соответствуют длине красных и оранжевых световых волн. Отсюда карминово-красный цвет пламени.

Это свойство летучих солей стронция сделало их незаменимыми компонентами различных пиротехнических составов. Красные фигуры фейерверков, красные огни сигнальных и осветительных ракет — «дело рук» стронция.

Чаще всего в пиротехнике используют нитрат $Sr(NO_3)_2$, оксалат SrC_2O_4 и карбонат $SrCO_3$ стронция. Нитрату стронция отдают предпочтение: он не только окрашивает пламя, но и одновременно служит окислителем. Разлагаясь в пламени, он выделяет свободный кислород:

$$Sr(NO_3)_2 \rightarrow SrO + N_2 + 2{,}5O_2.$$

Окись стронция SrO окрашивает пламя лишь в розовый цвет. Поэтому в пиротехнические составы вводят хлор в том или ином виде (обычно в виде хлорорганических соединений), чтобы его избыток сдвинул равновесие реакции вправо:

$$2SrO + Cl_2 \rightleftarrows 2SrCl + O_2.$$

Излучение монохлорида стронция SrCl интенсивнее и ярче излучения SrO. Кроме этих компонентов, в пиротехнические составы входят органические и неорганические горючие вещества, назначение которых — давать большое неокрашенное пламя.

Рецептов красных огней довольно много. Приведем для примера два из них. Первый: $Sr(NO_3)_2$ — 30%, Mg — 40%, смолы — 5%, гексахлорбензола — 5%, перхлората калия $KClO_4$ — 20%. Второй: хлората калия $KClO_3$ — 60%, SrC_2O_4 — 25%, смолы — 15%. Такие составы приготовить несложно, но следует помнить, что любые, даже самые проверенные, пиротехнические составы требуют «обращения на вы». Самодеятельная пиротехника опасна...

Стронций, глазурь и эмаль

Первые глазури появились чуть ли не на заре гончарного производства. Известно, что еще в IV тысячелетии до н. э. ими покрывали изделия из глины. Заметили, что если покрыть гончарные изделия взвесью тонкоизмельченных песка, поташа и мела в воде, а затем высушить их и отжечь в печи, то грубый глиняный порошок покроется тонкой пленкой стекловидного вещества и станет гладким, блестящим. Стекловидное покрытие закрывает поры и делает сосуд непроницаемым для воздуха и влаги. Это стекловидное вещество и есть глазурь. Позже изделия из глины стали сначала покрывать красками, а затем глазурью. Оказалось, что глазурь довольно долго не дает краскам тускнеть и блекнуть. Еще позже глазури пришли в фаянсовое и фарфоровое производство. В наши дни глазурью покрывают керамику и металл, фарфор и фаянс, различные строительные изделия.

Какова же здесь роль стронция?

Чтобы ответить на этот вопрос, придется еще раз обратиться к истории. Основу глазурей составляют различные окислы. Издавна известны щелочные (поташные) и свин-

цовые глазури. Основу первых составляют окислы кремния, щелочных металлов (K и Na) и кальция. Во вторых присутствует еще и окись свинца. Позже стали широко использовать глазури, содержащие бор. Добавки свинца и бора придают глазурям зеркальный блеск, лучше сохраняют подглазурные краски. Однако соединения свинца ядовиты, а бор дефицитен.

В 1920 г. американец Хилл впервые применил матовую глазурь, в состав который входили окислы стронция (система Sr — Ca — Zn). Однако этот факт остался незамеченным, и только в годы второй мировой войны, когда свинец стал особо дефицитным, вспомнили об открытии Хилла. И хлынула лавина исследований: в разных странах появились десятки (!) рецептур стронциевых глазурей. Предпринимались попытки и здесь заменить стронций кальцием, но кальциевые глазури оказались неконкурентоспособными.

Стронциевые глазури не только безвредны, но и доступны (карбонат стронция $SrCO_3$ в 3,5 раза дешевле свинцового сурика). Все положительные качества свинцовых глазурей свойственны и им. Более того, изделия, покрытые такими глазурями, приобретают дополнительную твердость, термостойкость, химическую стойкость.

На основе окислов кремния и стронция готовят также эмали — непрозрачные глазури. Непрозрачными их делают добавки окислов титана и цинка. Изделия из фарфора, особенно вазы, часто украшают глазурью «кракле». Такая ваза словно покрыта сеткой окрашенных трещин. Основа технологии «кракле» — разные коэффициенты термического расширения глазури и фарфора. Фарфор, покрытый глазурью, обжигают при температуре 1280—1300° С, затем температуру снижают до 150—220° С и еще не до конца остывшее изделие опускают в раствор красящих солей (например, солей кобальта, если нужно получить черную сетку). Эти соли заполняют возникающие трещины. После этого изделие сушат и вновь нагревают до 800—850° С — соли плавятся в трещинах и герметизируют их. Глазурь «кракле» популярна и широко распространена во многих странах мира. Произведения декоративно-прикладного искусства, выполненные в этой манере, ценят любители.

Остается добавить, что использование стронциевых безборных глазурей дает большой экономический эффект.

Стронций радиоактивный

Еще одна особенность стронция, резко выделяющая его среди щелочноземельных металлов,— существование радиоактивного изотопа стронция-90, который волнует биофизиков, физиологов, радиобиологов, биохимиков и просто химиков уже давно.

В результате цепной ядерной реакции из атомов плутония и урана образуются около 200 радиоактивных изотопов. Большинство из них короткоживущие. Но в тех же процессах рождаются и ядра стронция-90, период полураспада которого 27,7 года. Стронций-90 — чистый бета-излучатель. Это значит, что он испускает потоки энергичных электронов, которые действуют на все живое на сравнительно небольших расстояниях, но очень активно. Стронций как аналог кальция активно участвует в обмене веществ и вместе с кальцием откладывается в костной ткани.

Стронций-90, а также образующийся при его распаде дочерний изотоп иттрий-90 (с периодом полураспада 64 часа, излучает бета-частицы) поражают костную ткань и, самое главное, особо чувствительный к действию радиации костный мозг. Под действием облучения в живом веществе происходят химические изменения. Нарушаются нормальная структура и функции клеток. Это приводит к серьезным нарушениям обмена веществ в тканях. А в итоге развитие смертельно опасных болезней — рака крови (лейкемия) и костей. Кроме того, излучение действует на молекулы ДНК и, следовательно, влияет на наследственность. Влияет пагубно.

Содержание стронция-90 в человеческом организме находится в прямой зависимости от общей мощности взорванного атомного оружия. Он попадает в организм при вдыхании радиоактивной пыли, образующейся в процессе взрыва и разносимой ветром на большие расстояния. Другим источником заражения служат питьевая вода, растительная и молочная пища. Но и в том и в другом случаях природа ставит естественные препоны на пути стронция-90 в организм. В тончайшие структуры дыхательных органов могут попасть лишь частицы величиной до 5 мкм, а таких частиц при взрыве образуется немного. Во-вторых, стронций при взрыве выделяется в виде окиси SrO, растворимость которой в жидкостях организма весьма

ограничена. Проникновению стронция через пищевую систему препятствует фактор, который называют «дискриминацией стронция в пользу кальция». Он выражается в том, что при одновременном присутствии кальция и стронция организм предпочитает кальций. Соотношение Ca : Sr в растениях вдвое больше, чем в почвах. Далее, в молоке и сыре содержание стронция в 5—10 раз меньше, чем в траве, идущей на корм скоту.

Однако целиком полагаться на эти благоприятные факторы не приходится — они способны лишь в какой-то степени предохранить от стронция-90. Не случайно до тех пор, пока не были запрещены испытания атомного и водородного оружия в трех средах, число пострадавших от стронция росло из года в год.

Но те же страшные свойства стронция-90 — и мощную ионизацию, и большой период полураспада — удалось обратить на благо человека.

Радиоактивный стронций нашел применение в качестве изотопного индикатора при исследовании кинетики различных процессов. Именно этим методом в опытах с животными установили, как ведет себя стронций в живом организме: где преимущественно он локализуется, каким образом участвует в обмене веществ и так далее.

Тот же изотоп применяют в качестве источника излучения при лучевой терапии. Аппликаторами со стронцием-90 пользуются при лечении глазных и кожных болезней.

Препараты стронция-90 применяют также в дефектоскопах, в устройствах для борьбы со статическим электричеством, в некоторых исследовательских приборах, в атомных батареях.

Нет открытий принципиально вредных — все дело в том, в чьих руках окажется открытие. История радиоактивного стронция — тому подтверждение.

СТРОНЦИЙ В ПРИРОДЕ. Содержание стронция в земной коре довольно велико — $3{,}4 \cdot 10^{-2}\%$. Чаще всего он присутствует как примесь в различных кальциевых минералах. Всего известно более 25 минералов, содержащих стронций. Собственно стронциевых из них два: целестин $SrSO_4$ и стронцианит $SrCO_3$. Еще недавно только эти минералы имели промышленное значение как источники стронция и его солей. В Советском Союзе месторождения этих минералов найдены в Архангельской области, Верхнем и Среднем

Поволжье, Башкирии, Якутии, Таджикистане, Крыму. За рубежом основные запасы стронциевых руд находятся в Англии, Испании, ФРГ, ГДР, США, Мексике, Пакистане.

СТРОНЦИЙ И ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ. Стронций способен накапливаться в живом организме. По данным академика А. П. Виноградова, среднее содержание стронция в живом веществе равно 0,002%. Некоторые морские организмы аккумулируют стронций из морской воды (там его 0,013%). Известны радиолярии, скелет которых целиком состоит из $SrSO_4$. Минерал целестин, имеющий такой же состав, встречается в осадочных породах и образуется как продукт химического осаждения из вод замкнутых бассейнов. В «Воспоминаниях о камне» академик А. Е. Ферсман рассказал историю о том, как за миллионы лет из бесцветных иголочек морских звезд акантарий выросли сказочно красивые голубые кристаллы целестина (лат. cellestis — небесно-голубой).

КАК ПОЛУЧАЮТ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ СТРОНЦИЙ. Металлический стронций сейчас получают алюмотермическим способом. Окись SrO смешивают с порошком или стружкой алюминия и при температуре 1100—1150° С в электровакуумной печи (давление 0,01 мм ртутного столба) начинают реакцию

$$4SrO+2Al \longrightarrow 3Sr+Al_2O_3 \cdot SrO.$$

Электролиз соединений стронция (метод, которым пользовался еще Дэви) менее эффективен.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОНЦИЯ. Стронций — активный металл. Это препятствует его широкому применению в технике. Но, с другой стороны, высокая химическая активность стронция позволяет использовать его в определенных областях народного хозяйства. В частности, его применяют при выплавке меди и бронз — стронций связывает серу, фосфор, углерод и повышает текучесть шлака. Таким образом, стронций способствует очистке металла от многочисленных примесей. Кроме того, добавка стронция повышает твердость меди, почти не снижая ее электропроводности. В электровакуумные трубки стронций вводят, чтобы поглотить остатки кислорода и азота, сделать вакуум более глубоким. Многократно очищенный стронций используют в качестве восстановителя при получении урана.

СТРОНЦИЕВЫЙ БУМ. В самом конце 60-х годов в большинстве промышленно развитых стран стало наблюдаться явление, получившее название стронциевого бума. Действительно, в это время резко возросли добыча стронциевых минералов и практическое

использование некоторых его соединений. Этот подъем был вызван возросшей потребностью в окиси стронция и его карбонате в производстве цветных телевизоров и появлением новых керамических материалов для производства ферритов. В составе этих керамик карбонат стронция заменил карбонат бария, благодаря чему значительно улучшились магнитные свойства этих композиций.

Расход окиси стронция в телевизионной технике довольно велик: до килограмма SrO на каждый цветной телевизор. Окись стронция вводится в состав стекол, эффективно задерживающих рентгеновское излучение кинескопов. Рост спроса на магнитные материалы с карбонатом стронция объясняется не только потребностями вычислительной техники в высококачественных ферритах. Подобные же магнитные материалы нужны для производства портативных электромоторов. Поэтому полагают, что массовое производство электромобилей может вызвать в недалеком будущем еще один стронциевый бум.

СТРОНЦИЙ ИЗ АПАТИТОВ. В последние годы в связи со значительным ростом спроса на стронций встал вопрос об извлечении его из апатитов. Его в них немало — до 2,5%, но при традиционной технологии обработки апатитового концентрата весь этот стронций безвозвратно теряется. При обработке апатитового концентрата серной кислотой сульфат стронция осаждается вместе с фосфогипсом. Но если на тот же концентрат подействовать азотной кислотой, можно выделить нитрат стронция, а затем перевести его в нужный телевизионной технике и другим отраслям производства карбонат. Новая технология позволяет выделить из тонны апатита около 20 кг $SrCO_3$.

ИТТРИЙ



Остров Руслаген — один из многочисленных островков на Балтике близ столицы Швеции Стокгольма — знаменит тем, что здесь находится городок Иттербю, название которого отражено в именах четырех химических элементов — иттрия, иттербия, тербия и эрбия. В 1787 г. лейтенант шведской армии минералог-любитель Карл Аррениус нашел здесь, в заброшенном карьере, неизвестный прежде черный блестящий минерал. Этот минерал назвали иттербитом. Спустя 130 лет финский минералог Флинт скажет, что он «сыграл в истории неорганической химии, быть может, большую роль, чем какой-либо другой минерал».

В этом утверждении безусловно есть преувеличение. Но так же безусловно, что минерал, в котором нашли семь новых химических элементов,— вещь незаурядная. Тем не менее ни в одном минералогическом справочнике названия «иттербит» сейчас не найти.

Первым серьезным исследователем этого минерала и первооткрывателем окиси иттрия был финский химик Юхан Гадолин (1760—1852). Это он, проанализировав иттербит, обнаружил в нем окислы железа, кальция, магния и кремния, а также 38% окиси неизвестного еще элемента. Через три года шведский ученый Экеберг подтвердил результат финского коллеги и ввел в химический обиход название «иттриевая земля». Позже, еще при жизни Гадолина, было решено называть открытый им элемент иттрием, а минерал из Иттербю переименовали в гадолинит.

Впрочем, впоследствии оказалось, что упоминавшиеся 38% приходятся на долю не одного, а нескольких новых элементов. «Расщепление» окиси иттрия заняло больше 100 лет.

В 1843 г. Карл Мозандер поделил ее на три компонента, три окисла: бесцветный, коричневый и розовый. Три окисла — три элемента, название каждого происходит от фрагментов также «расщепленного» слова Иттербю. От «итт» — иттрий (бесцветная окись), от «тер» — тербий (коричневая) и от «эрб» — эрбий (розовая окись).



Юхан Гадолин (1760—1852) — финский химик, профессор университета в Або, член-корреспондент Петербургской академии наук. В 1794 г. в минерале иттербите, переименованном позже в гадолинит, он обнаружил окись нового элемента иттрия. Много работал в области редкоземельных элементов. На рисунке — медаль Гадолина, присуждаемая за выдающиеся исследования в области редких земель

В 1879 г. из окиси иттрия были выделены окислы еще трех элементов — иттербия, тулия и предсказанного Менделеевым скандия. А в 1907 г. к ним прибавился еще один элемент — лютеций.

Это единственный случай в истории науки: один минерал, причем редкий минерал, оказался «хранителем» семи новых элементов.

С позиций современной химии этот факт легко объясним: электронное строение атомов редкоземельных элементов — а к ним относится скандий, иттрий, лантан и 14 лантаноидов — очень сходно. Химические свойства их, в том числе свойства, определяющие поведение элемента в земной коре, трудноразличимы. Очень близки размеры их ионов. В частности, у иттрия и тяжелых элементов семейства лантаноидов — гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия — размеры трехвалентного иона практически одинаковы, разница в сотые доли ангстрема.

Трудность выделения иттрия (как, впрочем, и любого из его аналогов) привела к тому, что на протяжении десятилетий свойства этого элемента оставались почти не изученными. Первый металлический иттрий (сильно загрязненный примесями) получен Фридрихом Вёлером в 1828 г., но и через 100 лет плотность иттрия не была определена достаточно точно. Даже состав окиси иттрия никто не определил верно до появления периодического закона. Считали, что это YO; правильную формулу — Y_2O_3 — первым указал Менделеев.

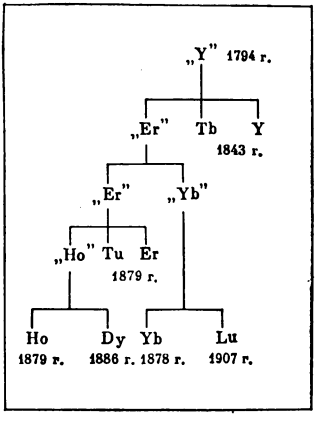
Ближайший аналог лантаноидов

К числу «редких земель» иттрий отнесли не случайно. Всем своим обликом и поведением он подобен лантану и лантаноидам.

Иттрий легко растворяется в минеральных кислотах, кроме, как это ни странно, плавиковой. В кипящей воде он постепенно окисляется, а на воздухе при температуре 400° С окисление иттрия идет достаточно быстро. Но при этом образуется темная блестящая пленка окиси, плотно окутывающая металл и препятствующая окислению в массе. Лишь при 760° С эта пленка теряет защитные свойства, и тогда окисление превращает светло-серый металл в бесцветную или черную (от примесей) окись.

Как и многие лантаноиды, иттрий относится к числу довольно распространенных металлов. По данным геохимиков, содержание иттрия в земной коре 0,0028% — это значит, что элемент № 39 входит в число 30 наиболее распространенных элементов Земли. Тем не менее о нем до последнего времени говорили и писали как о перспективном, но пока «безработном» элементе. Объясняется это прежде всего чрезвычайной рассеянностью элемента № 39, что еще раз подчеркивает его «кровное родство» со скандием, лантаном и лантаноидами.

Минералов, в которых обнаружен иттрий, известно больше сотни. Он есть в полевых шпатах и слюдах, минералах железа, кальция и марганца, в цериевых, урановых и ториевых рудах. Но даже если примесь иттрия сравнительно велика — 1—5% (напомним, что медная руда, содержащая 3% Cu, считается очень богатой), извлечь чистый иттрий чрезвычайно трудно. Мешает сходство, прежде всего сходство с други-



Окись иттрия, выделенная из гадолинита, в действительности оказалась смесью окислов нескольких элементов. Больше ста лет продолжалось «расщепление» иттрия на все новые и новые элементы. Основные этапы этого «расщепления» отражены на диаграмме

ми редкими землями и, более отдаленное — с кальцием, цирконием и гафнием, ураном и торием, другими «крупноатомными» элементами (радиус ионов 0,8—1,2 Å).

Иттрий плотно заперт в кристаллической решетке минерала и вырвать его оттуда далеко не просто. Правда, сейчас уже во многих странах налажено попутное извлечение иттрия при переработке циркиевых, урановых и ториевых руд; как источник элемента № 39 используют бастнезит и некоторые минералы самого иттрия, прежде всего ксенотим. Но во всех случаях извлечение этого металла — дело трудное и долгое.

Вот как, к примеру, получают иттрий из ксенотима. Казалось бы, просто. Формула минерала — YPO_4. Давно известно, что лучше всего восстанавливать иттрий из его галогенидов. Значит, нужно провести обменную реакцию: вместо фосфата иттрия получить фторид или хлорид, а затем восстановить его. Всего две производственных стадии — чего проще!

Но просто все лишь на бумаге. В действительности в ксенотиме, уже обогащенном на магнитном сепараторе, всего 36% Y_2O_3 (в виде фосфата) и 24% окислов других редкоземельных элементов. И здесь мешает ставшая уже притчей во языцех общность всех этих элементов.

«Вскрывают» минерал, обрабатывая его серной кислотой при высокой температуре. Полученный раствор подают на ионообменную колонну, заполненную катионообменной смолой. Избирательная способность катионита не слишком высока: он принимает почти все трехвалентные положительно заряженные ионы. Значит, на этой стадии иттрий отделяется лишь от «неродственных» элементов, а редкоземельные остаются в колонне вместе с ним.

Чтобы «смыть» иттрий с катионита, через колонку начинают пропускать элюент — раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты. Такой «душ» полезен потому, что на этой стадии образуются комплексные соединения иттрия и других редких земель, отличающиеся одно от другого больше, чем классические соединения этих элементов, отчего ионы иттрия и ионы прочих редкоземельных элементов удерживаются катионитом с неодинаковой силой. Значит, в разных фракциях элюента будут преобладать уже разные элементы.

Отобрав иттриевую фракцию и подвергнув ее дополнительной очистке, на нее воздействуют щавелевой кислотой

и получают оксалат иттрия. Его прокаливают, превращая в окись. Этим способом на 12 колоннах (высотой 3 и диаметром 0,75 м) за месяц получают чуть больше 100 кг Y_2O_3. Впрочем, считать месячную производительность неразумно: процесс длится два месяца. Выход 99,9%-ной окиси иттрия за два месяца — 225 кг.

Еще раз напомним, что описанная схема — одна из многих; чаще всего окись иттрия получают из бастнезита совсем другим путем.

Окись иттрия находит самостоятельное применение. Известно, что она, как и окись скандия, входит в состав ферритов — элементов памяти электронно-вычислительных машин.

От окисла к металлу

После того как иттрий отделен от основной массы редкоземельных элементов, его нужно восстановить. Для этого окись превращают в один из галогенидов иттрия, например, во фторид:

$$Y_2O_3+6HF \xrightarrow{700\,^\circ C} 2YF_3+3H_2O.$$

Это соединение смешивают с дважды перегнанным металлическим кальцием, помещают все в танталовый тигель и закрывают перфорированной крышкой. Тигель отправляют в кварцевую индукционную печь. Печь закрывают, откачивают из нее воздух и начинают медленно нагревать. Когда температура достигнет 600° С, в печь пускают аргон, а прекращают его подачу, когда давление в печи достигнет 500 мм ртутного столба. Затем температуру повышают до 1000° С, и восстановление начинается. Реакция $2YF_3+3Ca \rightarrow 2Y+3CaF_2$ — экзотермическая, и температура в печи продолжает расти. Тогда еще «поддают жару», доводят температуру до 1600° С (в этих условиях лучше разделяются металл и шлак), после чего дают печи остыть.

Шлак легко откалывается, и остается слиток иттрия чистотой до 99%. Примесь кальция без труда удаляется вакуумной переплавкой; труднее избавиться от тантала (0,5—2%) и кислорода (0,05—0,2%). Но и это можно сделать и получить слитки, пригодные для промышленного использования и для уточнения физико-химических характеристик элемента № 39.

Рассказывая о свойствах иттрия, обороты «только один» или «только одна» можно применить лишь дважды.

Во-первых, для этого элемента неприменимо такое общее, казалось бы, понятие, как «природная смесь изотопов». Нет у него природной смеси: весь естественный иттрий — это только один стабильный изотоп иттрий-89.

И только одну валентность (3+) проявляет иттрий во всех известных соединениях. Но, возможно, это утверждение не есть «истина в последней инстанции». Сложности получения элементного иттрия и высокая цена (килограмм иттрия еще недавно стоил 440 долларов) в течение многих лет сдерживали исследования элемента № 39 и его соединений. Поэтому не исключено, что когда-нибудь будут получены соединения иттрия с «нестандартной» валентностью, как это случилось, например, с алюминием. Ведь во времена, когда алюминиевая посуда была привилегией королей, ни один химик не подозревал о существовании соединений одновалентного алюминия.

Не только перспективы

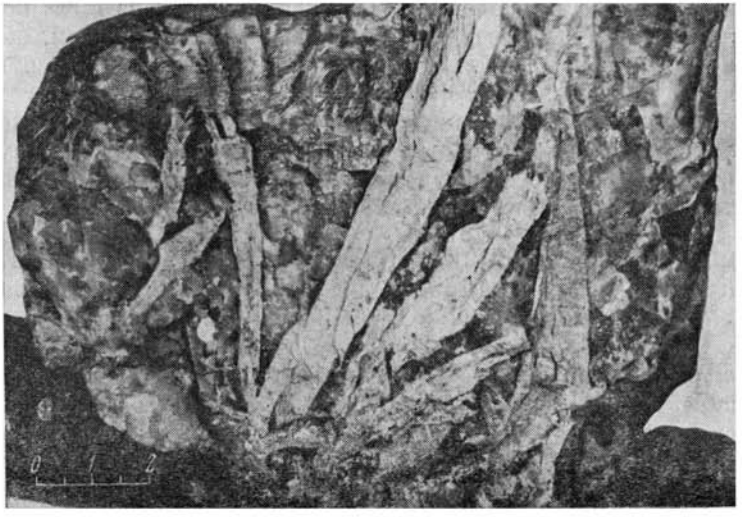
Иттрий долго ходил в «перспективных». Еще в книгах, изданных в начале 60-х годов нашего века, этот металл считали перспективным и не больше. Так, во втором издании известного английского справочника «Rare Metalls Handbook», вышедшем в Лондоне в 1961 г., последняя часть раздела «Иттрий» посвящена не применению этого элемента, а лишь перспективам его применения. В «Курсе общей химии» Б. В. Некрасова (издание 1962 г.) говорится: «Практического применения отдельные элементы подгруппы скандия (а значит, и иттрий.— *Ред.*) и их производные еще не находят...» И это отражало истинное положение вещей.

Можно было считать иттрий перспективным. Залогом тому — его свойства: высокие температуры плавления и кипения — соответственно 1520 и 3030° С; упругость примерно такая же, как у алюминия и магния; прочность, сравнимая с прочностью титана. И плюс к этому относительная легкость (плотность иттрия 4,47 г/см^3) и малое эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, т. е. способность почти не тормозить цепную реакцию, если иттрий применен в конструкции атомного реактора.

Но по каждой отдельно взятой характеристике иттрий уступал тому или иному металлу. Авиаконструкторы и проектировщики новых реакторов могут пока обойтись без него. Они, видимо, охотно применили бы иттрий, будь он более доступен, но каждый раз закладывали в свои проекты другие материалы — или с лучшими «природными данными», или менее дефицитные.

Лишь в последние годы положение стало меняться. Все чаще в печати появляются сообщения о том, что иттрий и его сплавы применили в том или ином детище новейшей техники. В частности, из иттрия стали делать трубопроводы, по которым транспортируют жидкое ядерное горючее — расплавленный уран или плутоний. Иттрий высокой чистоты легко вытягивается в трубы, хорошо сваривается в атмосфере инертного газа и, что очень важно, отлично шлифуется. С ураном и плутонием он практически не реагирует, что, естественно, делает иттриевые трубы более долговечными. Из сплавов иттрия с бериллием стали

Элемент № 39 содержится во множестве минералов. Еще один богатый им минерал найден в 1961 г. в Казахстане и назван гагаринитом — в честь Юрия Гагарина. На снимке: кристаллы гагаринита в кварце (в натуральную величину). Фото минералога А. В. Степанова, одного из первооткрывателей гагаринита



делать отражатели и замедлители нейтронов, работающие в атомных реакторах при температуре более 1100° С.

Появились сообщения о применении иттрия в авиастроении. Это тоже понятно: известно, что иттрий-алюминиевые сплавы по прочности почти не уступают стали, что добавка элемента № 39 значительно повышает прочность легких авиационных сплавов на основе магния, особенно при повышенных температурах.

Наконец, иттрий начали применять и как «витамин витаминов». «Витаминами стали» называют хром, ванадий, молибден и другие легирующие металлы. Небольшие добавки иттрия улучшают многие свойства этих «витаминов». Всего 0,1—0,2% элемента № 39, добавленные в хром, цирконий, титан, молибден, делают структуру этих металлов более мелкозернистой. Облагороженный иттрием ванадий становится и более пластичным — иттрий действует как раскислитель, связывает кислород и азот, в результате чего промышленный ванадий утрачивает присущую ему хрупкость.

Начинается проникновение иттрия и в черную металлургию — работа его в качестве легирующего металла. Так, нержавеющая сталь, содержащая 25% хрома, устойчива против окисления при температурах до 1093° С. Добавка 1% иттрия повышает этот предел до 1371° С.

Все эти примеры показывают, что сегодня считать иттрий только «перспективным» неправильно, его служба людям уже началась. И мы не ошибемся, утверждая, что в статье об иттрии, которую напишут лет через десять, число подобных примеров станет несравненно больше.

Фридрих Энгельс писал, что когда у общества появляется техническая потребность, то она продвигает науку быстрее, чем десяток университетов. Техническая потребность в иттрии уже появилась.

ПОПУТНО ИЗВЛЕЧЕННЫЙ. Собственно иттриевые минералы (20—30% Y_2O_3) — ксенотим YPO_4, фергюсонит $YNbO_4$, эвксенит $YNbTiO_6$, таленит $Y_2Si_2O_7$ и другие — слишком редки, чтобы считаться реальным источником элемента № 39 в будущем. Будущее иттрия во многом зависит от того, насколько успешно будет решена проблема комплексного использования горно-химического сырья. Многие тысячи тонн иттрия и других редкоземельных металлов можно будет получать, в частности, из фосфоритов Прибалтики и хибинского апатита. А поскольку иттрий предполагается

извлекать попутно (из некоторых минералов его уже получают в процессе комплексной переработки), он будет становиться все доступнее и дешевле. Уже сейчас за рубежом расходуют более 100 т иттрия в год, и почти весь этот иттрий попутно извлеченный.

МИНЕРАЛ ГАГАРИНИТ. Сравнительно недавно, в 1961 г., советские минералоги А. В. Степанов и Э. Л. Северов обнаружили в Казахстане скопления неизвестного ранее иттрийсодержащего минерала. Он был назван гагаринитом в честь первого космонавта. Анализ, выполненный А. В. Быковой, показал, что минерал представляет собой щелочной фторид кальция и иттрия. Всестороннее кристаллохимическое исследование гагаринита, предпринятое А. А. Воронковым, Ю. А. Пятенко и Н. Г. Шумяцкой, привело к полной расшифровке структуры минерала: его формула $NaYCaF_6$. Один из первых образцов гагаринита — крупные светло-желтые шестигранные кристаллы — первооткрыватели подарили Юрию Алексеевичу Гагарину. Сейчас друзу гагаринита можно увидеть в Минералогическом музее АН СССР им. А. Е. Ферсмана.

ИТТРИЙ И ЦВЕТНОЕ ТЕЛЕВИДЕНИЕ. Развитию массового производства цветных телевизоров долго препятствовала исключительная сложность получения светящихся покрытий для их экранов. Люминофоры трех цветов нужно нанести так, чтобы луч каждой из трех электронных пушек возбуждал лишь частицы одного цвета. А ведь частицы эти — их на экране более миллиона — должны быть рационально «перемешаны». Отсюда масса требований к веществам, дающим цветное свечение экрана. Сейчас за рубежом чаще всего применяют красные люминофоры на основе соединений иттрия. Японские специалисты используют окись иттрия, активированную европием, в других странах распространен ванадиевокислый иттрий, опять-таки активированный европием. Для выпуска миллиона трубок цветных телевизоров нужно, по японским данным, примерно 5 т чистой окиси иттрия. Так что цветное телевидение становится еще одним довольно крупным потребителем элемента № 39.

ИТТРИЙ И КЕРАМИКА. Несколько лет назад разработан новый жаропрочный материал циттрит. Это мелкозернистая циркониевая керамика, стабилизированная иттрием. Она обладает минимальной теплопроводностью и сохраняет свои свойства до 2200° С. Другой керамический материал, известный под названием иттрийлокс,— твердый раствор двуокиси тория в окиси иттрия. Для видимого света этот материал прозрачен, как стекло, и, кроме того,

он хорошо пропускает инфракрасное излучение. Поэтому его можно использовать для изготовления инфракрасных «окон» специальной аппаратуры и ракет, а также вставлять в смотровые «глазки» высокотемпературных печей. Плавится иттрийлокс лишь при 2204° С.

ДВАДЦАТЬ ПРОТИВ ОДНОГО. На один стабильный изотоп иттрия ^{89}Y приходятся двадцать радиоактивных с массовыми числами от 81 до 102, исключая еще не полученный иттрий-101. Самый долгоживущий из радиоактивных изотопов элемента № 39 — иттрий-88 с периодом полураспада около 105 дней.

ВАЖНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ. Как известно, первым источником лазерного излучения (1960 г.) был кристалл искусственного рубина — Al_2O_3, активированный ионами Cr^{3+}. Однако с тех пор появились сотни других лазерных материалов — кристаллических, стеклообразных, газообразных, жидких... Источниками лазерного излучения стали даже некоторые вещества в четвертом — плазменном состоянии. Но не утратили значения и кристаллы, в том числе кристаллы искусственно выращиваемого иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_2(AlO_4)_3$. Между прочим, небольшой примесью окиси кобальта эти искусственные кристаллы можно окрасить в небесно-голубой цвет и получить тем самым голубой карбункул, описанный в знаменитом рассказе А. Конан Дойла. Ибо слова «гранат» и «карбункул» (камень) — синонимы.

ЦИРКОНИЙ



В 1789 г. член Берлинской академии наук Мартин Генрих Клапрот опубликовал результаты анализа драгоценного камня, привезенного с берегов Цейлона. В ходе этого анализа было выделено вещество, которое Клапрот назвал цирконовой землей.

Происхождение этого названия объясняют по-разному. Одни находят его истоки в арабском слове «заркун», что значит минерал, другие считают, что слово «цирконий» произошло от двух персидских слов «цар» — золото и «гун» — цвет (из-за золотистой окраски драгоценной разновидности циркона — гиацинта).

Как получали и получают цирконий

Выделенное Клапротом вещество не было новым элементом, но было окислом нового элемента, который впоследствии занял в таблице Д. И. Менделеева сороковую клетку. Пользуясь современными символами, формулу вещества, полученного Клапротом, записывают так: ZrO_2.

Через 35 лет после опытов Клапрота известнейшему шведскому химику Йенсу Якобу Берцелиусу удалось получить металлический цирконий. Берцелиус восстановил фторцирконат калия металлическим натрием:

$$K_2[ZrF_6] + 4Na \rightarrow Zr + 2KF + 4NaF$$

и получил серебристо-серый металл.

Цирконий, образовавшийся в результате этой реакции, был хрупким из-за значительного содержания примесей. Металл не поддавался обработке и не смог найти практического применения. Но можно было предположить, что очищенный цирконий, подобно многим другим металлам, окажется достаточно пластичным.

В XIX и начале XX в. многие ученые пытались получить чистый цирконий, но все попытки долгое время заканчивались неудачей. Не помог испытанный алюмотермический метод, не привели к цели опыты, авторы которых стремились получить металлический цирконий из

растворов его солей. Последнее объясняется в первую очередь высоким химическим сродством циркония к кислороду.

Для того чтобы можно было получить какой-либо металл электролизом из раствора его соли, этот металл должен образовывать одноатомные ионы. А цирконий таких ионов не образует. Сульфат циркония $Zr(SO_4)_2$, например, существует только в концентрированной серной кислоте, а при разбавлении начинаются реакции гидролиза и комплексообразования. В конечном счете получается

$$Zr(SO_4)_2 + H_2O \rightarrow (ZrO)SO_4 + H_2SO_4.$$

В водном растворе гидролизуется и хлористый цирконий

$$ZrCl_4 + H_2O \rightarrow ZrOCl_2 + 2HCl.$$

Некоторые исследователи считали, что им удалось-таки получить цирконий электролизом растворов, но они были введены в заблуждение видом продуктов, осевших на электродах. В одних случаях это были действительно металлы, но не цирконий, а никель или медь, примеси которых содержались в циркониевом сырье; в других — внешне похожая на металл гидроокись циркония.

Лишь в 20-х годах нашего столетия (через 100 лет после того, как Берцелиус получил первые образцы циркония!) был разработан первый промышленный способ получения этого металла.

Это метод «наращивания», разработанный голландскими учеными ван Аркелем и де Буром. Суть его заключается в том, что летучее соединение (в данном случае тетрайодид циркония ZrI_4) подвергается термическому распаду в вакууме и на раскаленной нити вольфрама откладывается чистый металл.

Этим способом был получен металлический цирконий, поддающийся обработке — ковке, вальцовке, прокатке — примерно так же легко, как медь.

Позже металлурги обнаружили, что пластические свойства циркония зависят главным образом от содержания в нем кислорода. Если в расплавленный цирконий проникнет свыше 0,7% кислорода, то металл будет хрупким из-за образования твердых растворов кислорода в цирконии, свойства которых сильно отличаются от свойств чистого металла.

Метод наращивания получил сначала некоторое распространение, но высокая стоимость циркония, полученного этим методом, сильно ограничивала области его применения. А свойства циркония оказались интересными. (О них ниже.) Назрела необходимость в разработке нового, более дешевого способа получения циркония. Таким методом стал усовершенствованный метод Кролля.

Метод Кролля позволяет получать цирконий при вдвое меньших затратах, чем по методу наращивания. Схема этого производства предусматривает две основные стадии: двуокись циркония хлорируется, а полученный четыреххлористый цирконий восстанавливается металлическим магнием под слоем расплавленного металла. Конечный продукт — циркониевая губка переплавляется в прутки и в таком виде направляется потребителю.

Двуокись циркония

Пока ученые искали способ получения металлического циркония, практики уже начали применять некоторые из его соединений, в первую очередь двуокись циркония. Свойства двуокиси циркония в значительной мере зависят от того, каким способом она получена. ZrO_2, образующаяся при прокаливании некоторых термически нестойких солей циркония, нерастворима в воде. Слабо прокаленная двуокись хорошо растворяется в кислотах, но, сильно прокаленная, она становится нерастворимой в минеральных кислотах, исключая плавиковую.

Еще одно интересное свойство: сильно нагретая двуокись циркония излучает свет настолько интенсивно, что ее можно применять в осветительной технике. Этим ее свойством воспользовался известный немецкий ученый Вальтер Герман Нернст. Стержни накаливания в лампе Нернста были изготовлены из ZrO_2. В качестве источника света раскаленная двуокись циркония иногда и сейчас служит при лабораторных опытах.

В промышленности двуокись циркония первыми применили силикатные производства и металлургия. Еще в начале нашего века были изготовлены цирконовые огнеупоры, которые служат в три раза дольше обычных. Огнеупоры, содержащие добавку ZrO_2, позволяют провести до 1200 плавок стали без ремонта печи. Это много.

Цирконовые кирпичи потеснили шамот (широко распространенный огнеупорный материал на основе глины или каолина) при выплавке металлического алюминия, и вот почему. Шамот сплавляется с алюминием, и на его поверхности образуются наросты шлака, которые надо периодически счищать А цирконовые кирпичи расплавленным алюминием не смачиваются. Это позволяет печам, футерованным цирконом, непрерывно работать в течение десяти месяцев.

Значительные количества двуокиси циркония потребляют производства керамики, фарфора и стекла.

Список отраслей промышленности, нуждающихся в двуокиси циркония, можно было бы продолжить еще и еще. Но посмотрим, на что пригодился металлический цирконий, который так долго не удавалось получить.

Цирконий и металлургия

Самым первым потребителем металлического циркония была черная металлургия. Цирконий оказался хорошим раскислителем. По раскисляющему действию он превосходит даже марганец и титан. Одновременно цирконий уменьшает содержание в стали газов и серы, присутствие которых делает ее менее пластичной.

Стали, легированные цирконием, не теряют необходимой вязкости в широком интервале температур, они хорошо сопротивляются ударным нагрузкам. Поэтому цирконий добавляют в сталь, идущую на изготовление броневых плит. При этом, вероятно, учитывается и тот факт, что добавки циркония положительно сказываются и на прочности стали. Если образец стали, не легированной цирконием, разрушается при нагрузке около 900 кг, то сталь той же рецептуры, но с добавкой всего лишь 0,1% циркония выдерживает нагрузку уже в 1600 кг.

Значительные количества циркония потребляет и цветная металлургия. Здесь его действие весьма разнообразно. Незначительные добавки циркония повышают теплостойкость алюминиевых сплавов, а многокомпонентные магниевые сплавы с добавкой циркония становятся более коррозионно-устойчивыми. Цирконий повышает стойкость титана к действию кислот. Коррозионная стойкость сплава титана с 14% Zr в 5%-ной соляной кислоте при 100° С в 70 раз (!) больше, чем у технически чистого титана,

Иначе влияет цирконий на молибден. Добавка 5% циркония удваивает твердость этого тугоплавкого, но довольно мягкого металла.

Есть и другие области применения металлического циркония. Высокая коррозийная стойкость и относительная тугоплавкость позволили использовать его во многих отраслях промышленности. Фильеры для производства искусственного волокна, детали горячей арматуры, лабораторное и медицинское оборудование, катализаторы — вот далеко не полный перечень изделий из металлического циркония.

Однако не металлургия и не машиностроение стали основными потребителями этого металла. Огромные количества циркония потребовались ядерной энергетике.

Проблема циркония «реакторной чистоты»

В ядерную технику цирконий пришел не сразу. Для того чтобы стать полезным в этой отрасли, металл должен обладать определенным комплексом свойств. (Особенно, если он претендует на роль конструкционного материала при строительстве реакторов.) Главное из этих свойств — малое сечение захвата тепловых нейтронов. В принципе эту характеристику можно определить как способность материала задерживать, поглощать нейтроны и тем самым препятствовать распространению цепной реакции.

Величина сечения захвата нейтронов измеряется в барнах. Чем больше эта величина, тем больше нейтронов поглощает материал и тем сильнее препятствует развитию цепной реакции. Естественно, что для реакционной зоны реакторов выбираются материалы с минимальным сечением захвата.

У чистого металлического циркония эта величина равна 0,18 барна. Многие более дешевые металлы имеют сечение захвата такого же порядка: у олова, например, оно равно 0,65 барна, у алюминия — 0,22 барна, а у магния — всего 0,06 барна. Но и олово, и магний, и алюминий легкоплавки и нежаропрочны; цирконий же плавится лишь при 1860° С.

Казалось, единственное ограничение — довольно высокая цена элемента № 40 (хотя для этой отрасли денег жалеть не приходится), но возникло другое осложнение. В земной коре цирконию всегда сопутствует гафний.

В циркониевых рудах, например, его содержание обычно составляет от 0,5 до 2,0%. Химический аналог циркония (в менделеевской таблице гафний стоит непосредственно под цирконием) захватывает тепловые нейтроны в 500 раз интенсивнее циркония. Даже незначительные примеси гафния сильно сказываются на ходе реакции. Например, 1,5%-ная примесь гафния в 20 раз повышает сечение захвата циркония.

Перед техникой встала проблема — полностью разделить цирконий и гафний. Если индивидуальные свойства обоих металлов весьма привлекательны, то их совместное присутствие делает материал абсолютно непригодным для атомной техники.

Проблема разделения гафния и циркония оказалась очень сложной — химические свойства их почти одинаковы из-за чрезвычайного сходства в строении атомов. Для их разделения применяют сложную многоступенчатую очистку: ионный обмен, многократное осаждение, экстракцию.

Все эти операции значительно удорожают цирконий, а он и без того дорог: пластичный металл (99,7% Zr) во много раз дороже концентрата. Проблема экономичного разделения циркония и гафния еще не до конца решена практически.

И все-таки цирконий стал «атомным» металлом.

Об этом, в частности, свидетельствуют такие факты. На первой американской атомной подводной лодке «Наутилус» был установлен реактор из циркония. Позже выяснилось, что выгоднее делать из циркония оболочки топливных элементов, а не стационарные детали активной зоны реактора.

Тем не менее производство этого металла увеличивается из года в год, и темпы этого роста необыкновенно высоки. Достаточно сказать, что за десятилетие, с 1949 по 1959 г., мировое производство циркония выросло в 100 раз! По американским данным, в 1975 г. мировое производство циркония составило около 3000 т. А к 1985 г., по американским же прогнозам, только атомной энергетике потребуется 5000 т циркония. Еще 2000 т этого металла понадобится военным ведомствам, а тысячу тонн израсходуют в химическом машиностроении для придания различным металлам и сплавам повышенной коррозионной стойкости. Еще несколько сот тонн циркония нужны

будут для производства фотографических ламп-вспышек высочайшей надежности... Рост производства элемента № 40 продолжается.

Цирконий, воздух и вода

В предыдущих главах почти ничего не рассказано о химических свойствах элемента № 40. Главная причина этого — нежелание повторять многие статьи и монографии об элементах-металлах. Цирконий — типичнейший металл, характерный представитель своей группы (и подгруппы) и своего периода. Ему свойственна довольно высокая химическая активность, которая существует, однако, в скрытой форме.

О причинах этой скрытности и отношении циркония к воде и компонентам воздуха стоит рассказать подробнее.

Компактный металлический цирконий внешне очень похож на сталь. Он ничем не проявляет своей химической активности и в обычных условиях по отношению к атмосферным газам ведет себя исключительно инертно. Кажущаяся химическая пассивность циркония объясняется довольно традиционно: на его поверхности всегда есть невидимая окисная пленка, предохраняющая металл от дальнейшего окисления. Чтобы полностью окислить цирконий, надо повысить температуру до 700° С. Только тогда окисная пленка частично разрушится, а частично растворится в металле.

Итак, 700° С — тот температурный предел, за которым кончается химическая стойкость циркония. К сожалению, и эта цифра слишком оптимистична. Уже при 300° С цирконий начинает более активно взаимодействовать с кислородом и другими компонентами атмосферы: водяными парами (образуя двуокись и гидрид), с углекислым газом (образуя карбид и двуокись), с азотом (продукт реакции — нитрид циркония). Но при температурах ниже 300° С окисная пленка — надежный щит, гарантирующий высокую химическую стойкость циркония.

Иначе, чем компактный металлический цирконий, ведут себя на воздухе его порошок и стружка. Это пирофорные вещества, которые легко самовозгораются на воздухе даже при комнатной температуре. При этом выделяется много тепла. Циркониевая пыль в смеси с воздухом способна даже взрываться.

Интересно отношение циркония к воде. Явные признаки

взаимодействия металла с водой долгое время не видны. Но на поверхности смоченного водой циркония происходит не совсем обычный для металлов процесс. Как известно, многие металлы под действием воды подвергаются гальванической коррозии, которая заключается в переходе их катионов в воду. Цирконий же и под действием воды окисляется и покрывается защитной пленкой, которая в воде не растворяется и предотвращает дальнейшее окисление металла.

Перевести ионы циркония в воду проще всего растворением некоторых его солей. Химическое поведение четырехвалентного иона циркония в водных растворах очень сложно. Оно зависит от множества химических факторов и процессов, протекающих в водных растворах.

Существование иона Zr^{4+} «в чистом виде» маловероятно. Долгое время считали, что в водных растворах цирконий существует в виде ионов цирконила ZrO^{2+}. Более поздние исследования показали, что в действительности в растворах кроме цирконил-ионов присутствует большое число различных комплексных — гидратированных и гидролизованных — ионов циркония. Их общая сокращенная формула $[Zr_p(H_2O)_n(OH)^-_m]^{(4p-m)+}$.

Такое сложное поведение циркония в растворе объясняется большой химической активностью этого элемента. Препаративный цирконий (очищенный от ZrO_2) вступает во множество реакций, образуя простые и сложные соединения. «Секрет» повышенной химической активности циркония кроется в строении его электронных оболочек. Атомы циркония построены таким образом, что им свойственно стремление присоединить к себе как можно больше других ионов; если таких ионов в растворе недостаточно, то ионы циркония соединяются между собой и происходит полимеризация. При этом химическая активность циркония утрачивается; реакционная способность полимеризованных ионов циркония намного ниже, чем неполимеризованных. При полимеризации уменьшается и активность раствора в целом.

Такова в общих чертах «визитная карточка» одного из важных металлов нашего времени — элемента № 40, циркония.

«НЕСОВЕРШЕННЫЕ АЛМАЗЫ». В средние века были хорошо известны ювелирные украшения из так называемых несовершен-

ных алмазов. Несовершенство их заключалось в меньшей, чем у обычного алмаза, твердости и несколько худшей игре цветов после огранки. Было у них и другое название — матарские (по месту добычи — Матаре, району острова Шри Ланка). Средневековые ювелиры не знали, что используемый ими драгоценный минерал — это монокристаллы циркона, основного минерала циркония. Циркон бывает самой различной окраски — от бесцветного до кроваво-красного. Красный драгоценный циркон ювелиры называют гиацинтом. Гиацинты известны очень давно. По библейскому преданию, древние первосвященники носили на груди 12 драгоценных камней и среди них гиацинт.

РЕДКИЙ ЛИ? В виде различных химических соединений цирконий широко распространен в природе. Его содержание в земной коре довольно велико — 0,025%, по распространенности он занимает двенадцатое место среди металлов. Несмотря на это, цирконий пользуется меньшей популярностью, чем многие из действительно редких металлов. Это произошло из-за крайней рассеянности циркония в земной коре и отсутствия крупных залежей его природных соединений.

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИРКОНИЯ. Их известно более сорока. Цирконий присутствует в них в виде окислов или солей. Двуокись циркония, бадделеит ZrO_2, и силикат циркония, циркон $ZrSiO_4$, имеют наибольшее промышленное значение. Самые мощные из разведанных залежей циркона и бадделеита расположены в США, Австралии, Бразилии, Индии, Западной Африке.

СССР располагает значительными запасами цирконового сырья, находящимися в различных районах Украины, Урала и Сибири.

$PbZrO_3$ — ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК. Пьезокристаллы нужны для многих радиотехнических приборов: стабилизаторов частот, генераторов ультразвуковых колебаний и других. Иногда им приходится работать в условиях повышенных температур. Кристаллы цирконата свинца практически не изменяют своих пьезоэлектрических свойств при температуре до 300° С.

ЦИРКОНИЙ И МОЗГ. Высокая коррозийная стойкость циркония позволила применить его в нейрохирургии. Из сплавов циркония делают кровеостанавливающие зажимы, хирургический инструмент и иногда даже нити для наложения швов при операциях мозга.

НИОБИЙ



С элементом, занимающим в менделеевской таблице 41-ю клетку, человечество знакомо давно. Возраст его нынешнего названия — ниобий — почти на полстолетия меньше. Случилось так, что элемент № 41 был открыт дважды. Первый раз — в 1801 г. английский ученый Чарльз Хатчет исследовал образец черного минерала, присланного в Британский музей из Америки. Из этого минерала он выделил окисел неизвестного прежде элемента. Новый элемент Хатчет назвал колумбием, отмечая тем самым его заокеанское происхождение. А черный минерал получил название колумбита.

Через год шведский химик Экеберг выделил из колумбита окисел еще одного нового элемента, названного танталом. Сходство соединений колумбия и тантала было так велико, что в течение 40 лет большинство химиков считало: тантал и колумбий — один и тот же элемент.

В 1844 г. немецкий химик Генрих Розе исследовал образцы колумбита, найденные в Баварии. Он вновь обнаружил окислы двух металлов. Один из них был окислом известного уже тантала. Окислы были похожи, и, подчеркивая их сходство, Розе назвал элемент, образующий второй окисел, ниобием по имени Ниобы, дочери мифологического мученика Тантала.

Впрочем, Розе, как и Хатчет, не сумел получить этот элемент в свободном состоянии.

Металлический ниобий был впервые получен лишь в 1866 г. шведским ученым Бломстрандом при восстановлении хлорида ниобия водородом. В конце XIX в. были найдены еще два способа получения этого элемента. Сначала Муассан получил его в электропечи, восстанавливая окись ниобия углеродом, а затем Гольдшмидт сумел восстановить тот же элемент алюминием.

А называть элемент № 41 в разных странах продолжали по-разному: в Англии и США — колумбием, в остальных странах — ниобием. Конец разноголосице положил Международный союз теоретической и прикладной химии



Чарльз Хатчет (1765—1847) — английский ученый, выделивший в 1801 г. из минерала колумбита окисел нового элемента колумбия. Позже, из-за того что окись этого элемента открывали вновь другие ученые, элемент был назван ниобием в честь мифологической Ниобы, дочери Тантала. Этим как бы подчеркивалось сходство тантала и ниобия

(ИЮПАК) в 1950 г. Было решено повсеместно узаконить название элемента «ниобий», а за основным минералом ниобия так и закрепилось наименование «колумбит». Его формула $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$.

Глазами химика

Элементный ниобий — чрезвычайно тугоплавкий (2468° С) и высококипящий (4927° С) металл, очень стойкий во многих агрессивных средах. Все кислоты, за исключением плавиковой, не действуют на него. Кислоты-окислители «пассивируют» ниобий, покрывая его защитной окисной пленкой (Nb_2O_5). Но при высоких температурах химическая активность ниобия повышается. Если при 150—200° С окисляется лишь небольшой поверхностный слой металла, то при 900—1200° С толщина окисной пленки значительно увеличивается.

Ниобий активно реагирует со многими неметаллами. С ним образуют соединения галогены, азот, водород, углерод, сера. При этом ниобий может проявлять разные валентности — от двух до пяти. Но главная валентность этого элемента 5^+. Пятивалентный ниобий может входить в состав соли и как катион, и как один из элементов аниона, что свидетельствует об амфотерном характере элемента № 41.



Генрих Розе (1795—1864) — немецкий химик, установивший, что ниобий и тантал — разные металлы, а колумбий и ниобий — одно и то же

Соли ниобиевых кислот называют ниобатами. Их получают в результате обменных реакций после сплавления пятиокиси ниобия с содой:

$$Nb_2O_5 + 3Na_2CO_3 \rightarrow 2Na_3NbO_4 + 3CO_2.$$

Довольно хорошо изучены соли нескольких ниобиевых кислот, в первую очередь метаниобиевой $HNbO_3$, а также диниобаты и пентаниобаты ($K_4Nb_2O_7$, $K_7Nb_5O_{16} \cdot mH_2O$). А соли, в которых элемент № 41 выступает как катион, обычно получают прямым взаимодействием простых веществ, например $2Nb + 5Cl_2 \rightarrow 2NbCl_5$.

Ярко окрашенные игольчатые кристаллы пентагалогенидов ниобия ($NbCl_5$ — желтого цвета, $NbBr_5$ — пурпурно-красного) легко растворяются в органических растворителях — хлороформе, эфире, спирте. Но при растворении в воде эти соединения полностью разлагаются, гидролизуются с образованием ниобатов:

$$NbCl_5 + 4H_2O \rightarrow 5HCl + H_3NbO_4.$$

Гидролиз можно предотвратить, если в водный раствор добавить какую-либо сильную кислоту. В таких растворах пентагалогениды ниобия растворяются, не гидролизуясь.

Ниобий образует двойные соли и комплексные соединения, наиболее легко — фтористые. Фторниобаты — так

называются эти двойные соли. Они получаются, если в раствор ниобиевой и плавиковой кислот добавить фторид какого-либо металла.

Состав комплексного соединения зависит от соотношения реагирующих в растворе компонентов. Рентгенометрический анализ одного из этих соединений показал строение, отвечающее формуле K_2NbF_7. Могут образоваться и оксосоединения ниобия, например оксофторниобат калия $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$.

Химическая характеристика элемента не исчерпывается, конечно, этими сведениями. Сегодня самые важные из соединений элемента № 41 — это его соединения с другими металлами.

Ниобий и сверхпроводимость

Удивительное явление сверхпроводимости, когда при понижении температуры проводника в нем происходит скачкообразное исчезновение электрического сопротивления, впервые наблюдал голландский физик Г. Камерлинг-Оннес в 1911 г. Первым сверхпроводником оказалась ртуть, но не ей, а ниобию и некоторым интерметаллическим соединениям ниобия суждено было стать первыми технически важными сверхпроводящими материалами.

Практически важны две характеристики сверхпроводников: величина критической температуры, при которой происходит переход в состояние сверхпроводимости, и критического магнитного поля (еще Камерлинг-Оннес наблюдал утрату сверхпроводником сверхпроводимости при воздействии на него достаточно сильного магнитного поля).

Сейчас известно уже больше 2000 сверхпроводящих металлов, материалов и соединений, но подавляющее их большинство не пришло и видимо никогда не придет в технику либо из-за чрезвычайно низких величин критических параметров, о которых сказано выше, либо из-за неприемлемых технологических характеристик. Среди сверхпроводников, имеющих практическое значение, особенно популярны ниобий-титановые сплавы. Из них изготовлено большинство работающих в наши дни сверхпроводящих магнитов. Они пластичны, из них можно делать технические устройства и проводники сложных форм.

Как материал ленточных сверхпроводников ценен сплав

ниобия с оловом Nb_3Sn, станнид ниобия, открытый еще в 1954 г. Сверхпроводящий токонесущий элемент — шина со 150 000 жил — из станнида ниобия изготовлен в нашей стране. Подобные многожильные сверхпроводящие проводники намереваются использовать в новых термоядерных установках «Токомак-15».

Интерес для практики представляет еще одно интерметаллическое соединение ниобия — Nb_3Ge. У тонкой пленки такого состава рекордно высокая критическая температура — 24,3 К. Правда, у литого Nb_3Ge критическая температура — всего 6 К, да и технология приготовления сверхпроводящих элементов из этого материала достаточно сложна.

Довольно высокими значениями критической температуры обладают тройные сплавы: ниобий—германий—алюминий, а также некоторые интерметаллические соединения ванадия. И все же именно с ниобием и его соединениями связаны наибольшие надежды специалистов по сверхпроводникам.

Ниобий — металл

Металлический ниобий можно получить восстановлением его соединений, например хлорида ниобия или фторниобата калия, при высокой температуре:

$$K_2NbF_7 + 5Na \rightarrow Nb + 2KF + 5NaF.$$

Но прежде чем достигнуть этой в сущности последней стадии производства, ниобиевая руда проходит множество этапов переработки. Первый из них — обогащение руды, получение концентратов. Концентрат сплавляют с различными плавнями: едким натром или содой. Полученный сплав выщелачивают. Но растворяется он не полностью. Нерастворимый осадок и есть ниобий. Правда, он здесь еще в составе гидроокиси, не разделен со своим аналогом по подгруппе — танталом — и не очищен от некоторых примесей.

До 1866 г. не было известно ни одного пригодного для производственных условий способа разделения тантала и ниобия. Первым метод разделения этих чрезвычайно похожих элементов предложил Жан Шарль Галиссар де Мариньяк. Метод основан на разной растворимости комплексных соединений этих металлов и называется фторид-

ным. Комплексный фторид тантала нерастворим в воде, а аналогичное соединение ниобия растворимо.

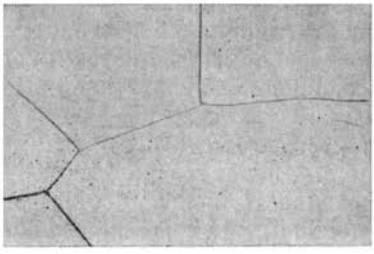
Фторидный метод сложен и не позволяет полностью разделить ниобий и тантал. Поэтому в наши дни он почти не применяется. На смену ему пришли методы избирательной экстракции, ионного обмена. ректификации галогенидов и др. Этими методами получают окисел и хлорид пятивалентного ниобия.

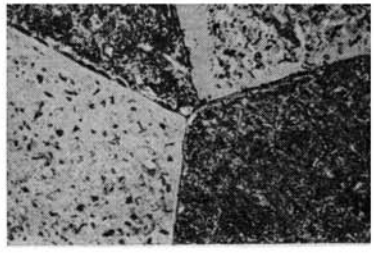
После разделения ниобия и тантала идет основная операция — восстановление. Пятиокись ниобия Nb_2O_5 восстанавливают алюминием, натрием, сажей или карбидом ниобия, полученным при взаимодействии Nb_2O_5 с углеродом; пентахлорид ниобия восстанавливают металлическим натрием или амальгамой натрия. Так получают порошкообразный ниобий, который нужно затем превратить в монолит, сделать пластичным, компактным, пригодным для обработки. Как и другие тугоплавкие металлы, ниобий-монолит получают методами порошковой металлургии, суть которой в следующем.

Из полученного металлического порошка под большим давлением (1 т/см^2) прессуют так называемые штабики прямоугольного или квадратного сечения. В вакууме при 2300° С эти штабики спекают, соединяют в пруты, которые плавят в вакуумных дуговых печах, причем пруты в этих печах выполняют роль электрода. Такой процесс называется плавкой с расходуемым электродом.

Монокристаллический пластичный ниобий получают методом бестигельной зонной электронно-лучевой плавки. Суть его в том, что на порошкообразный ниобий (операции прессования и спекания исключены!) направляют мощный пучок электронов, который плавит порошок.

Микроструктура образцов ниобия, подвергнутых разной обработке





Капли металла стекают на ниобиевый слиток, который постепенно растет и выводится из рабочей камеры.

Как видите, путь ниобия от руды до металла в любом случае довольно долог, а способы производства сложны.

Ниобий и металлы

Рассказ о применении ниобия логичнее всего начать с металлургии, так как именно в металлургии он нашел наиболее широкое применение. И в цветной металлургии, и в черной.

Сталь, легированная ниобием, обладает хорошей коррозионной стойкостью. «Ну и что? — скажет иной искушенный читатель.— Хром тоже повышает коррозионную стойкость стали, и он намного дешевле ниобия». Этот читатель прав и неправ одновременно. Неправ потому, что забыл об одном.

В хромоникелевой стали, как и во всякой другой, всегда есть углерод. Но углерод соединяется с хромом, образуя карбид, который делает сталь более хрупкой. Ниобий имеет большее сродство к углероду, чем хром. Поэтому при добавлении в сталь ниобия обязательно образуется карбид ниобия. Легированная ниобием сталь приобретает высокие антикоррозионные свойства и не теряет своей пластичности. Нужный эффект достигается, когда в тонну стали добавлено всего 200 г металлического ниобия. А хромомарганцевой стали ниобий придает высокую износоустойчивость.

Ниобием легируют и многие цветные металлы. Так, алюминий, легко растворяющийся в щелочах, не реагирует с ними, если в него добавлено всего 0,05% ниобия. А медь, известную своей мягкостью, и многие ее сплавы ниобий словно закаляет. Он увеличивает прочность таких металлов, как титан, молибден, цирконий, и одновременно повышает их жаростойкость и жаропрочность.

Сейчас свойства и возможности ниобия по достоинству оценены авиацией, машиностроением, радиотехникой, химической промышленностью, ядерной энергетикой. Все они стали потребителями ниобия.

Уникальное свойство — отсутствие заметного взаимодействия ниобия с ураном при температуре до 1100° С и, кроме того, хорошая теплопроводность, небольшое эффективное сечение поглощения тепловых нейтронов сделали

ниобий серьезным конкурентом признанных в атомной промышленности металлов — алюминия, бериллия и циркония. К тому же искусственная (наведенная) радиоактивность ниобия невелика. Поэтому из него можно делать контейнеры для хранения радиоактивных отходов или установки по их использованию.

Химическая промышленность потребляет сравнительно немного ниобия, но это объясняется только его дефицитностью. Из ниобийсодержащих сплавов и реже из листового ниобия иногда делают аппаратуру для производства высокочистых кислот. Способность ниобия влиять на скорость некоторых химических реакций используется, например, при синтезе спирта из бутадиена.

Потребителями элемента № 41 стали также ракетная и космическая техника. Не секрет, что на околоземных орбитах уже вращаются какие-то количества этого элемента. Из ниобийсодержащих сплавов и чистого ниобия сделаны некоторые детали ракет и бортовой аппаратуры искусственных спутников Земли.

МИНЕРАЛЫ НИОБИЯ. Колумбит $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ был первым минералом ниобия, известным человечеству. И этот же минерал — самый богатый элементом № 41. На долю окислов ниобия и тантала приходится до 80% веса колумбита. Гораздо меньше ниобия в пирохлоре $(Ca, Na)_2(Nb, Ta, Ti)_2O_6(O, OH, F)$ и лопарите $(Na, Ce, Ca)_2(Nb, Ti)_2O_6$. А всего известно больше 100 минералов, в состав которых входит ниобий. Значительные месторождения таких минералов есть в разных странах: США, Канаде, Норвегии, Финляндии, но крупнейшим поставщиком концентратов ниобия на мировой рынок стало африканское государство Нигерия. В СССР есть большие запасы лопарита, они найдены на Кольском полуострове.

РОЗОВЫЙ КАРБИД. Монокарбид ниобия NbC — пластичное вещество с характерным розоватым блеском. Это важное соединение довольно легко образуется при взаимодействии металлического ниобия с углеводородами. Сочетание хорошей ковкости и высокой термостойкости с приятными «внешними данными» сделало монокарбид ниобия ценным материалом для изготовления покрытий. Слой этого вещества толщиной всего 0,5 мм надежно защищает от коррозии при высоких температурах многие материалы, в частности графит, который другими покрытиями фактически незащитим. NbC используется и как конструкционный материал в ракетостроении и производстве турбин.

НЕРВЫ, СШИТЫЕ НИОБИЕМ. Высокая коррозионная стойкость ниобия позволила использовать его в медицине. Ниобиевые нити не вызывают раздражения живой ткани и хорошо сращиваются с ней. Восстановительная хирургия успешно использует такие нити для сшивания порванных сухожилий, кровеносных сосудов и даже нервов.

НАРУЖНОСТЬ НЕ ОБМАНЧИВА. Ниобий не только обладает комплексом нужных технике свойств, но и выглядит достаточно красиво. Этот белый блестящий металл ювелиры пытались использовать для изготовления корпусов ручных часов. Сплавы ниобия с вольфрамом или рением иногда заменяют благородные металлы: золото, платину, иридий. Последнее особенно важно, так как сплав ниобия с рением не только внешне похож на металлический иридий, но почти так же износостоек. Это позволило некоторым странам обходиться без дорогого иридия в производстве напаек для перьев авторучек.

НИОБИЙ И СВАРКА. В конце 20-х годов нашего века электро- и газосварка стали вытеснять клепку и другие способы соединения узлов и деталей. Сварка повысила качество изделий, ускорила и удешевила процессы их сборки. Особенно перспективной сварка казалась при монтаже крупных установок, работающих в коррозионно-активных средах или под большим давлением. Но тут выяснилось, что при сварке нержавеющей стали сварной шов имеет намного меньшую прочность, чем сама сталь. Чтобы улучшить свойства шва, в «пержавейку» стали вводить различные добавки. Лучшей из них оказался ниобий.

ЗАНИЖЕННЫЕ ЦИФРЫ. Ниобий не случайно считается редким элементом: он действительно встречается не часто и в небольших количествах, причем всегда в виде минералов и никогда в самородном состоянии. Любопытная деталь: в разных справочных изданиях кларк (содержание в земной коре) ниобия разный. Это объясняется главным образом тем, что в последние годы в странах Африки найдены новые месторождения минералов, содержащих ниобий. В «Справочнике химика», т. 1 (М., «Химия», 1963) приведены цифры: $3{,}2 \cdot 10^{-5}\%$ (1939 г.), $1 \cdot 10^{-3}\%$ (1949 г.) и $2{,}4 \cdot 10^{-3}\%$ (1954 г.). Но и последние цифры занижены: африканские месторождения, открытые в последние годы, сюда не вошли. Тем не менее подсчитано, что из минералов уже известных месторождений можно выплавить примерно 1,5 млн. т металлического ниобия.

МОЛИБДЕН



Название элемента № 42 происходит от латинского слова molybdaena, которым в средние века обозначали все минералы, способные оставлять след на бумаге: и графит, и галенит (свинцовый блеск) PbS, и даже сам свинец. И еще минерал, который сейчас называют молибденитом, или молибденовым блеском. Впоследствии оказалось, что это главный минерал тогда еще неизвестного элемента № 42. Но до середины XVIII в. молибденит и графит не различали. Лишь в 1758 г. известный шведский химик и минералог Аксель Фредерик Кронстедт предположил, что это два самостоятельных вещества, но прошло еще 20 лет, прежде чем это сумели доказать на опыте.

Минерал, которым писали, попал в лабораторию другого большого химика (тоже шведа), Карла Вильгельма Шееле. Первое, что сделал Шееле, это исследовал, как на этот минерал действуют крепкие кислоты. В концентрированной азотной кислоте минерал растворился, но при этом в колбе выпал белый осадок. Высушив его и исследовав, Шееле установил, что «особая белая земля» обладает, говоря теперешним языком, свойствами ангидрида, кислотного окисла.

В то время химики еще не имели четкого представления о том, что ангидрид («кислота минус вода») — это соединение элемента с кислородом. Однако собственный опыт подсказывал ученому: чтобы выделить элемент из «земли», нужно прокалить ее с чистым углем. Но для этого у Шееле не было подходящей печи. И он попросил проделать этот опыт другого химика, Гьельма, у которого такая печь была. Гьельм согласился.

Лишенный чувства зависти, беззаветно преданный науке, Шееле с волнением ждал результата. И когда опыты завершились получением неизвестного прежде металла, Шееле написал Гьельму: «Радуюсь, что мы теперь обладаем металлом — молибденом».

Это было в 1790 г. Новый металл получил имя — чужое имя, потому что латинское molibdaena происходит от древнегреческого названия свинца — μολνβδος. В этом есть

известный парадокс — трудно найти металлы, более несхожие, чем молибден и свинец.

Но металл, полученный Шееле и Гьельмом, не был чистым: при прокаливании с углем трехокиси молибдена MoO_3 невозможно получить чистый молибден, потому что он реагирует с углем, образуя карбид.

Уже после смерти обоих первооткрывателей их знаменитый соотечественник Берцелиус восстановил молибденовый ангидрид не углем, а водородом, получил действительно чистый молибден, установил его атомный вес и подробно исследовал его свойства.

Анализ и синтез

Новый металл и его соединения заинтересовали химиков XIX столетия. Чистый молибден при хранении совершенно не изменялся, он прекрасно противостоял действию влаги и воздуха. Но так было лишь при невысоких температурах: стоило нагреть его, и он начинал реагировать с кислородом; при температуре около 500° С он превращался в окисел целиком. Это, конечно, огорчало. Металл с хорошими физико-механическими свойствами и к тому же тугоплавкий при сравнительно небольшом нагреве терял металлические свойства. Это обстоятельство (вместе со сложностью получения металлического молибдена) надолго отсрочило время, когда этот металл нашел первое практическое применение.

Соединения элемента № 42 стали применять намного раньше.

В 1848 г. русский химик Г. В. Струве вместе со шведом Л. Сванбергом изучал свойства молибденового ангидрида и образуемой им кислоты. Они растворили MoO_3 в концентрированном растворе аммиака и к полученному раствору прилили винного спирта. Выпал осадок канареечно-желтого цвета — молибдат аммония. Этой соли суждено было сыграть большую роль в аналитической химии.

Как раз в эти годы возникала наука о плодородии, как раз в это время благодаря работам Либиха и других ученых довольно бурно развивалась агрохимия. Специальные фабрики стали вырабатывать удобрения, содержащие фосфор и азот. И сразу понадобились реактивы, с помощью которых можно было бы легко и точно определять содержание этих элементов в различных веществах.



Скульптурный портрет первооткрывателя молибдена Карла Вильгельма Шееле, выдающегося шведского химика

Полученный Струве и Сванбергом молибдат аммония оказался прекрасным реактивом на фосфор — реактивом, полностью осаждающим фосфор из растворов, позволяющим определить его содержание в любых продуктах — туках, металлах, рудах. Реактив оказался настолько хорош, что и сегодня им охотно пользуются в аналитических лабораториях, когда нужно определить содержание фосфора в образце.

Молибдат аммония нашел и другое применение. Оказалось, что он губительно действует на микроорганизмы, и его стали применять в качестве дезинфицирующего средства. Первоначально шелковые и хлопчатобумажные ткани пропитывали этим веществом только ради того, чтобы продлить срок их службы. Но позже открылась еще одна особенность воздействия этого вещества на ткань.

Если пропитанную молибдатом аммония ткань протянуть затем через раствор восстановителя (хлористого олова), то она в зависимости от концентрации реактивов окрашивается в небесно-голубой или синий цвет. Это вообще характерно для кислых растворов солей молибденовой кислоты: под действием восстановителей они синеют. Такую краску называют молибденовой синью, или минеральным индиго. Было составлено много рецептов для окрашивания тканей молибденовыми солями не только в синий, но и в красный, желтый, черный, бурый цвета. Окрашивали этими солями шерсть, мех, кожу, дерево и резину. Использовали молибденовые соединения и для приготовления лаков, и для окраски керамики. Например, фарфор окрашивается

в голубой цвет молибдатом натрия, а в желтый — все тем же молибдатом аммония. Очень ценится оранжевая краска из молибдата и хромата свинца.

А сернистый молибден, из которого в давние времена делали карандаши, стали добавлять к глине, окрашивая керамические изделия при обжиге в желтый или красный цвет (в зависимости от количества MoS_2).

Вторжение в металлургию

Оно произошло лишь в последней четверти прошлого века. В 1885 г. на Путиловском заводе выплавили сталь, в которой содержалось 0,52% углерода и 3,72% молибдена. Свойства ее оказались почти такими же, как у вольфрамовой стали; прежде всего привлекала ее большая твердость и как следствие — пригодность для изготовления металлорежущего инструмента. Всего 0,3% молибдена увеличивали твердость стали в такой же степени, как 1% вольфрама, но это узнали уже позже.

Влияет молибден и на качество чугуна. Добавка молибдена позволяет получить мелкокристаллический чугун с повышенной прочностью и износоустойчивостью.

В 1900 г. на Всемирной промышленной выставке в Париже была выставлена сталь, содержавшая молибден и обладавшая замечательным свойством: резцы из нее закалялись в процессе работы. А за 10 лет до этого, в год столетия со дня открытия элемента № 42, был разработан процесс выплавки ферромолибдена — сплава молибдена с железом. Добавляя в плавку определенные количества этого сплава, начали выпускать специальные сорта стали. Молибден наряду с хромом, никелем, кобальтом нашел широкое применение как легирующий элемент, причем сталь легируют обычно не техническим молибденом, а ферромолибденом — так выгоднее.

Тем временем приближалась первая мировая война. Военные ведомства европейских держав требовали от промышленности крепкой брони для кораблей и укреплений, особо прочной стали для пушек. Орудийные стволы начали изготовлять из хромомолибденовых и никельмолибденовых сталей, отличающихся высоким пределом упругости и в то же время поддающихся токарной обработке с высокой степенью точности. Из хромомолибденовой делали бронебойные снаряды, судовые валы и другие важные детали.

Фирма «Винчестер» применила эту сталь для изготовления винтовочных стволов и ствольных коробок.

Появлялось все больше тяжелых моторов. Для них нужны были крупные шариковые и роликовые подшипники, выдерживающие большую нагрузку. И для этой цели подошли хромомолибденовые и никельмолибденовые стали.

В наше время, когда ежегодно добывают из недр Земли миллионы тонн молибденовых руд, 90% всего молибдена поглощает черная металлургия.

Молибден и авиация

Когда самолеты перестали делать из дерева и парусины, понадобились не только мощные моторы и легкие металлические листы обшивки, но и жесткий каркас из металлических трубок. Вначале авиация довольствовалась трубами из углеродистой стали, но размеры самолетов все росли... Потребовались трубы значительно большего диаметра, но с малой толщиной стенки. Трубы из хромованадиевой стали в принципе могли бы подойти, но эта сталь не выдерживала протяжки до нужных размеров, а в местах сварки такие трубы при охлаждении «отпускались» и теряли прочность.

Выйти из этого тупика удалось благодаря хромомолибденовой стали. Трубы из нее хорошо протягивались, прекрасно сваривались и, что главное, в тонких сечениях не «отпускались» при сварке, а, наоборот, самозакалялись на воздухе. Количество молибдена в стали, из которой их протягивали, было крайне невелико: 0,15—0,30%.

Электричество и радиотехника

Нити накаливания обычных электрических ламп делают из вольфрама, более тугоплавкого, чем все прочие металлы, и дающего наибольшую светоотдачу. Но если впаять вольфрамовую нить в стеклянный стерженек в центре лампочки, то он вскоре треснет из-за теплового расширения нити.

Когда исследовали физические свойства молибдена, то обнаружили, что у него ничтожно малый коэффициент теплового расширения. При нагреве от 25 до 500° С размеры молибденовой детали увеличатся всего на 0,0000055 первоначальной величины. И даже при нагреве до 1200° С

молибден почти не расширяется. Поэтому вольфрамовые нити накаливания стали подвешивать на молибденовых крючках, впаянных в стекло. В дальнейшем молибден сыграл еще бо́льшую роль в электровакуумной технике. К вакуумным приборам электрический ток подводится через молибденовые прутки, впаянные в специальное стекло, имеющее одинаковый с молибденом коэффициент теплового расширения (это стекло носит название молибденового).

В 20-е годы нашего века радио стало всеобщим увлечением и потребностью. Началась настоящая радиогорячка.

Радиоприемники тех лет были обычно безламповыми — детекторными. Лучшую слышимость подбирали, пробуя в разных местах контакт между стальным тонким щупом (контактной пружиной) и кристаллом молибденита.

Металлический молибден служит в радиоприемниках и в наше время. Он хорошо прокатывается в тонкие листы толщиной 0,1—0,2 мм, выдерживает сильный нагрев. Поэтому он оказался хорошим материалом для анодов радиоламп.

Жаропрочные сплавы

Техника сверхскоростных и космических полетов ставит перед металлургами задачу получать все более жаростойкие материалы. Прочность при высоких температурах зависит прежде всего от типа кристаллической решетки и, конечно, от химической природы материала. Температурный предел эксплуатации титановых сплавов 550—600° С, молибденовых — 860, а титано-молибденовых — 1500° С!

Чем объяснить столь значительный скачок? Его причина — в строении кристаллической решетки. В объемноцентрированную структуру молибдена внедряются посторонние атомы, на этот раз атомы титана. Получается так называемый твердый раствор внедрения, структуру которого можно представить так. Атомы молибдена, металла-основы, располагаются по углам куба, а атомы добавленного металла, титана,— в центрах этих кубов. Вместо объемно-центрированной кристаллической решетки появляется гранецентрированная, в которой процессы разупрочнения под действием температур происходят намного менее интенсивно.

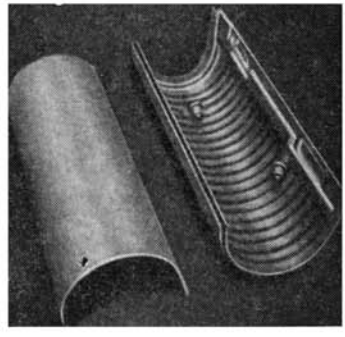
В таком целенаправленном изменении кристаллической структуры металлов состоит один из основных принципов легирования.

Другая причина столь резкого увеличения жаропрочности кроется в том, что сплавляются очень непохожие металлы — молибден и титан. Это общее правило: чем больше разница между атомами легирующего металла и металла-основы, тем прочнее образующиеся связи. Металлическая связь как бы дополняется химической.

Легирование, однако, вовсе не последнее слово в решении проблемы жаропрочных сплавов. Уже в наше время обнаружены необычайные свойства нитевидных кристаллов, или «усов». Прочность их по сравнению с металлами, обычно используемыми в технике, поразительно велика. Объясняется это тем, что кристаллическая структура усов практически лишена дефектов, и техника сверхскоростных полетов берет на вооружение усы, создавая с их помощью композиционные жаропрочные материалы. Один из таких материалов — это окись алюминия, армированная молибденовыми усами, другой представляет собой начиненный той же арматурой технический титан. По сравнению с обычным титаном этот материал может работать в жестких условиях в 1000 раз дольше.

Что можно противопоставить огненному смерчу, обрушивающемуся на космический корабль при входе в плотные слои атмосферы? Прежде всего теплозащитную обмазку и охлаждение. Да, охлаждение, подобное в принципе охлаждению автомобильных двигателей с помощью радиаторов. Только работать здесь должны более энергоемкие процессы. Много тепла нужно на испарение веществ, но еще больше на сублимацию — перевод из твердого состояния непосредственно в газообразное. При высоких температурах сублимировать способны молибден, вольфрам, золото. Покрытие носовой части корабля молибденом или другим из перечисленных (более дорогих) металлов в значитель-

Детали ракеты, сделанные из молибденового сплава



ной мере ослабит силу огненного смерча, через который надо пройти возвращаемому аппарату космического корабля.

Другие области применения

Сплав из молибдена с вольфрамом в паре с чистым вольфрамом можно использовать для измерения температуры до 2900° С в восстановительной атмосфере. Молибденовая проволока может служить обмоткой в высокотемпературных (до 2200° С) индукционных печах, но опять-таки только не в окислительной среде.

В технике используют и вредное в принципе свойство молибдена окисляться при повышенной температуре. Молибденом пользуются для очистки благородных газов от примеси кислорода. Для этого аргон или неон пропускают над нагретой до 600—900° С молибденовой поверхностью, и она жадно впитывает кислород.

Тугоплавкий, ковкий, не тускнеющий, обладающий приятным цветом молибден получил признание у ювелиров. Им иногда заменяют драгоценную платину.

В химической промышленности молибден и соли молибденовой кислоты применяют как катализаторы. Кожевенники добавляют некоторые соединения молибдена в дубильные растворы, чтобы улучшить качество натуральной кожи.

А молибденит, который 200 лет назад не отличали от графита, в наше время иногда применяют вместо графита как высокотемпературную смазку. Ведь по кристаллической структуре он действительно подобен графиту.

И еще молибден так же, как бор, медь, марганец, цинк,— жизненно необходимый микроэлемент, обладающий специфическим действием на растительные и животные организмы. Впрочем, это тема самостоятельного рассказа. А доказывать важность и необходимость этого элемента для техники после всего, что уже рассказано, вряд ли нужно. Нельзя считать его бесполезным и для науки XX в., хотя бы потому, что благодаря молибдену был, наконец, открыт первый искусственный элемент — технеций.

МОЛИБДЕН И СТАТИСТИКА. По классификации советского геохимика В. В. Щербины, редкими считаются элементы, которых в земной коре меньше 0,001%. Следовательно, молибден, доля ко-

торого как раз 0,001% (по Ферсману),— элемент не редкий. Есть у него и собственные минералы, имеющие промышленное значение (молибденит MoS_2 — важнейший из всех, повеллит $CaMoO_4$, молибдит $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot nH_2O$ и вульфенит $PbMoO_4$). Следовательно, не относится он и к числу рассеянных элементов. Всего известно около 20 минералов молибдена.

Добыча молибденовых руд началась лишь в 80-х годах прошлого века. До начала первой мировой войны в промышленных масштабах их добывали лишь две страны — Австралия и Норвегия. В годы войны потребность в молибдене — для получения высококачественной стали — резко возросла, мировое производство его достигло 800 т в год. К странам, добывающим молибденовую руду, прибавились США и Канада. В дальнейшем Соединенные Штаты стали почти монопольным производителем этого металла в капиталистическом мире.

Характерно, что производство молибдена в капиталистических странах росло скачкообразно: резкие пики приходятся на годы больших войн. Так, в 1943 г. добывали больше молибдена, чем в 1952: 30 и 22 тыс. т соответственно.

В 1975 г. в капиталистических странах произведено 72 тыс. т молибдена, в 1980 — около 94 тыс. т.

СОВЕТСКИЙ МОЛИБДЕН. В России молибден начали добывать в начале XX в. в Забайкалье на Чикойском руднике, попавшем в концессию иностранной фирме. На месте руду не перерабатывали, а отправляли в Германию, а оттуда уже везли назад металл. С началом первой мировой войны импорт молибдена, естественно, прекратился; пришлось организовывать собственное производство. Добыча молибденовой руды на Чикойском руднике выросла, но ее все равно не хватало, и через Владивосток Россия начала ввозить австралийскую руду. Вскоре Чикойский рудник был закрыт, и добыча молибдена в Забайкалье прекратилась до 1926 г.

В 1921 г. при химическом отделе ВСНХ был организован отдел новых производств во главе с В. И. Глебовой. По ее инициативе создали «Бюро редких элементов», которое занялось прежде всего организацией производства молибдена и вольфрама из отечественных руд. Исследовательские работы возглавили профессор И. А. Каблуков и молодой химик Владимир Иванович Спицын. Вольфрам, абсолютно необходимый для производства электрических ламп, сумели получить раньше, чем молибден. Первое в стране производство молибденовой проволоки началось в 1928 г. В 1931 г. Московский электрозавод выпустил уже 70 млн. м вольфрамовой и 20 млн. м молибденовой проволоки. Добыча молибде-

новых руд в Забайкалье возобновилась в 20-е годы. Позже советские геологи обнаружили много молибденовых месторождений в Сибири, Казахстане, на Кавказе и в других районах страны.

С ЧЕГО НАЧАЛАСЬ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ. Даже после того как молибден стал играть важную роль в сталелитейной промышленности, в чистом виде он не находил практического применения. Ведь получали не монолитный металл, а порошок, переплавить который не могли: температура плавления молибдена 2620° С — и обычная футеровка печей не выдерживала...

Первую молибденовую проволоку получили лишь в 1907 г., применив «обходный маневр». Порошкообразный молибден смешивали с клейким органическим веществом, например с сахаром. Полученную массу продавливали через отверстия матрицы. Получалась клейкая нить. Поместив эту нить в атмосферу водорода (чтобы при разогреве молибден не окислился), пропускали через нить электрический ток. Нить, естественно, разогревалась, органика выгорала, а металл проплавлялся, осаждаясь на проволоке. А еще через три года Джеймс Куллидж взял патент на получение тугоплавких металлов методом металлокерамики, или порошковой металлургии. Металлический порошок смешивают с раствором глицерина в спирте. Из этой массы прессуют штабики, которые потом спекают. В случае молибдена этот процесс длится 2—3 часа при 1100—1200° С. Затем через полученные брикеты пропускают постоянный ток низкого напряжения. Они разогреваются и свариваются — получается компактная монолитная масса молибдена высокой чистоты. Этот способ производства тугоплавких материалов получил широчайшее распространение. Им широко пользуются и в наши дни.

МОЛИБДЕН И ЖИЗНЬ. Роль молибдена в жизни (имея в виду только биологические аспекты) двоякая. Он считается необходимым микроэлементом. Его обнаружили в зеленой массе растений (около 1 мг на килограмм сухого вещества). Много молибдена оказалось в горохе и бобах. Нашли его и в различных животных организмах. Тем не менее выяснить, какова роль молибдена в обмене веществ и вообще в жизни, долгое время не удавалось.

Началось с того, что в одном из опытных хозяйств Новой Зеландии заметили, будто добавление в почву незначительных количеств молибденовых солей примерно на 30% увеличивало урожай люцерны и клевера. Вскоре выяснили, что микроколичества молибдена увеличивают активность клубеньковых бактерий и благодаря этому растения лучше усваивают азот. Особенно эффективен молибден на кислых почвах. На красноземах и буроземах, в

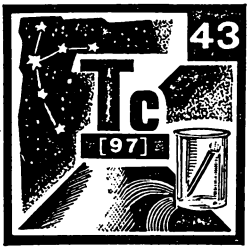
которых много железа, действие молибдена, напротив, минимально. Тем не менее в некоторых странах увлечение молибденовыми удобрениями приняло массовый характер, и лишь после этого открылась оборотная сторона медали. Избыток молибдена оказался вреден («все излишества от лукавого») не только для растений, но и для животных и даже для человека. Более того, оказалось, что именно молибден — виновник подагры — болезни, известной много столетий. Но почему молибден в одних случаях полезен, а в других опасен, удалось выяснить лишь в последние десятилетия.

Было установлено, что молибден входит в состав важного фермента ксантиноксидазы. Если в пище мало молибдена, то фермент этот образуется в недостаточном количестве, и организм болезненно реагирует на его нехватку.

Если же молибдена в пище больше, чем нужно, то обмен веществ тоже нарушается. Ксантиноксидаза ускоряет азотистый обмен в организме, в частности пуриновый обмен. В результате распада пуринов образуется мочевая кислота. Если этой кислоты слишком много, то почки не успевают выводить ее из организма; тогда в суставах и мышечных сухожилиях скапливаются растворенные в этой кислоте соли. Суставы начинают болеть; начинается подагра...

ЧЕТЫРЕ СУЛЬФИДА. С серой молибден образует не только всем известный графитоподобный дисульфид MoS_2, но и еще три соединения, получаемые лишь искусственно. Полуторный сульфид Mo_2S_3 образуется при быстром нагревании дисульфида до 1700—1800° С. Как и дисульфид, он серого цвета, но с игольчатыми кристаллами. Совсем иначе выглядят пента- (Mo_2S_5) и трисульфид (MoS_3). Это аморфные вещества темно-коричневого цвета. Кроме MoS_2, практически применяют лишь MoS_3, да и то редко. Он используется в аналитической химии и в производстве молибдена — для извлечения последнего из бедных растворов и отделения его от вольфрама.

ТЕХНЕЦИЙ



В 1936 г. еще совсем молодой итальянский физик Эмилио Сегре женился и уехал из Рима. Он держал путь в Палермо, древнюю столицу Сицилии, где в местном университете ему были предоставлены кафедра и должность декана физического факультета.

В Риме Сегре работал в лаборатории Энрико Ферми, участвовал в знаменитых нейтронных опытах, в ходе которых впервые в мире уран обстреливали потоком нейтронов.

Итальянские физики считали, что таким путем можно будет получить новые химические элементы, более тяжелые, чем уран.

Кусок облученного молибдена

Естественно, что, отправляясь в Палермо, Сегре надеялся продолжить работы, связанные с радиоактивностью и поиском новых элементов, хотя оснований для таких надежд было немного. Во всех странах в те годы радиоактивные материалы представляли большую ценность, а итальянские лаборатории были крайне бедны — Муссолини сразу вспоминал о дефиците бюджета, когда речь заходила о науке. Достаточно сказать, что на упоминавшиеся уже нейтронные опыты Ферми было отпущено всего 100 долларов...

Но безвыходные положения бывают крайне редко, и Сегре нашел выход. В конце того же 1936 г. он отправился в Америку, в Калифорнийский университет, и смог привезти оттуда кусок облученного в циклотроне молибдена.

Здесь мы должны сделать небольшое, чисто физическое отступление, иначе будет непонятно, почему этот кусок молибдена был так нужен Сегре. Из молибдена был сделан «зуб» отклоняющей пластины первого в мире, маломощного по нынешним масштабам, циклотрона. Циклотрон — это машина, ускоряющая движение заряженных частиц, например дейтронов — ядер тяжелого водорода, дейтерия. Частицы разгоняются высокочастотным электрическим

Профессор Эмилио Сегре (р. 1905) — первооткрыватель технеция. Снимок сделан осенью 1969 г. в Ленинграде на X юбилейном Менделеевском съезде, участником которого был Сегре



полем по спирали и с каждым витком приобретают все большую энергию. Поток таких частиц обрушивается на мишень, сделанную из вещества, которое нужно облучить.

Всем, кто когда-либо работал на циклотроне, хорошо известно, как трудно бывает вести эксперимент, если мишень установлена непосредственно в вакуумной камере циклотрона. Значительно удобнее работать на выведенном пучке, в специальной камере, где можно разместить всю необходимую аппаратуру. Но вытащить пучок из циклотрона далеко не просто. Делается это с помощью специальной отклоняющей пластины, на которую подано высокое напряжение. Пластина устанавливается на пути разогнанного уже пучка частиц и отклоняет его в нужном направлении. Расчет наилучшей конфигурации пластины — целая наука. Но несмотря на то что пластины для циклотронов изготавливают и устанавливают с максимальной точностью, ее лобовая часть, или «зуб», поглощает примерно половину ускоренных частиц. Естественно, «зуб» разогревается от ударов, потому его и сейчас делают из тугоплавкого молибдена.

Но так же естественно, что частицы, поглощенные материалом зуба, должны вызвать в нем ядерные реакции, более или менее интересные для физиков. Сегре считал, что в молибдене возможна исключительно интересная

ядерная реакция, в результате которой может быть, наконец, по-настоящему открыт много раз открывавшийся и неизменно «закрывавшийся» прежде элемент № 43.

От ильмения до мазурия

Элемент № 43 искали давно. И долго. Искали его в рудах и минералах, преимущественно марганцевых. Менделеев, оставляя в таблице пустую клетку для этого элемента, называл его экамарганцем. Впрочем, первые претенденты на эту клетку появились еще до открытия периодического закона. В 1846 г. из минерала ильменита был якобы выделен аналог марганца — ильмений. После того как ильмений «закрыли», появились новые кандидаты: дэвий, люций, ниппоний. Но и они оказались «лжеэлементами». Сорок третья клетка таблицы Менделеева продолжала пустовать.

В 20-х годах нашего века проблемой экамарганца и двимарганца (эка означает «один», дви — «два»), т. е. элементов № 43 и 75, занялись прекрасные экспериментаторы супруги Ида и Вальтер Ноддак. Проследив закономерности изменения свойств элементов по группам и периодам, они пришли к казавшейся крамольной, но по существу верной мысли, что сходство марганца и его эка- и дви-аналогов намного меньше, чем считали раньше, что разумнее искать эти элементы не в марганцевых рудах, а в сырой платине и в молибденовых рудах.

Эксперименты супругов Ноддак продолжались много месяцев. В 1925 г. они объявили об открытии новых элементов — мазурия (элемент № 43) и рения (элемент № 75). Символы новых элементов заняли пустующие клетки менделеевской таблицы, но впоследствии оказалось, что лишь одно из двух открытий совершилось в действительности. За мазурий Ида и Вальтер Ноддак приняли примеси, не имеющие ничего общего с элементом № 43.

Символ Ма стоял в таблице элементов больше 10 лет, хотя еще в 1934 г. появились две теоретические работы, которые утверждали, что элемент № 43 нельзя обнаружить ни в марганцевых, ни в платиновых, ни в каких-либо иных рудах. Речь идет о правиле запрета, сформулированном почти одновременно немецким физиком Г. Маттаухом и советским химиком С. А. Щукаревым.

«Запрещенный» элемент и ядерные реакции

Вскоре после открытия изотопов было установлено и существование изобаров. Заметим, что изобар и изобара — понятия, столь же далекие, как графин и графиня. Изобарами называют атомы с одинаковыми массовыми числами, принадлежащие разным элементам. Пример нескольких изобаров: ^{93}Zr, ^{93}Nb, ^{93}Mo.

Смысл правила Маттауха — Щукарева в том, что у стабильных изотопов с нечетными номерами не может быть стабильных же изобаров. Так, если изотоп элемента № 41 ниобий-93 стабилен, то изотопы соседних элементов — циркоций-93 и молибден-93 — должны быть обязательно радиоактивными. Правило распространяется на все элементы, в том числе и на элемент № 43.

Этот элемент расположен между молибденом (атомная масса 95,92) и рутением (атомная масса 101,07). Следовательно, массовые числа изотопов этого элемента не должны выйти за пределы диапазона 96—102. Но все стабильные «вакансии» этого диапазона заняты. У молибдена стабильны изотопы с массовыми числами 96, 97, 98 и 100, у рутения — 99, 101, 102 и некоторые другие. Это значит, что у элемента № 43 не может быть ни одного нерадиоактивного изотопа. Впрочем, из этого вовсе не следует, что его нельзя найти в земной коре: существуют же радий, уран, торий.

Уран и торий сохранились на земном шаре благодаря огромному времени жизни некоторых их изотопов. Прочие радиоактивные элементы — это продукты их радиоактивного распада. Элемент № 43 можно было бы обнаружить только в двух случаях: или если у него есть изотопы, период полураспада которых измеряется миллионами лет, или если его долгоживущие изотопы образуются (и достаточно часто) при распаде элементов № 90 и 92.

На первое Сегре не рассчитывал: существуй долгоживущие изотопы элемента № 43, их бы нашли раньше. Второе тоже маловероятно: большинство атомов тория и урана распадаются, испуская альфа-частицы, и цепочка таких распадов заканчивается стабильными изотопами свинца, элемента с атомным номером 82. Более легкие элементы при альфа-распаде урана и тория образоваться не могут.

Правда, есть другой вид распада — спонтанное деление, при котором тяжелые ядра самопроизвольно делятся на два осколка примерно одинаковой массы. При спонтанном делении урана ядра элемента № 43 могли бы образоваться, но таких ядер было бы очень мало: в среднем спонтанно делится одно ядро урана из двух миллионов, а из ста актов спонтанного деления ядер урана элемент № 43 образуется лишь в двух. Впрочем, этого Эмилио Сегре тогда не знал. Спонтанное деление было открыто лишь спустя два года после открытия элемента № 43.

Как же нашли технеций

Сегре вез через океан кусок облученного молибдена. Но уверенности, что в нем будет обнаружен новый элемент, не было, да и не могло быть. Были «за», были и «против».

Падая на молибденовую пластину, быстрый дейтрон довольно глубоко проникает в ее толщу. В некоторых случаях один из дейтронов может слиться с ядром атома молибдена. Для этого прежде всего необходимо, чтобы энергии дейтрона хватило для преодоления сил электрического отталкивания. А это значит, что циклотрон должен разогнать дейтрон до скорости около 15 тыс. км/сек. Составное ядро, образующееся при слиянии дейтрона и ядра молибдена, неустойчиво. Оно должно избавиться от избытка энергии. Поэтому, едва произошло слияние, из такого ядра вылетает нейтрон, и бывшее ядро атома молибдена превращается в ядро атома элемента № 43.

Природный молибден состоит из шести изотопов, значит, в принципе в облученном куске молибдена могли быть атомы шести изотопов нового элемента. Это важно потому, что одни изотопы могут быть короткоживущими и оттого неуловимыми химически, тем более что со времени облучения прошло больше месяца. Зато другие изотопы нового элемента могли «выжить«. Их-то и надеялся обнаружить Сегре.

На этом, собственно, все «за» кончались. «Против» было значительно больше.

Против исследователей работало незнание периодов полураспада изотопов элемента № 43. Могло ведь случиться и так, что ни один изотоп элемента № 43 не существует больше месяца. Против исследователей работали и

«попутные» ядерные реакции, в которых образовывались радиоактивные изотопы молибдена, ниобия и некоторых других элементов.

Выделить минимальное количество неизвестного элемента из радиоактивной многокомпонентной смеси очень сложно. Но именно это предстояло сделать Сегре и его немногочисленным помощникам.

Работа началась 30 января 1937 г. Прежде всего выяснили, какие частицы излучает молибден, побывавший в циклотроне и пересекший океан. Он излучал бета-частицы — быстрые ядерные электроны. Когда около 200 мг облученного молибдена растворили в царской водке, бета-активность раствора оказалась примерно такой же, как у нескольких десятков граммов урана.

Неизвестная прежде активность была обнаружена, оставалось определить, кто же ее «виновник».

Сначала из раствора химическим путем выделили радиоактивный фосфор-32, образовавшийся из примесей, которые были в молибдене. Затем тот же раствор подвергли «перекрестному допросу» по строке и столбцу менделеевской таблицы. Носителями неизвестной активности могли быть изотопы ниобия, циркония, рения, рутения, самого молибдена, наконец. Только доказав, что ни один из этих элементов не причастен к испускаемым электронам, можно было говорить об открытии элемента № 43.

Два метода были положены в основу работы: один — логический, метод исключения, другой — широко применяемый химиками для разделения смесей метод «носителей», когда в раствор, содержащий, по-видимому, тот или иной элемент, «подсовывается» соединение этого элемента или другого, сходного с ним по химическим свойствам. И если вещество-носитель выводится из смеси, оно уносит оттуда «родственные» атомы.

В первую очередь исключили ниобий. Раствор выпарили, и полученный осадок вновь растворили, на этот раз в гидроокиси калия. Некоторые элементы остались в нерастворенной части, но неизвестная активность перешла в раствор. И тогда к нему добавили ниобат калия, чтобы стабильный ниобий «увел» радиоактивный. Если, конечно, тот присутствовал в растворе. Ниобий ушел — активность осталась. Такому же испытанию подвергли цирконий. Но и циркониевая фракция оказалась неактивной.

Затем осадили сульфид молибдена, но активность по-прежнему оставалась в растворе.

После этого началось самое сложное: предстояло разделить неизвестную активность и рений. Ведь примеси, содержавшиеся в материале «зуба», могли превратиться не только в фосфор-32, но и в радиоактивные изотопы рения. Это казалось тем более вероятным, что именно соединение рения вынесло из раствора неизвестную активность. А как выяснили еще супруги Ноддак, элемент № 43 должен быть похож на рений больше, чем на марганец или любой другой элемент. Отделить неизвестную активность от рения — значило найти новый элемент, потому что все другие «кандидаты» уже были отвергнуты.

Эмилио Сегре и его ближайший помощник Карло Перье смогли это сделать. Они установили, что в солянокислых растворах (0,4—5-нормальных) носитель неизвестной активности выпадает в осадок, когда через раствор пропускают сероводород. Но одновременно выпадает и рений. Если же осаждение вести из более концентрированного раствора (10-нормального), то рений выпадает в осадок полностью, а элемент, несущий неизвестную активность, лишь частично.

Напоследок, для контроля, Перье поставил опыты по отделению носителя неизвестной активности от рутения и марганца. И тогда стало ясно, что бета-частицы могут излучаться лишь ядрами нового элемента, который назвали технецием (от греческого τεχνητός, что значит «искусственный»).

Эти опыты были закончены в июне 1937 г.

Так был воссоздан первый из химических «динозавров» — элементов, некогда существовавших в природе, но полностью «вымерших» в результате радиоактивного распада.

Позже удалось обнаружить в земле крайне незначительные количества технеция, образовавшегося в результате спонтанного деления урана. То же, кстати, произошло с нептунием и плутонием: сначала элемент получили искусственно, а уже потом, изучив его, сумели найти в природе.

Сейчас технеций получают из осколков деления урана-235 в ядерных реакторах. Правда, выделить его из массы осколков непросто. На килограмм осколков приходится

около 10 г элемента № 43. В основном это изотоп технеций-99, период полураспада которого равен 212 тыс. лет. Благодаря накоплению технеция в реакторах удалось определить свойства этого элемента, получить его в чистом виде, исследовать довольно многие его соединения. В них технеций проявляет валентность 2+, 3+ и 7+. Так же, как и рений, технеций — металл тяжелый (плотность 11,5 г/см^3), тугоплавкий (температура плавления 2140° С), химически стойкий.

Несмотря на то что технеций — один из самых редких и дорогих металлов (намного дороже золота), он уже принес практическую пользу.

Чем полезен технеций

Ущерб, наносимый человечеству коррозией, огромен. В среднем каждая десятая доменная печь работает на «покрытие расходов» от коррозии. Есть вещества-ингибиторы, замедляющие коррозию металлов. Самыми лучшими ингибиторами оказались пертехнаты — соли технециевой кислоты $HTcO_4$. Добавка одной десятитысячной моля TcO_4^- предотвращает коррозию железа и малоуглеродистой стали — важнейшего конструкционного материала.

Широкому применению пертехнатов препятствуют два обстоятельства: радиоактивность технеция и его высокая стоимость. Это особенно досадно потому, что аналогичные соединения рения и марганца не предотвращают коррозии.

У элемента № 43 есть еще одно уникальное свойство. Температура, при которой этот металл становится сверхпроводником (11,2 К), выше, чем у любого другого чистого металла. Правда, эта цифра получена на образцах не очень высокой чистоты — всего 99,9%. Тем не менее есть основания полагать, что сплавы технеция с другими металлами окажутся идеальными сверхпроводниками. (Как правило, температура переходов в состояние сверхпроводимости у сплавов выше, чем у технически чистых металлов.)

Пусть не так утилитарно, но полезную службу сослужил технеций и астрономам. Его обнаружили спектральными методами на некоторых звездах, например на звезде R созвездия Андромеды. Судя по спектрам, элемент

№ 43 распространен там не меньше, чем циркоций, ниобий, молибден, рутений. Это значит, что синтез элементов во Вселенной продолжается и сейчас.

Интервью с Эмилио Сегре

На X юбилейном Менделеевском съезде (Ленинград, сентябрь 1969 г.) первооткрыватель технеция лауреат Нобелевской премии профессор Эмилио Сегре дал интервью корреспондентам журнала «Химия и жизнь» В. К. Черниковой и Д. Н. Осокиной. В беседе принимала участие и г-жа Сегре. Воспроизводим это интервью с небольшими сокращениями.

Профессор Сегре, вам посчастливилось долгое время работать с замечательным ученым Энрико Ферми. Какое из ваших личных воспоминаний о нем особенно вам дорого?

Ферми был внешне самым непримечательным человеком в мире. Говорят, что у гениев странные характеры, что это люди немного не в себе... Ферми — совершенно противоположный пример этому. Только одна вещь его отличала. Он делал очень мало ошибок, он почти совсем не делал ошибок! Он работал по четырнадцать часов ежедневно. Он писал и говорил не очень изящно, но очень ясно и четко... всегда. И он был очень терпимым и никогда не сердился... Он на самом деле производил глубокое впечатление и оказывал большое влияние на всех, кто с ним работал.

И еще вот что — это нельзя забыть: он был неутомим, неутомим во всем, не только в работе... Мог играть в теннис после обеда, в самую страшную жару — это в Нью-Йорке. И его партнеры уже теряли силы, а он словно не чувствовал никакой усталости и даже шутил с нами: «Вы же еще так молоды!»

Если вы знаете, есть очень милая книга Лауры Ферми «Атомы у нас дома», которая дает представление о Ферми. Я сейчас тоже написал о нем книгу — как об ученом-физике.

Рассказываете ли вы в своей книге о том, как было открыто деление урана?

Да, но совсем немного. Только то, что мы сами видели и что связано с нашими работами в Риме. Когда мы в Риме в тридцать четвертом облучали уран нейтронами, деление происходило совершенно заведомо, оно не могло не происходить! Но мы его не увидели. Это совершенная загадка, почему мы не открыли деление! Почему понадобилось еще почти пять лет, чтобы явление распознали... Можно сказать, что это довольно таинственная история, но так было.

Над чем вы сейчас работаете?

В радиационной лаборатории в Беркли руковожу группой физиков. Мы занимаемся физикой элементарных частиц. Например, ищем очень редкие виды распада частиц. Одна и та же частица миллион раз распадается одним путем, а один раз из миллиона — другим... . Вот мы и стараемся найти следы этих редких распадов. Мы чувствуем, что это достаточно важно — проверить, существуют ли такие редкие виды распада. В прошлые годы было несколько сюрпризов — распады, которые абсолютно запрещены теорией и которые не допускались не только нами, но и другими исследователями... Мы также исследуем атомы, в которых электроны заменены мезонами,— эти атомы называются мезоатомами.

Как вы оцениваете современную ситуацию в той области науки, в которой работаете?

В физике элементарных частиц сейчас есть многое от той ситуации, которая складывалась с химическими элементами во времена Менделеева... Конечно, сейчас уже нельзя применить старые методы... Методы решения должны быть другими, но некая классификация, подобная по природе периодическому закону, некая организация всех элементарных частиц, которые уже известны,— это должно быть сделано. И это будет в обозримом будущем.

Г-жа Сегре, разделяете ли вы научные интересы мужа, приходилось ли вам работать вместе с ним?

Это было так давно, в Палермо, когда Сегре впервые искусственно получил элемент № 43 — технеций. Я была тогда простым техническим работником у него в лаборатории. А потом, когда мы поженились и у нас появились дети, за ними надо было ухаживать... Совместная работа кончилась.

Профессор Сегре: Я должен сказать, что много раз в своей жизни видел мрачную картину, когда муж и жена, оба физики, соревновались в работе. Ужасная вещь! Женщины, как правило, более честолюбивы, и в этих случаях держат в руках плетку о семи хвостах...

Г-жа Сегре, не считаете ли вы, что быть женой известного ученого не совсем легкая участь?

Это имеет свои преимущества и свои недостатки. В общем могу сказать, что мы прожили хорошую жизнь вместе. Но, конечно, не всегда было легко... Сегре очень мало времени уделяет семье, он всегда занят работой, только работой...

Профессор Сегре: Быть ученым — в этом нет ничего особенного. Все профессии требуют полной отдачи. Если вы хотите быть

генералом, вы должны идти на войну. Если хотите быть исследователем, вы должны идти исследовать.

Г-жа Сегре: Один известный итальянский ученый сказал мне, когда мы с Эмилио поженились: «До тех пор, пока вы будете оставлять его со своими игрушками, он будет счастлив...» Я запомнила эти слова. Потом мне часто приходилось выслушивать жен молодых итальянских ученых, которые стажируются у нас в Беркли. Они жаловались, что у мужей совсем нет для них времени. И я говорила им, что если мужья отдают свое время делу, которое их интересует, не стоит пытаться занять их чем-то другим...

Есть ли у вашего мужа любимые и нелюбимые вами привычки?

Я никогда не старалась изменить его привычки, потому что очень трудно изменить что-либо во взрослом человеке... У него есть привычки, которые доставляют нам обоим радость. Это любовь к путешествиям. В конце недели мы берем палатку, спальные мешки и едем... Мы проводим много времени, собирая цветы. Особенно белые цветы. Муж их любит больше всего. И еще он очень любит рыбную ловлю. Я не интересуюсь рыбной ловлей, но терплю это...

Профессор Сегре, когда вы впервые услышали о физике?

Когда мне было пять-шесть лет. У нас дома была одна хорошая книжка... с описанием всяких опытов. Такая хорошая книжка, что мама учила меня по ней грамматике...

Занимались ли вы в детстве опытами, экспериментами?

Конечно, конечно!

Читаете ли вы фантастику?

Нет.

Кто ваш любимый актер?

Пожалуй... Пожалуй, Анна Маньяни.

А любимая книга?

Г-жа Сегре: Сегре читает всегда, читает все, что угодно, читает очень много...

Профессор Сегре: Самая любимая... Самую любимую назвать трудно. Из того, что читал за последнее время,— «Мертвые души» Гоголя. А еще, пожалуй, «Капитанская дочка»...

Выступаете ли вы как автор научно-популярных произведений? Пишете ли для молодых?

Я писал статьи для журнала «Science» — это не для детей. И иногда для газет.

Ваше любимое «не ваше» открытие?

Ну, хотя бы квантовая механика. Я больше всего люблю то, что сделал в ней Шредингер.

А свое?

Знаете, открытия — как дети. Как выделить любимого? Конечно, все же бывают симпатии, они есть и у меня. Это работы простые, элегантные, которые легко дались. Когда я закончил учебу, я провел некоторые спектрографические работы на запрещенных линиях... Я любил эту работу всю мою жизнь, потому что это была первая оригинальная работа, сделанная мною. Она убедила меня — мне тогда было уже 24 года,— что я могу быть физиком.

Еще я люблю открытие технеция, потому что оно было сделано очень простыми средствами, в провинциальном университете, куда я только что приехал новым профессором. Все это случилось при довольно неожиданных обстоятельствах...

Последний вопрос: какие пожелания вы передали бы через наш журнал молодым читателям, которые хотят пойти в науку?

Найти в науке свой интерес! Самое главное — найти для себя самое интересное в жизни. Независимо от того, что думают другие — важно это или нет... Найти свою точку зрения, свое призвание! Стать Менделеевым трудно, но Менделеев может служить примером для многих...

РУТЕНИЙ



Для начала несколько фактов, характеризующих особое положение рутения среди всех химических элементов.

Рутений — один из аналогов платины. Он самый легкий и, если можно так выразиться, самый «неблагородный» из платиновых металлов.

Рутений — самый «многовалентный» элемент: он может существовать по крайней мере в девяти валентных состояниях.

Рутений — первый элемент, который позволял связать азот воздуха в химическое соединение (комплексное соединение рутения), подобно тому как это делают некоторые бактерии. Еще в 1962 г. одному из авторов этой статьи удалось получить комплексное соединение рутения с молекулярным азотом. Состав этого комплекса $[(NO)(NH_3)_4RuN_2Ru(NH_3)_4(NO)]Cl_6$. В 1965 г. канадский ученый Альберт Аллен получил более простое соединение (тоже комплексное) $[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$.

Рутений образуется при работе ядерных реакторов и при взрыве атомных бомб. Это один из наиболее неприятных осколочных элементов.

Рутений — элемент, открытый в нашей стране в 1844 г. и названный в честь нашей страны. Ruthenia — по-латыни Россия. Автором открытия был профессор Казанского университета Карл Карлович Клаус.

Рутений ставит сегодня перед химиками как минимум три проблемы. О них и будет рассказано в этой статье.

Проблема № 1: как избавиться от рутения

У рутения немало ценных и интересных свойств. По многим механическим, электрическим и химическим характеристикам он может соперничать со многими металлами и даже с платиной и золотом. Однако в отличие от этих металлов рутений очень хрупок, и поэтому изготовить из него какие-либо изделия пока не удается. По-видимому, хрупкость и неподатливость рутения механической обработке объясняются недостаточной чистотой

образцов, подвергаемых испытаниям. Физические свойства этого металла очень сильно зависят от способа получения, а выделить рутений высокой чистоты пока еще не удалось никому. Попытки получить чистый рутений спеканием в брикетах, зонной плавкой и другими методами не привели к положительным результатам. По этой причине до сих пор точно не установлены такие технически важные характеристики, как предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Лишь недавно точно определена температура плавления рутения — 2250° С, а точка его кипения лежит где-то в районе 4900° С. Металлический рутений очень активно сорбирует водород. Обычно эталоном водородного сорбента считается палладий, кубический сантиметр которого поглощает 940 $см^3$ водорода. Поглотительная способность рутения выше. Он сорбирует 1500 объемов водорода.

Еще одно немаловажное свойство рутения: при температуре 0,47 К он становится сверхпроводником.

Компактный металлический рутений не растворяется в щелочах, кислотах и даже в кипящей царской водке, но частично растворяется в азотной кислоте с добавками сильных окислителей — перхлоратов или броматов. Рутений можно растворить в щелочной среде гипохлоритами или в кислой среде электрохимическим методом.

При нагревании на воздухе рутений начинает частично окисляться. Максимальная скорость окисления наблюдается при 800° С. До температуры 1000° С рутений всегда окисляется только в двуокись RuO_2, но если нагревать его до 1200° С и выше, он начинает превращаться в летучую четырехокись RuO_4, проявляя высшую валентность 8+.

RuO_4 — очень интересное соединение. В обычных условиях это золотисто-желтые иглообразные кристаллы, которые уже при 25° С плавятся, превращаясь в коричнево-оранжевую жидкость со специфическим запахом, похожим на запах озона. При соприкосновении с малейшими следами большинства органических веществ четырехокись рутения моментально взрывается. В то же время она хорошо растворяется в хлороформе и четыреххлористом углероде. RuO_4 ядовита: при длительном вдыхании ее паров у человека начинает кружиться голова, бывают приступы рвоты и удушья. У некоторых химиков, работавших с четырехокисью рутения, развивалась экзема.

Способность рутения к образованию четырехокиси сыграла существенную роль в химии этого элемента. Путем перевода в летучую RuO_4 удается отделить рутений от других благородных и неблагородных металлов и после ее восстановления получить наиболее чистый рутений. Этим же способом удаляют из родия, иридия и платины примеси рутения.

Но не металлургия сделала проблему борьбы с рутением столь актуальной. Проблема № 1 поставлена перед учеными атомной техникой.

Радиоактивные изотопы рутения в природе не существуют, но они образуются в результате деления ядер урана и плутония в реакторах атомных электростанций, подводных лодок, кораблей, при взрывах атомных бомб. Большинство радиоактивных изотопов рутения недолговечны, но два — рутений-103 и рутений-106 — имеют достаточно большие периоды полураспада (39,8 суток и 1,01 года) и накапливаются в реакторах. Знаменательно, что при распаде плутония изотопы рутения составляют до 30% общей массы всех осколков деления. С теоретической точки зрения этот факт безусловно интересен. В нем даже есть особая «изюминка»: осуществилась мечта алхимиков — неблагородный металл превратился в благородный. Действительно, в наши дни предприятия по производству плутония выбрасывают десятки килограммов благородного металла рутения. Но практический вред, наносимый этим процессом атомной технике, не окупился бы даже в том случае, если бы удалось применить с пользой весь рутений, полученный в ядерных реакторах.

Чем же так вреден рутений?

Одно из главных достоинств ядерного горючего — его воспроизводимость. Как известно, при «сжигании» урановых блоков в ядерных реакторах образуется новое ядерное горючее — плутоний. Одновременно образуется и «зола» — осколки деления ядер урана, в том числе и изотопы рутения. Золу, естественно, приходится удалять. Мало того, что ядра осколочных элементов захватывают нейтроны и обрывают цепную реакцию, они еще создают уровни радиации, значительно превышающие допустимые. Основную массу осколков отделить от урана и плутония относительно легко, что и делается на специальных заводах, а вот радиоактивный рутений доставляет много неприятностей.

Плутоний, неизрасходованный уран и осколки разделяют на специальных установках. Первая стадия разделения — растворение урановых блоков в азотной кислоте. Здесь и начинаются неприятности с рутением. При растворении часть его превращается в комплексные нитрозосоединения, в основе которых трехвалентная группировка $(RuNO)^{3+}$. Эта группировка образует в азотной кислоте комплексные соединения всевозможного состава. Они взаимодействуют между собой или с другими ионами, находящимися в растворе, гидролизуются или даже объединяются в неорганические полимерные молекулы. Комплексы совершенно разные, но разделить и идентифицировать их очень трудно. Бесконечное разнообразие свойств нитрозосоединений рутения ставит перед химиками и технологами множество сложнейших вопросов.

Существует несколько методов отделения осколков от плутония и урана. Один из них ионообменный. Раствор, содержащий различные ионы, проходит через систему ионообменных аппаратов. Смысл этой операции состоит в том, что уран и плутоний задерживаются ионитами в аппаратах, а прочие элементы свободно проходят через всю систему. Однако рутений уходит лишь частично. Часть его остается на ионообменнике вместе с ураном.

В другом методе — осадительном — уран переводится в осадок специальными реактивами, а осколки остаются в растворе. Но вместе с ураном в осадок переходит и часть рутения.

При очистке методом экстракции уран извлекается из водного раствора органическими растворителями, например эфирами фосфорорганических кислот. Осколки остаются в водной фазе, но не все — рутений частично переходит в органическую фазу вместе с ураном.

Трудностей очистки ядерного горючего от рутения пытались избежать, применяя сухие методы, исключающие растворение урановых блоков. Вместо азотной кислоты их обрабатывали фтором. Предполагалось, что уран при этом перейдет в летучий гексафторид и отделится от нелетучих фторидов осколочных элементов. Но рутений и тут остался верен себе. Оказалось, он тоже образует летучие фториды.

Трудности с рутением преследуют технологов и на следующих стадиях работы с делящимися материалами. При улавливании осколков из сбросных растворов большую часть посторонних элементов удается перевести в осадок,

а рутений опять-таки частично остается в растворе. Не гарантирует его удаление и биологическая очистка, когда сбросные растворы сливают в специальные бессточные водоемы.

Рутений начинает постепенно мигрировать в грунт, создавая опасность радиоактивного загрязнения на больших расстояниях от водоема. То же самое происходит при захоронении осколков в шахтах на большой глубине. Радиоактивный рутений, обладающий (в виде растворимых в воде нитрозосоединений) чрезвычайной подвижностью, или, правильнее сказать, миграционной способностью, может уйти с грунтовыми водами очень далеко.

Проблема очистки — дезактивация оборудования, одежды и т. д.— от радиорутения также имеет свою специфику. В зависимости от того, в каком химическом состоянии находился рутений, его либо удается легко отмыть и удалить, либо он дезактивируется с большим трудом.

Борьбе с радиоактивным рутением уделяют много внимания физики, химики, технологи и особенно радиохимики многих стран. На I и II Международных конференциях по мирному использованию атомной энергии в Женеве этой проблеме было посвящено несколько докладов. Однако до сих пор нет оснований считать борьбу с рутением оконченной успешно, и, видимо, химикам придется еще немало поработать для того, чтобы эту проблему можно было перевести в категорию окончательно решенных.

Проблема № 2: дальнейшее изучение химии рутения и его соединений

Необычайная актуальность проблемы № 1 заставляет исследователей все глубже проникать в химию рутения и его соединений. Открытие радиорутения в продуктах деления ядерного горючего послужило мощным толчком для многочисленных работ по химии рутения, сделало его объектом пристального внимания. Раньше им занимались не так уж много.

В 1844 г. профессор химии Казанского университета Карл Карлович Клаус получил из сырой платины 6 г неизвестного серебристо-белого металла, определил его атомную массу, основные физико-химические константы и отдельные свойства некоторых его соединений. Рутений стал 57-м элементом, известным химикам.

Карл Карлович Клаус (1796—1864) — русский химик, профессор Казанского университета, открывший в 1844 г. последний из элементов платиновой группы — рутений. Клаус начал свою работу в Прибалтике, а открытие, принесшее ему всемирную известность, сделал, работая уже в Казани, при исследовании уральской самородной платины



Разработкой отдельных вопросов химии рутения в различные годы занимались многие известные химики: Берцелиус, Сент-Клер Девиль, Дебрэ, Реми, Вернер и др. Было установлено, что по некоторым химическим свойствам рутений близок к железу, а по другим — к родию и особенно к осмию, что он может проявлять несколько валентностей, что устойчивый окисел рутения имеет формулу RuO_2.

Рутений — редкий и очень рассеянный элемент. Известен единственный минерал, который он образует в естественных условиях. Это лаурит RuS_2 — очень твердое тяжелое вещество черного цвета, встречающееся в природе крайне редко. В некоторых других природных соединениях рутений — всего лишь изоморфная примесь, количество которой, как правило, не превышает десятых долей процента. Небольшие примеси соединений рутения были обнаружены в медно-никелевых рудах канадского месторождения Седбери, а потом и на других рудниках.

Академик А. Е. Ферсман нашел следы рутения в изверженных кислых породах и многих минералах. Однако вопрос о рассеянии рутения при разрушении горных пород и его дальнейшей судьбе до сих пор до конца не изучен. Его решение осложняется тем, что рутений, с одной стороны, дает труднорастворимые окислы, которые накапливаются в остатках горных пород, а с другой стороны, ми-

неральные и поверхностные воды растворяют часть рутения, он переходит в раствор и рассеивается. Сильные адсорбенты и биохимические агенты могут вновь концентрировать рутений из растворов. Так, повышенные концентрации рутения обнаружены в минерале пиролюзите MnO_2. Способностью накапливать этот элемент обладают также некоторые виды растений, в частности он концентрируется в корнях бобовых.

Одно из самых замечательных химических свойств рутения — его многочисленные валентные состояния. Легкость перехода рутения из одного валентного состояния в другое и обилие этих состояний приводят к чрезвычайной сложности и своеобразию химии рутения, которая до сих пор изобилует множеством белых пятен.

Посмотрите, как многочисленны соединения рутения, представленные ниже, сколько среди них сложных и еще мало изученных соединений (символом M обозначены одновалентные металлы).

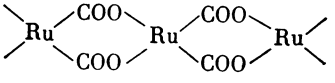
Валентное состояние рутения в соединениях	Примеры соединений
8	RuO_4; $RuO_4 \cdot PCl_3$
7	$M[RuO_4]$
6	$M_2[RuO_4]$;$M_2[RuF_8]$, RuF_6
5	$M[RuF_6]$; RuF_5
4	$RuCl_4$; RuO_2; $M_2[RuCl_6]$
3	$RuCl_3$; $M_3[RuCl_6]$
2	$M_2[RuCl_4]$; $M_4[Ru(CN)_6]$
1	$Ru(CO)_nBr$
0	$Ru(CO)_n$

Очень немногие ученые систематически занимались химией рутения. Некоторые из них опубликовали по одной-две работы и занялись другими элементами, а иные, не в силах справиться с лавиной постоянно возникающих новых и новых вопросов, оставляли свои работы по рутению даже не доведенными до конца. Именно по этой причине мы считаем себя обязанными упомянуть в этой статье имя очень рано умершего советского ученого Сергея Михайловича Старостина, который всю свою жизнь посвятил изучению химии рутения и его соединений. Это он установил, что огромные трудности, возникающие при отделении рутения от плутония и урана, связаны с образованием и свойствами нитрозокомплексов рутения.

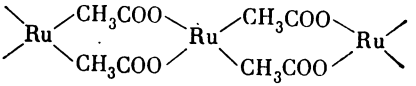
Но вернемся к многочисленным валентностям рутения. Ознакомившись с его соединениями, вы встретились с девятью валентностями — от нуля до восьми. Казалось бы, куда больше! Но это еще не все. Рутений способен и к образованию соединений с кратными связями, в создании которых участвует не одна, а несколько пар электронов. Помимо ковалентных связей, образующихся благодаря спариванию свободного электрона рутения с электроном любого другого атома, этот элемент может образовывать и более сложные — дативные и донорно-акцепторные связи. Например, установлено, что в соединении $K_4(Ru_2OCl_{10})\cdot H_2O$ связь $Ru{=}O{=}Ru$ (2×1,8 Å) кратная. Она более короткая и прочная, чем одинарная Ru—O.

В образовании нитрозосоединений рутения участвуют связи всех трех видов. Присутствие в этих соединениях нитрозогруппы приводит к образованию рутением очень устойчивой 18-электронной конфигурации инертного газа криптона, что объясняет необычайно высокую химическую и термическую стойкость нитрозокомплексов рутения — соединений, представляющих наибольший интерес для атомной техники. Валентность рутения в его нитрозокомплексах следует считать равной четырем; это наиболее устойчивая валентная форма рутения.

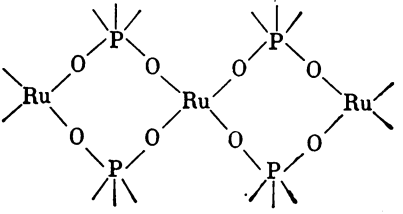
Помимо всего прочего, рутений может образовывать длинноцепочечные полимерные молекулы. Для него характерно образование цепей, аналогичных силиконовым: —Ru—O—Ru—O—Ru—O—. Кроме того, доказано существование полимерных соединений, построенных так:



так:



или так:



Некоторые ученые предполагают, что удастся выделить и неорганические полимеры на основе нитрозокомплексов рутения.

Несколько десятилетий назад комплексные соединения рутения сослужили теории химии важную службу, став прекрасной моделью, с помощью которой Вернер создал свою знаменитую координационную теорию. Возможно, полимерные соединения рутения послужат моделью и для создания теории неорганических полимеров.

Проблема № 3:
получение и использование рутения

Несмотря на малую распространенность в природе и ограниченные масштабы добычи рутения, этот элемент никак не назовешь безработным.

Рутений — самый неблагородный из платиновых металлов, однако ему присуще большинство их свойств. Более того, он обладает и рядом специфических свойств. С каждым годом все более расширяются области применения рутения. В связи с этим возникает проблема № 3, диаметрально противоположная проблеме № 1,— как увеличить производство рутения, найти новые, более эффективные способы его извлечения из полупродуктов медно-никелевого производства, где этот элемент присутствует совместно с другими благородными и неблагородными металлами. В данном случае на повестку дня вновь встает проблема № 2. Действительно, чтобы эффективно извлекать рутений, нужно хорошо знать химию его соединений, особенности поведения в растворах и различных процессах. Используя электрохимические методы, экстракцию и осаждение, научились выделять и отделять рутений от всех сопутствующих элементов.



В Казани до сих пор хранится склянка с одним из первых препаратов рутения, полученных Клаусом

Где же используется рутений и каковы перспективы его применения?

Рутений, так же как платина и палладий, обладает каталитическими свойствами, но часто отличается от них большей селективностью и избирательностью. В гетерогенном катализе используются металлический рутений и его сплавы. Наиболее эффективные катализаторы получаются при нанесении рутения на различные носители с сильно развитыми поверхностями. Во многих случаях его применяют вместе с платиной для того, чтобы увеличить ее каталитическую активность. Сплав родия, рутения и платины ускоряет окисление аммиака в производстве азотной кислоты. Рутений применяют для синтеза синильной кислоты из аммиака и метана, для получения предельных углеводородов из водорода и окиси углерода. За границей запатентован способ полимеризации этилена на рутениевом катализаторе.

Важное значение приобрели рутениевые катализаторы для реакции получения глицерина и других многоатомных спиртов из целлюлозы путем ее гидрирования. Известный советский ученый академик А. А. Баландин и его сотрудники с помощью рутения сумели превратить в ценные химические продукты древесные опилки, кукурузные кочерыжки, шелуху от семян подсолнуха и коробочки хлопчатника. В печати промелькнуло сообщение о том, что рутениевый катализатор был успешно применен при синтезе алмазов.

Металлорганические соединения рутения находят применение в гомогенном катализе для различных реакций гидрирования, причем по селективности и каталитической активности они не уступают признанным катализаторам на основе родия.

Главное достоинство рутения-катализатора в его высокой избирательной способности. Именно она позволяет химикам использовать рутений для синтеза самых разнообразных органических и неорганических продуктов. Рутений-катализатор начинает всерьез конкурировать с платиной, иридием и родием.

Несколько меньше возможности элемента № 44 в металлургии, но его применяют и в этой отрасли. Небольшие добавки рутения обычно увеличивают коррозионную стойкость, прочность и твердость сплава. Чаще всего его вводят в металлы, из которых изготовляют контакты для

электротехники и радиоаппаратуры. Сплав рутения с платиной нашел применение в топливных элементах некоторых американских искусственных спутников Земли. Сплавы рутения с лантаном, церием, скандием, иттрием обладают сверхпроводимостью. Термопары, изготовленные из сплава иридия с рутением, позволяют измерять самые высокие температуры.

Многого можно ожидать и от использования рутениевых покрытий, нанесенных в виде тонкого слоя (пленки) на различные материалы и изделия. Подобная пленка существенно изменяет свойства и качество изделий, повышает их химическую и механическую стойкость, делает их коррозионно-устойчивыми, резко улучшает электрические свойства и т. д. Тонкие покрытия из благородных металлов, и в том числе из рутения, в последние годы приобретают все большее значение в различных областях электроники, радио- и электротехники, химической промышленности, а также в ювелирном деле.

Интересное свойство металлического рутения — сорбировать и пропускать водород — с успехом может быть использовано для извлечения водорода из смеси газов и получения сверхчистого водорода.

Полезными свойствами обладают многие соединения рутения. Некоторые из них используют в качестве добавок в стекла и эмали как стойкие красители; хлориды рутения, например, увеличивают люминесценцию люминола, полиамины рутения обладают флюоресцирующими свойствами, соль $Na_2[RuNO(NO_2)_4OH]\cdot 2H_2O$ является пьезоэлектриком, RuO_4 — сильнейший окислитель. Многие соединения рутения обладают биологической активностью. В одних случаях они вызывают аллергические реакции и экземы, но описаны случаи, когда их используют для лечения кожных заболеваний и рака. Высказано предположение, что в живой природе соединения рутения служат катализаторами в процессах связывания молекулярного азота воздуха в аминокислоты.

И наконец, говоря о применении рутения, нельзя не упомянуть об использовании его радиоактивных изотопов в научных исследованиях, особенно при решении спорных вопросов химии самого рутения. Здесь элемент № 44 в конечном счете борется сам с собой и для себя. Ведь и путь к окончательному решению проблемы очистки ядерного горючего от радиорутения, и разработка способов эффек-

тивного извлечения рутения из руд проходят через углубленное познание свойств и особенностей этого сложного и необычного элемента.

«ВЕЧНОЕ» ПЕРО. Перья авторучек постоянно трутся о бумагу и оттого стачиваются. Чтобы сделать перо действительно «вечным», на кончике его делают напайку. В состав некоторых сплавов для напайки «вечных» перьев входит рутений. Кроме него, в этих сплавах содержатся вольфрам, кобальт, бор.

Рутений применяют также при изготовлении сплавов для опор компасных игл. Эти сплавы должны быть твердыми, прочными и упругими. Из природных минералов такими свойствами обладает очень редкий осмистый иридий. В искусственные же материалы для компасных игл вместе с осмием и иридием, а иногда и другими металлами, входит элемент № 44 — рутений.

ЕСТЬ КОНТАКТ! В электротехнике для контактов издавна используется медь. Она — идеальный материал при передаче сильных токов. Что из того, что через определенное время контакты покрываются окисью меди? Их можно протереть шкуркой и они вновь заблестят, как новенькие. Иное дело в слаботочной технике. Здесь любая окисная пленка на контакте может нарушить работу всей системы. Поэтому контакты для слабых токов делают из палладия или серебряно-палладиевого сплава. Но эти материалы не обладают достаточной механической прочностью. Добавка к сплавам небольших количеств рутения (1—5%) придает контактам твердость и прочность. То же относится и к скользящим контактам, которые должны хорошо противостоять истиранию.

РУТЕНИЕВАЯ КРАСНАЯ. Так называется неорганический краситель, представляющий собой комплексный аммиачный хлорид рутения. Предложено несколько формул этого вещества, но ни одна из них не отражает его состава в точности. Для окраски тканей этот краситель не используют — он слишком дорог. Рутениевую красную применяют при исследованиях в анатомии и гистологии (науке о живых тканях). Раствор этого красителя при разбавлении 1 : 5000 окрашивает в розовые и красные тона пектиновые вещества и некоторые ткани. Благодаря этому исследователь получает возможность отличить эти вещества от других и лучше проанализировать рассматриваемый под микроскопом срез.

РОДИЙ



Несколько лет назад на одном из заводов существовала единственная в своем роде ступка, весившая (вместе с пестиком) около 30 кг.

Внешне ступка как ступка, но стоимость ее сравнима, пожалуй, со стоимостью целой фабрики, и чтобы эту ступку изготовить, нужно было переработать десятки тысяч тонн руды.

Эта удивительная ступка была изготовлена из очень редкого и драгоценного металла родия и служила для измельчения того же самого родия, который на этом заводе получали.

Производство и потребление родия невелики; велики, однако, ценность и значение этого элемента.

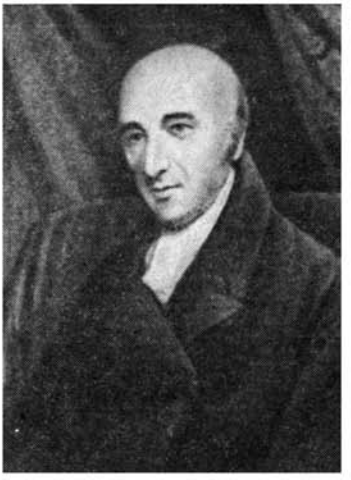
Прошлое родия

Элемент № 45 открыт в Англии в 1803 г. замечательным ученым своего времени Уильямом Гайдом Волластоном. Изучая самородную южноамериканскую платину, Волластон обратил внимание на ярко окрашенный в розовато-красный цвет фильтрат, полученный им из раствора самородной платины в царской водке. Такую окраску раствор приобрел после осаждения платины и палладия.

Из этого раствора Волластон выделил темно-красный порошок, прокалил его в атмосфере водорода и получил тяжелый белый металл. По окраске раствора и нарекли новый элемент: ροδοεις — значит «розовый».

Содержание родия в самородной платине составляло доли процента, поэтому долгое время родий был практически недоступен.

В 1819—1824 гг. на Урале были открыты богатейшие россыпи самородной или, как ее еще называют, «сырой» платины. Анализ этой платины, произведенный обербергмейстером Архиповым и обер-бергпробирером Яковлевым, указал на присутствие в ней родия. Уже в 1828 г. на Урале добыли неслыханное по тем временам количест-



Уильям Гайд Волластон (1766—1828) — английский ученый и изобретатель; им открыты два новых элемента — палладий и родий. Об истории этих открытий подробно рассказано в главе «Палладий»

во самородной платины — более полутора тонн. Для переработки ее перевозили в Петербург, где из нее извлекали относительно чистую платину.

Родий же и другие драгоценные металлы платиновой группы в то время шли в отходы.

В начале 40-х годов, заинтересовавшись уральской платиной, профессор Казанского университета К. К. Клаус обнаружил в отходах «не малое количество иридия, родия, осмия, несколько палладия», а вслед за тем открыл новый платиновый металл рутений.

Как свидетельствуют документы, к 1843 г. на Монетном дворе в Петербурге скопилось около полутора тонн отходов платинового производства. Но использовать их не умели и потому продали за границу практически за бесценок. А после прекращения переработки сырой платины в России (это случилось в 1867 г.) всю добываемую на Урале самородную платину даже без пошлины стали вывозить за границу.

Цена металла определялась лишь содержанием платины, а металлы, еще более редкие и ценные — родий, иридий и осмий,— при этом не учитывались и фактически вывозились бесплатно.

Вплоть до Октябрьской революции Россия, где добывали почти всю платину мира (90—95% мировой добычи), не очищала самородный металл и вынуждена была за ог-

ромные суммы приобретать в Европе родий и другие платиноиды, извлеченные из русской уральской платины. В старой России не было специалистов-аффинеров, свойства родия и его «собратьев» были плохо изучены, а заграничные фирмы держали в секрете способы извлечения и очистки металлов платиновой группы.

После Октябрьской революции Советское правительство сразу же приняло решительные меры для создания отечественной промышленности благородных металлов, «нашего исконного естественного богатства», как писал о них профессор Л. А. Чугаев.

Прежде всего необходимо было разработать научные основы производства платиновых металлов, а значит, хорошо изучить их физико-химические свойства. Вот почему уже в мае 1918 г. был создан и начал работать Институт по изучению платины и других благородных металлов, вошедший в 1934 г. в Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

В первые же годы в институте были выполнены важные исследования по химии, аффинажу и анализу родия. А в 1925 г. из уральской платины был получен первый отечественный родий.

Заслуга в этом принадлежит прежде всего выдающемуся ученому-химику Л. А. Чугаеву и его ученикам, впоследствии известным ученым И. И. Черняеву, В. В. Лебединскому, Н. К. Пшеницыну.

Розовый осадок и желтая соль

Извлечение родия и очистка его от неблагородных и благородных примесей связана с исключительно сложными, длительными и трудоемкими операциями. Это неизбежно: родий относится к числу наиболее редких элементов. К тому же он рассеян, собственных минералов не имеет. Находят его вместе с самородной платиной и осмистым иридием.

Однако содержание в них родия невелико: обычно оно составляет доли процента в самородной платине и несколько процентов в осмистом иридии. Известна, правда, редчайшая разновидность осмистого иридия — родистый невьянскит. В нем до 11,3% родия. Это самый богатый родием минерал.

Технология выделения родия зависит прежде всего от вида и состава перерабатываемого сырья. Расскажем для примера, как извлекают родий из самородной платины.

С приисков сырая платина поступает на аффинажный завод, где отделяют благородные металлы от неблагородных примесей и разделяют сами драгоценные металлы. Делается это так.

Сырую платину загружают в фарфоровые котлы и обрабатывают царской водкой. Процесс идет при нагревании в течение суток. Родий, а вместе с ним почти вся платина, палладий, неблагородные металлы (железо, медь и другие), частично рутений и иридий переходят в раствор, а в осадке остаются осмистый иридий, кварц, хромистый железняк и другие минеральные примеси.

Поскольку наш рассказ о родии, осадок оставим в покое, а проследим за раствором. Сначала на него действуют хлористым аммонием, чтобы осадить и отделить платину. Оставшийся раствор упаривают: образуется осадок, который состоит из нескольких солей. В нем до 6% родия; присутствуют также палладий, рутений, иридий, платина (всю ее с помощью NH_4Cl отделить не удается) и неблагородные металлы. Этот осадок растворяют в воде и еще раз тем же способом отделяют платину. А раствор, в котором остались родий, рутений и палладий, по мере накопления направляют на очистку и разделение.

Родий извлекают разными способами. Например, по способу, предложенному советским ученым В. В. Лебединским в 1932 г., вначале нитритом натрия $NaNO_2$ осаждают и отделяют от раствора осадок гидроокисей неблагородных металлов; родий при этом остается в растворе в форме $Na_3[Rh(NO_2)_6]$. После этого с помощью NH_4Cl из раствора на холоду выделяют родий; он уходит в виде малорастворимого комплекса $(NH_4)_2Na[Rh(NO_2)_6]$. Однако при этом вместе с родием в осадок переходит и иридий; другие же платиновые металлы — рутений, палладий и остатки платины — остаются в растворе. Итак, родий в осадке, и нас теперь интересует уже только этот осадок. Что с ним происходит дальше?

Осадок растворяют в разбавленном едком натре и из этого раствора действием аммиака и NH_4Cl снова осаждают родий — теперь уже в форме другого комплексного

соединения $[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3]$. Осадок отделяют и тщательно промывают раствором хлористого аммония.

На этом очистка родия еще не закончена. Осадок снова загружают в котел с соляной кислотой и нагревают несколько часов.

Происходит реакция

$$2[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3] + 6HCl \rightarrow 2[Rh(NH_3)_3Cl_3] + 3NO_2 + 3NO + 3H_2O$$

с образованием нового комплексного соединения родия ярко-желтого цвета. Это триаминтрихлорид родия. Его тщательно промывают водой и только после этого приступают к выделению металлического родия.

Соль загружают в печь и прокаливают несколько часов при 800—900° С. Комплексное соединение разлагается и образуется порошкообразный продукт смеси родия с его окислами. После охлаждения порошок еще раз тщательно промывают разбавленной царской водкой для удаления оставшегося незначительного количества неблагородных примесей, а затем снова загружают в печь и восстанавливают до металла, прокаливая в атмосфере водорода. Вот каким долгим и сложным путем получается чистый родий.

Следует иметь в виду, что в нашем рассказе путь этот еще упрощен и укорочен: опущены второстепенные, не несущие самостоятельной «химической нагрузки» стадии. Но в действительности на всех стадиях родиевого производства нет «мелочей». Температурные режимы, концентрация реагентов, продолжительность операций, материалы аппаратуры — все важно. Управление всеми процессами требует больших знаний и громадного опыта.

Сейчас родий вместе с другими платиновыми металлами добывают также из сульфидных медно-никелевых руд. Содержание элемента № 45 в этих рудах исчисляется миллиграммами на тонну руды. Поэтому собственно аффинажу родия предшествуют сложные технологические операции отделения основных количеств цветных металлов и получения концентрата благородных металлов. А дальше — примерно так, как рассказано выше.

Родий глазами химика

По внешнему виду компактный родий — красивый серебристый металл с голубоватым оттенком. Плавится он при температуре около 1960° С и обладает незначительной летучестью вплоть до температуры 2500° С. В отличие от золота и платины родий плохо поддается механической обработке. Поэтому прокатать или протянуть его в проволоку можно лишь при 800—900° С.

Элемент № 45 легко образует сплавы с платиной, палладием, медью и другими металлами.

Родий относят к благородным металлам не только за эффектную внешность: как и положено металлу-«аристократу», он обладает очень высокой химической стойкостью. На компактный родий не действуют ни кислоты, ни щелочи. Лишь мелко раздробленный родий медленно растворяется в горячей царской водке или концентрированной серной кислоте. Родий весьма устойчив и к действию галогенов: с хлором, бромом и даже фтором он реагирует лишь после продолжительного нагревания. При этом в зависимости от температуры проведения реакций получаются галогениды различного состава. В частности, с хлором образуются хлориды одно-, двух- и трехвалентного родия RhCl, $RhCl_2$, $RhCl_3$. При высоких температурах родий медленно реагирует с серой, превращаясь в сульфиды RhS, RhS_2, Rh_2S_5.

Одна из важных особенностей родия — характер его взаимодействия с кислородом при высокой температуре. При нагревании родия в кислороде образуется окисел Rh_2O_3. Но процесс идет очень медленно. Чтобы окислить на воздухе десятые доли грамма мелкодисперсного родия, его нужно много часов непрерывно продержать в печи при температуре порядка 1000° С.

Поскольку родий находится в VIII группе периодической системы, он должен быть типичным металлом-комплексообразователем. И действительно, химия родия — это химия его комплексных соединений.

Исходными соединениями для синтеза многих сотен комплексных соединений родия обычно служат его хлорокомплексы. Для их получения металлический родий предварительно спекают с перекисью бария или с перекисью натрия при 700—1000° С, а затем полученные продукты обрабатывают соляной кислотой. При этом элемент № 45

переходит в раствор в виде легко гидролизующихся комплексных ионов $[RhCl_6]^{3-}$. Комплексные хлориды родия получаются также при хлорировании смеси металлического родия с поваренной солью при высокой температуре с последующим растворением полученного вещества в соляной кислоте. То же происходит и при электролитическом растворении металла в HCl.

В комплексных соединениях родий обычно трехвалентен, и молекулы их имеют октаэдрическое строение. Атом родия располагается в центре, а связанные с ним химической связью лиганды располагаются по углам октаэдра. Лигандами могут быть различные кислотные остатки и нейтральные молекулы (Cl^-, Br^-, NO_2^-, CN^-, NH_3, H_2O, пиридин, амины и многие другие органические вещества). Физико-химические свойства этих соединений в значительной мере определяются природой и числом лигандов, их взаимным расположением в пространстве.

Некоторые комплексные соединения, как мы видели, находят применение в процессах извлечения и очистки самого родия.

В чем драгоценность родия?

Высокая устойчивость родия к действию агрессивных сред и повышенных температур позволяет применять его в самых различных отраслях промышленности.

Родий — один из самых дорогих металлов, тем не менее спрос на него опережает производство. Естественно, что в такой ситуации родий поступает лишь туда, где его нельзя заменить никакими другими металлами.

Важнейший потребитель родия — химическая промышленность. Из сплава платины с родием изготавливают катализаторные сетки, на которых при температуре 800—900° С происходит окисление аммиака в окислы азота — главная стадия процесса получения азотной кислоты. Присадка 5—10% родия намного повышает прочность сетки, и потери платины в процессе производства уменьшаются в полтора — два раза. Более того, эта присадка увеличивает каталитическую активность. Производство азотной кислоты на платинородиевых сетках сейчас исчисляется десятками миллионов тонн в год и требует ежегодно нескольких сот килограммов родия.

Другой крупный потребитель родия — стекольная промышленность. Из сплава родия с платиной (обычно 7% Rh) делают сосуды для плавления стекломассы и получения тончайших стеклянных и кварцевых нитей. И в этом случае родий резко повышает химическую и механическую стойкость платины и вдобавок значительно повышает температуру ее плавления. Здесь родий также практически незаменим.

Сплавы платины с 1—3% родия идут на изготовление лабораторной химической посуды, от которой требуются высокая химическая и термическая стойкость и способность не менять свой вес даже при длительном прокаливании. Такой посудой пользуются при самых ответственных и точных аналитических исследованиях.

Стабильность термоэлектрических свойств и большая тугоплавкость давно сделали родий исключительно важным материалом для термопар в технике измерения высоких температур. Например, термопара из платинородиевой проволоки (1—40% Rh) позволяет измерять температуру до 1800° С.

Поверхность родия обладает высокой отражательной способностью (80%) для видимой части спектра. Отражательная способность родия меньше, чем у серебра (95%), но зато его стойкость к действию корродирующих газов и высоких температур намного больше. Родированные поверхности не тускнеют даже в атмосфере вольтовой дуги. Поэтому родием покрывают рефлекторы прожекторов и технические зеркала прецизионных измерительных инструментов самого различного назначения. Особый блеск и красоту родиевые покрытия придают ювелирным изделиям.

Однако большая техническая ценность родия, трудность его получения и скудость его запасов в природе ограничивают использование этого металла для изготовления предметов роскоши.

Заканчивая рассказ о родии, хотим подчеркнуть, что свойства этого элемента — очень редкого и очень ценного — изучены далеко не полностью. Познание этих свойств продолжается и, надо думать, дальнейшие исследования родия дадут науке много интересного, а промышленности — полезного.

ВОЗМОЖНОСТИ И ПОТРЕБНОСТИ. Месторождения родия в нашей стране находятся на Урале и в Заполярье, а за рубежом наиболее крупные — в Южно-Африканской республике, Канаде и Колумбии. За последние 20 лет потребность в родии выросла в 10—13 раз и продолжает расти ежегодно примерно на 20%.

ЗАПАСЫ И ЦЕНЫ. Мировые запасы родия (без СССР) оцениваются всего лишь в несколько тонн, а ежегодная добыча исчисляется сотнями килограммов. Стоит родий в несколько раз дороже золота.

ВЗРЫВЧАТЫЙ РОДИЙ. Компактный родий исключительно устойчив к любым химическим воздействиям. Однако если взять сплав родия с цинком или кадмием и растворить его в соляной кислоте, а затем отфильтровать, то получится осадок мелкодисперсного родия, способный взрываться на воздухе.

ПАЛЛАДИЙ

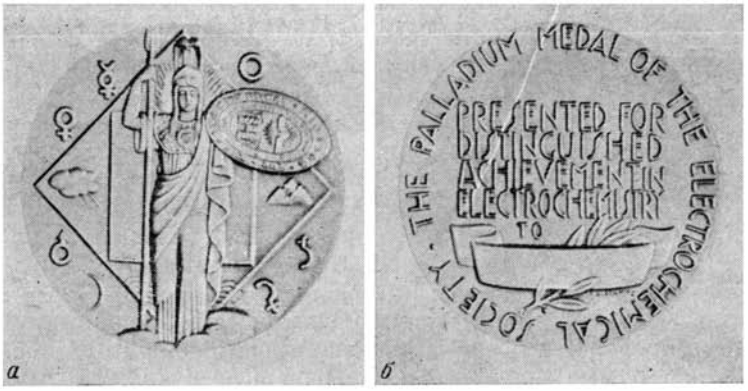


Известный в Лондоне торговец минералами мистер Форстер не высказал особого удивления, когда в один из слякотных осенних дней 1803 г. получил письмо от лица, пожелавшего остаться неизвестным. На дорогой бумаге, прекрасным почерком была изложена просьба: попытаться продать небольшое количество нового металла палладия, ни внешним видом, ни свойствами не уступающего драгоценной платине. К письму был приложен небольшой и не очень тяжелый слиток.

Форстер согласился — металл был действительно красив. К тому же ничто так не притягивает людей, как случаи необычные и таинственные. А торговец может из них извлечь и выгоду, если знает толк в рекламе. Вскоре сообщение о палладиевом слитке, продающемся в магазине Форстера, стала достоянием гласности, и вокруг нового металла разгорелись страсти.

Поскольку способ оповещения об открытии нового металла (через торговца!) был явно необычным, многие ученые Англии заподозрили подвох. Споры вокруг палладия принимали все более резкий характер как в научной среде, так и среди предпринимателей.

В то время среди английских химиков-аналитиков, в большинстве своем традиционно чопорных или флегматичных, выделялся Ричард Ченевикс. Ирландец по происхождению, человек вспыльчивый и неуживчивый, он особо жаждал разоблачить «мошенническую проделку» и, пренебрегая высокой ценой, купил слиток палладия и стал его анализировать. Предвзятость взяла свое: очень скоро Ченевикс пришел к убеждению, что названный палладием металл «не новый элемент, как постыдно заявлялось», а всего-навсего сплав платины и ртути. Свое мнение Ченевикс сразу же высказал — сначала в докладе, прочитанном перед членами Лондонского Королевского общества, а затем и в печати. Однако другие химики при всем своем старании никак не могли найти в палладии ни ртути, ни платины... Секретарем Королевского общества (основанного еще в 1660 г. и выполняющего роль английской



а *б*

В некоторых странах учреждены медали из палладия — награды за выдающиеся открытия в той или иной области науки. Первой из них была медаль им. Волластона, присуждаемая Лондонским геологическим обществом. Здесь воспроизведена другая палладиевая медаль — почетная медаль Американского электрохимического общества, присуждаемая за выдающиеся работы в области электрохимии и защиты металлов. Этой медалью в 1957 г. награжден советский ученый академик А. Н. Фрумкин

Академии наук) в то время был Уильям Гайд Волластон. Страстный противник рутины и шаблона в науке, он время от времени вмешивался в затянувшийся спор и умело обострял его. Страсти вокруг палладия то накалялись, то ослабевали, а когда, наконец, новый элемент (или псевдоэлемент) всем уже начал надоедать, в известнейшем научном журнале Англии «Nicholson's Journal» появилось анонимное объявление. Заявитель через редактора предлагал награду в 20 фунтов стерлингов тому, кто в течение года приготовит искусственный палладий. Интерес к новому металлу вновь подскочил. Но все попытки искусственно приготовить палладий неизменно заканчивались неудачей.

Только в 1804 г. Волластон доложил Королевскому обществу о том, что это им в сырой платине обнаружены палладий и еще один новый благородный металл — родий. А в феврале 1805 г. в открытом письме, опубликованном в «Nicholson's Journal», Волластон признался, что и скандальная шумиха вокруг палладия тоже дело его рук. Это он пустил в продажу новый металл, а затем и учредил пре-

мию за его искусственное приготовление. А неопровержимыми доказательствами того, что палладий и родий действительно новые платиноподобные металлы, он к тому времени уже располагал.

О первооткрывателе палладия

Жизнь Уильяма Гайда Волластона пришлась как раз на годы, в которые Англия стала страной классического капитализма. Промышленная революция, начавшаяся здесь с 60-х годов XVIII в., породила бурный рост производства. Захват колоний приобрел невиданные прежде масштабы. Неслыханно богатела буржуазия, а те, кто создавал величие Англии,— трудовой люд,— жили в ужасающих условиях. Лондонский врач Волластон практиковал в рабочих районах. Он не мог пожаловаться на отсутствие пациентов (которым, правда, нечем было платить за визиты) — их число стремительно росло. Но и искусство врача, и лекарства, которыми он щедро наделял своих больных, часто оставались бессильными против голода, хронических и профессиональных заболеваний.

Разочаровавшись в медицинской практике, Волластон навсегда оставил медицину и с 1800 г. целиком посвятил себя изучению платины. На жизнь, на приобретение материалов и оборудования для лаборатории нужны были деньги. Человек высокоодаренный и предприимчивый, Волластон разработал способ изготовления платиновой посуды и аппаратуры: реторт для сгущения серной кислоты, сосудов для разделения серебра и золота, эталонов мер и т. д. Более того, он, говоря нынешним языком, быстро внедрил этот способ в практику. А как раз в эти годы платиновая посуда стала для химических лабораторий необходимостью. Об этом, правда, несколько позже, хорошо скажет в своих «химических письмах» выдающийся немецкий химик Юстус Либих: «Без платины было бы невозможно во многих случаях сделать анализ минералов... Состав большинства минералов был бы неизвестным». И дело не только в минералах: первая четверть XIX в.— время больших перемен в химии.

Освободившись от оков теории флогистона, химия двигалась вперед семимильными шагами. Не случайно на рубеже XVIII и XIX вв. (±10 лет) открыто около 20 новых химических элементов.

Дело Волластона процветало; изделия, вышедшие из его мастерской, пользовались большим спросом во многих странах, были вне конкуренции и приносили Волластону-предпринимателю немалые доходы. Однако успехи в коммерции не вскружили ему голову. В числе немногих ученых того времени Волластон понимал и последовательно проводил в жизнь идею взаимоплодотворной связи науки и практики.

Работая над дальнейшим совершенствованием методики аффинажа и обработки платины, он пришел к мысли о возможности существования платиноподобных металлов. Продажная платина, с которой работал Волластон, была загрязнена золотом и ртутью. Стремясь получить более чистый металл, Волластон избавлялся от этих, да и от других примесей. Сырую платину он растворял в царской водке, после осаждал из раствора только платину — особо чистым нашатырем NH_4Cl. Тогда он и заметил, что раствор, оставшийся после осаждения платины, был розовым. Известными примесями (ртуть, золото) эту окраску нельзя было объяснить.

Волластон подействовал на окрашенный раствор цинком: выпал черный осадок. Высушив его, Волластон попытался растворить его в царской водке. Часть порошка растворилась, а часть осталась нерастворенной. О дальнейших своих исследованиях Волластон писал: «После разбавления этого раствора водой, чтобы избежать осаждения незначительных количеств платины, оставшейся в растворе, я добавил в него цианид калия — образовался обильный осадок оранжевого цвета, который при нагревании приобрел серый цвет... Затем этот осадок сплавился в капельку по удельному весу меньше ртути... Часть этого металла растворялась в азотной кислоте и имела все свойства пущенного в продажу палладия». Из другой — нерастворимой части был выделен еще один платиноид — родий.

Почему первый из открытых спутников платины Волластон назвал палладием, а второй — родием? Rhodium — от греческого ροδοεις — «розовый»; соли родия придают раствору розовый цвет. Второе название с химией не связано. Оно свидетельствует об интересе Волластона к другим наукам, в частности к астрономии. Незадолго до открытия палладия и родия (в 1802 г.) немецкий астроном Ольберс обнаружил в солнечной системе новый астероид и в честь древнегреческой богини мудрости Афины Палла-

ды так и назвал его Палладой. А Волластон один из «своих» элементов назвал в честь этого астероида, точнее, в честь этого астрономического открытия.

Об источниках палладия — реальных, перспективных и бесперспективных

Волластону пришлось извлекать палладий из сырой платины, попутно добытой при промывке золотоносных песков в далекой Колумбии. В то время зерна самородной платины были единственным известным людям минералом, содержавшим палладий. Сейчас известно около 30 минералов, в которых есть этот элемент.

Как и все металлы платиновой группы, палладий довольно мало распространен. Хотя с чем сравнивать! Подсчитано, что в земной коре его $1 \cdot 10^{-6}\%$, т. е. примерно вдвое больше, чем золота. Наиболее известные россыпные месторождения платиновых металлов, а следовательно и палладия, находятся в нашей стране (Урал), в Колумбии, на Аляске и в Австралии. Небольшие примеси палладия часто находят в золотоносных песках.

Но главным поставщиком этого металла стали месторождения сульфидных руд никеля и меди. И, естественно, перерабатывая такие руды, в качестве побочного продукта извлекают драгоценный палладий. Обширные залежи таких руд найдены в Трансваале (Африка) и Канаде.

Разведанные в последние десятилетия месторождения медно-никелевых руд Заполярья (Норильск, Талнах) открыли возможности для дальнейшего увеличения добычи платиновых металлов и в первую очередь палладия. Ведь содержание его в таких рудах втрое больше, чем самой платины, не говоря уже об остальных ее спутниках.

Методы получения чистого палладия из природного сырья, основанные на разделении химических соединений платиновых металлов, очень сложны и длительны. Иностранные фирмы, занимающиеся аффинажем, не очень-то расположены делиться своими производственными секретами. Мы, естественно, тоже. А описывать технологию тридцатилетней давности вряд ли имеет смысл. Поэтому оставим в стороне технологию — поговорим подробнее о минералах.

Из шести платиновых металлов, кроме самой платины, только палладий встречается в самородном состоянии. По

внешнему виду его довольно трудно отличить от самородной платины, но он значительно легче и мягче ее. Химический анализ показывает, что самородный палладий обычно содержит примеси: прежде всего саму платину, а иногда также иридий, серебро и золото. Но самородный палладий крайне редок.

Минералы, содержащие элемент № 46, представляют собой его соединения со свинцом, оловом (интерметаллические соединения), мышьяком, серой, висмутом, теллуром. Примерно треть этих минералов еще недостаточно изучена и даже не имеет названий. Это объясняется тем, что минералы всех платиновых металлов образуют в рудах микровключения и труднодоступны для исследования. Расшифровать состав некоторых из таких микровключений помог великолепный прибор — рентгеновский микроанализатор. С его помощью можно определять химический состав образцов весом всего в 10^{-14} г!

Один из интересных минералов элемента № 46 — аллопалладий, природа которого еще изучается. Этот серебряно-белый с металлическим блеском минерал очень редок. Спектральным анализом установлено, что в нем есть ртуть, платина, рутений, медь. Но окончательно расшифровать состав этого минерала пока не удалось.

В рудах Норильска обнаружена палладистая платина. В ее составе, выявленном с помощью микроанализатора, 40% палладия.

Еще в 1925 г. в алмазных россыпях Британской Гвинеи был найден минерал потарит. Его состав PdHg установили обычным химическим анализом: 34,8% Pd и 65,2% Hg. Однако возможно существование и других соединений палладия с ртутью, например Pd_2Hg_3.

В Бразилии, в штате Минас Жераис, найдена очень редкая и до сих пор недостаточно изученная разновидность самородного золота — палладистое золото (или порпецит). Палладия в нем всего 8—11%. По внешнему виду этот минерал трудно отличить от чистого золота.

Таковы некоторые минералы палладия. Между прочим, палладий нашли и в метеоритах: 1,2—7,7 г/т вещества железных метеоритов и до 3,5 г/т — в каменных. А на Солнце его открыли одновременно с гелием еще в 1868 г.

О легчайшем из платиноидов и о «черни», ускоряющей прогресс

Серебристо-белый палладий внешне больше похож на серебро, чем на платину. Собственно, выглядят все эти три металла примерно одинаково, а вот по плотности (12,02 г/см^3) палладий ближе к серебру (10,49), чем к платине (21,40). Палладий самый легкий из платиновых элементов. И самый легкоплавкий — температура плавления 1552° С. Закипает жидкий палладий лишь при 3980° С. Перед плавлением он размягчается. Разогретый палладий хорошо куется и сваривается. Да и при комнатной температуре он мягок и легко обрабатывается.

Палладий по-своему красив, полируется отлично, не тускнеет и не подвержен коррозии. В палладиевой оправе эффектно выделяются драгоценные камни. За рубежом пользуются популярностью часы в корпусах из белого золота. Здесь «белое золото» нужно понимать в прямом смысле слова: это золото, обесцвеченное добавкой палладия. Палладий способен «обелить» почти шестикратное количество золота.

Для техники важно непостоянство основных механических характеристик палладия. Например, твердость его резко — в 2—2,5 раза — повышается после холодной обработки. Сильно влияют на его свойства и добавки родственных металлов. Обычно предел его прочности на растяжение равен 18,5 кг/мм^2. Но если к палладию добавить 4% рутения и 1% родия, то предел прочности удвоится. Кстати, такой сплав применяют в ювелирном деле.

Изделия из палладия чаще всего вырабатывают штамповкой и холодной прокаткой. Из этого металла сравнительно легко получаются цельнотянутые трубы нужной длины и диаметра.

Не менее привлекательны и химические свойства элемента № 46. Прежде всего это единственный металл с предельно заполненной наружной электронной оболочкой: на внешней орбите атома палладия 18 электронов. При таком строении атом просто не может не обладать высочайшей химической стойкостью. Не случайно на палладий при нормальной температуре не действует даже всесокрушающий фтор.

Но, как и у прочих благородных металлов, «благородство» палладия имеет предел: при температуре 500° С и

выше он может взаимодействовать не только с фтором, но и с другими сильными окислителями. В соединениях палладий бывает двух-, трех- и четырехвалентным, двухвалентным чаще всего. А еще, как и все платиновые металлы, он образует множество комплексных соединений. Комплексы двухвалентного палладия с аминами, оксимами, тиомочевиной и многими другими органическими соединениями имеют плоское квадратное строение и этим отличаются от комплексных соединений других платиновых металлов. Те почти всегда образуют объемные октаэдрические комплексы.

Сейчас известны многие тысячи комплексных соединений палладия. Некоторые из них приносят практическую пользу — хотя бы в производстве самого палладия.

Говоря о химии палладия, нельзя не упомянуть еще об одном. Как и все платиновые металлы, он — отличный катализатор. В присутствии палладия начинаются и идут при низких температурах многие практически важные реакции. Процессы гидрирования многих органических продуктов палладий ускоряет даже лучше, чем такой испытанный катализатор, как никель. Элемент № 46 применяют в производстве ацетилена, многих фармацевтических препаратов и других продуктов органического синтеза.

В аппаратах химической промышленности палладий применяют обычно в виде «черни» (в тонкодисперсном состоянии палладий, как и все платиновые металлы, приобретает черный цвет) или в виде окисла PdO (в аппаратах гидрирования). Катализатор с палладиевой чернью готовят так: пористый материал (древесный уголь, пемзу, мел) пропитывают щелочным раствором хлористого палладия. Затем при нагревании в токе водорода хлорид восстанавливается до металла, и чистый палладий оседает на носителе в виде тонкодисперсной черни.

Почему палладий особенно хорошо ускоряет реакции гидрирования? Предполагают, что каталитические свойства этого элемента связаны с его удивительной способностью поглощать водород. Возможно, что часть водородных атомов оказывается связанной с палладием, и он служит как бы передатчиком водорода от одной молекулы к другой.

При комнатной температуре один объем палладия вбирает в себя до 950 объемов водорода. При этом он, естественно, вспучивается, растрескивается. Палладий «нацелен»

именно на водород, другие же газы, кислород например, он поглощает хуже, чем платина. Повышенное газопоглощение характерно для всего класса платиновых металлов.

И еще об одном очень ценном свойстве

Это «свойство» — относительная дешевизна палладия. В 60-х годах нашего века он стоил примерно впятеро дешевле платины (517 и 2665 долларов за килограмм). Это свойство делает палладий, пожалуй, самым перспективным из всех платиновых металлов. Уже сейчас добавкой палладия удешевляют некоторые сплавы, например один из сплавов для изготовления зубных протезов (еще он содержит медь, серебро, золото и платину). А то, что палладий стал самым доступным из платиновых металлов, открывает ему все более широкую дорогу в технику.

Давно прошло время, когда палладий извлекали в мизерных количествах только из сырой платины. Сейчас его получают десятками тонн в год, он все шире заменяет платину повсюду, где это можно. Главные потребители этого металла в наши дни — электротехника и химия.

ИМЕНИ ВОЛЛАСТОНА. Среди знаков отличия, которыми отмечены труды выдающихся ученых мира, есть медаль имени Волластона, изготовленная из чистого палладия. Учрежденная почти 150 лет назад Лондонским геологическим обществом, сначала она чеканилась из золота; затем в 1846 г. известный металлург Джонсон извлек из бразильского палладистого золота чистый палладий, предназначавшийся исключительно для изготовления этой медали.

В числе удостоенных медали имени Волластона Чарльз Дарвин. В 1943 г. медаль была присуждена академику Александру Евгеньевичу Ферсману за его выдающиеся минералогические и геохимические исследования. Сейчас эта медаль хранится в Государственном Историческом музее.

ПАЛЛАДИЙ — ОЧИСТИТЕЛЬ ВОДОРОДА. Астрофизики подсчитали, что водорода в нашей Галактике больше, чем остальных элементов, вместе взятых. А на Земле водорода менее 1%. Трудно перечислить все области применения этого элемента; достаточно вспомнить, что водород — важное ракетное топливо. Но весь земной водород связан; легчайший из газов приходится получать на заводах: либо из метана с помощью конверсии, либо из воды электролизом. И в том и в другом случае абсолютно чистый во-

дород получить не удается. Для очистки водорода палладий (или его сплав с серебром) пока незаменим. Устройство аппарата не так уж сложно. Используется уникальная способность водорода с огромной скоростью диффундировать через тонкую (до 0,1 мм) пластинку из палладия. Под небольшим давлением газ пропускают через закрытые с одной стороны палладиевые трубки, нагретые до 600° С. Водород быстро проходит через палладий, а примеси (пары воды, углеводороды, O_2, N_2) задерживаются в трубках.

ИЗ «ГОРНОГО ЖУРНАЛА» 1827 ГОДА. «В 1822 году Г. Бреан имел поручение от испанского правительства очистить и обратить в слитки всю платину, собранную в Америке в течение многих лет. При сем случае, сбрабатывая более 61 пуда сырой платины, отделил он два с четвертью фунта палладия, металла, открытого Волластоном и по чрезвычайной редкости своей ценимого в пять с половиной раз дороже золота».

ПЕРВЫЙ СОВЕТСКИЙ ПАЛЛАДИЙ. В 1922 г. Государственный аффинажный завод выпустил первую партию русского аффинированного палладия. Этим было положено начало промышленному получению палладия в нашей стране.

БЕЗОТКАЗНЫЙ СИГНАЛИЗАТОР. Окись углерода CO недаром называют угарным газом. Этот яд вдвойне опасен оттого, что не имеет ни цвета, ни вкуса, ни запаха. Определить наличие CO в воздухе можно с помощью бумажки, смоченной раствором хлористого палладия. Это безотказный сигнализатор: едва содержание CO в воздухе превысит допустимое (0,02 мг/л), бумажка чернеет — $PdCl_2$ восстанавливается в палладиевую чернь.

ДЕЙСТВИТЕЛЬНО ТИТАН! Титан почти всеми своими качествами отвечает данному ему имени. Он прочен, теплостоек, обладает высокой коррозионной стойкостью. На него не действуют ни азотная кислота, ни царская водка, ни другие окислители. Однако он корродирует под действием соляной и серной кислот. Но совсем небольшая добавка палладия (до 0,1%) делает титан металлом, стойким против H_2SO_4 и HCl. Добавки (до 1%) палладия повышают также химическую стойкость некоторых сортов нержавеющей и высокохромистой стали.

«ОБЩИЙ» РЕАКТИВ. В природе металлы VIII группы периодической системы часто встречаются все вместе. А как быть, если нужно в лабораторных условиях выделить из раствора только палладий (будем считать, что перевести в раствор любой минерал мы в состоянии)? Диметилглиоксим — известный реактив Чугаева на никель — отделяет палладий от всех платиноидов, а

также от железа, меди и даже самого никеля. Из всех переходных элементов только никель и палладий образуют с диметилглиоксимом нерастворимые внутрикомплексные соединения, но никель осаждается в щелочной среде, а палладий — в кислой. Палладиевый комплекс желтого цвета, его кристаллы игольчатые.

ИСТОРИЯ ОДНОГО ЗАБЛУЖДЕНИЯ. В 1926 г. в «Сообщениях немецкого химического общества» была напечатана статья Ф. Панета и К. Петерса «Превращение водорода в гелий». Эта статья была не только о гелии и водороде, но и о палладии. Термоядерную реакцию, основу основ звездной энергетики, Панет и Петерс пытались провести с помощью палладиевого катализатора. Они хотели попробовать получить гелий из водорода, «если привести его в контакт с подходящим катализатором», и — «заранее остановились на палладии».

Как мы теперь знаем, это явно была попытка с негодными средствами. Знали это и некоторые современники Панета и Петерса, например Резерфорд. Но авторам исследования показалось, что они достигли цели. «Образование гелия происходит на поверхности палладия при комнатной температуре»,— писали они.

Надо ли говорить, что воспроизвести этот опыт никому не удалось, и воспоминание о нем сохранилось в «копилке курьезов».

КАРБИД ПАЛЛАДИЯ. Это соединение химикам очень долго не удавалось синтезировать. В прямое взаимодействие с углеродом палладий не вступает ни при каких условиях, пришлось воспользоваться обходным маневром. В искровом разряде из палладиевого порошка и продуктов распада органических веществ (бензол, толуол и др.) был получен монокарбид палладия PdC. Поскольку палладий — тяжелый металл, доля углерода в этом соединении оказалась небольшой — меньше 5%. Предположили, что в реакцию вступил не весь палладий. Рентгеноструктурный анализ подтвердил это предположение: продукт реакции состоял из сплава палладия с карбидом палладия. Первыми это труднодоступное соединение получили и исследовали химики Московского государственного университета.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕЕ К УКАЗАНИЮ СВОЙСТВ НЕОТКРЫТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ *

Д. И. Менделеев

Разница в величине атомных весов соседних элементов представляет последовательную изменяемость, в которой можно проследить периодичность; это дает возможность теоретически исправить атомные веса тех элементов, которые определены с малою точностью в настоящее время. Эти и некоторые другие выводы, основанные на предлагаемой здесь системе элементов, составят предмет других моих сообщений, а теперь я желаю, для дальнейшего уяснения дела, высказать некоторые заключения относительно свойств, как химических, так и физических, тех элементов, которых недостает еще в системе и которые еще не открыты, но которых открытие весьма вероятно. Я думаю, что мы не имели до сих пор никакой возможности предвидеть отсутствие тех или других элементов потому именно, что не имели никакой строгой для них системы, а тем более не имели поводов предсказывать свойства таких элементов. Составлявшиеся системы ограничивались одним приведением в некоторый порядок известных или открытых элементов. С указанием периодической и атомологической зависимости между весом атома и свойствами всех элементов оказывается возможным не только указать на отсутствие некоторых из них, но даже определить и даже с большею уверенностью и положительностью свойства этих, еще ныне неизвестных, элементов; можно указать их атомный вес, плотность в свободном состоянии или в форме соединения, кислотность или основность степеней окисления, способность к раскислению и образованию двойных солей, обозначить при этом свойства металлоорганических и хлористых соединений данного элемента, даже есть возможность описать и свойства некоторых соединений этих неизвестных элементов с гораздо большими подробностями. Решаюсь сделать это ради того, чтобы хотя

* Печатается с сокращениями. Первая публикция — 1871 г. в «Журнале русского физико-химического общества».

со временем, когда будет открыто одно из этих предсказываемых мною тел, иметь возможность окончательно увериться самому и уверить других химиков в справедливости тех предположений, которые лежат в основании предлагаемой мною системы. Лично для меня эти предположения окончательно подкрепились с тех пор, как для индия оправдались те предположения, которые основаны были на периодической законности, лежащей в основании этого исследования.

В ряду наиболее обыкновенных элементов яснее всего поражает недостаток большого числа аналогов бора и алюминия, т. е. элементов, относящихся к III группе, а именно, несомненно, что недостает элемента из этой группы, следующего тотчас за алюминием и долженствующего находиться в четном, а именно, во втором ряду вслед за калием и кальцием. Так как атомный вес этих последних близок к 40 и так как затем в этом ряду следует элемент из IV группы, титан — Ti=50, то атомный вес этого недостающего элемента должен быть близок к 44. Так как этот элемент принадлежит к четному ряду, то он должен представлять более основные свойства, чем низшие элементы III группы, т. е. чем бор и алюминий, т. е. его окись R_2O_3 должна быть основанием более энергическим, чему доказательством служит уже и то, что и окись титана TiO_2 обладает свойствами весьма слабой кислоты и даже представляет уже многие признаки ясных оснований. Но основные свойства окиси этого металла должны быть еще слабы, подобно тому, как слабы основные свойства окиси титана; сравнительно же с глиноземом эта окись должна представлять более резкий основной характер, а поэтому, вероятно, она не будет образовывать прочного, водою не разлагаемого, соединения со щелочами, а с кислотами будет образовывать постоянные соли; во всяком случае, аммиак ее растворять, конечно, не будет, но может быть, гидрат и будет растворим слабо в едком кали, хотя это последнее и представляется еще сомнительным потому именно, что этот элемент относится к четному ряду и к группе элементов, окиси которых содержат небольшое количество кислорода. Элемент этот предлагаю предварительно назвать экабором, производя это название от того, что он следует за бором, как первый элемент четных групп, слог «эка» производится от санскритского слова, означающего один, Eb=45. (...)

Этот металл будет не летуч, потому что и все металлы в четных рядах во всех группах (кроме 1) не летучи; следовательно, он едва ли может быть открыт обычным путем спектрального анализа. Воду, во всяком случае, он не будет разлагать при обыкновенной температуре, а при некотором повышении температуры разложит, подобно тому как это производят многие в этом краю помещенные

металлы, образуя основной окисел. Он будет, конечно, растворяться в кислотах. Хлористое соединение его $EbCl_3$ (может быть Eb_2Cl_3) должно представлять вещество летучее, но своеобразное, так как отвечает основному окислу. Вода будет на него действовать подобно тому, как она действует и на хлористые соединения кальция и магния, т. е. хлористый экабор образует тело гигроскопическое и с водою могущее выделять хлороводород, но не обладающее хлорангидридным характером. (...)

Судя по известным ныне данным, для элементов, сопровождающих церий, ни один из них не подходит к тому месту, которое принадлежит экабору, так что этот металл, наверное, не из числа спутников церия, известных ныне. Этого нельзя сказать об остальных элементах III группы четных рядов, потому что их эквиваленты подходят отчасти к тем, какими должны обладать следующие неизвестные члены этой группы. В этой группе недостает из третьего ряда элемента, следующего за цинком, а потому долженствующего обладать атомным весом, близким к 68.

Этот элемент мы назовем акаалюминием El = 68, потому что он следует тотчас за алюминием в третьей группе. В отличие от экабора, он должен обладать способностью давать металлоорганическое соединение и, занимая положение, среднее между алюминием и индием, он должен иметь свойства, близкие к этим двум элементам; квасцы, конечно, он образует. Его водная окись будет растворяться в едком кали, соли его будут постояннее, чем соли алюминия; так и хлористый экаалюминий должен обладать большим постоянством, чем сам $AlCl_3$. (...) Свойства этого металла во всех отношениях должны представлять переход от свойств алюминия к свойствам индия, и очень вероятно, что этот металл будет обладать большей летучестью, чем алюминий, а потому можно надеяться, что он будет открыт спектральным исследованием, подобно тому, как открыты следующие за ним индий и таллий, хотя он будет, конечно, менее летуч, чем оба эти элемента, а потому и нельзя ждать для него столь резких спектральных явлений, какие привели к открытию этих последних.

Но мне кажется, наиболее интересным из несомненно недостающих металлов будет тот, который принадлежит к IV группе аналогов углерода, именно к третьему ряду. Это будет металл, следующий тотчас за кремнием, и потому назовем его экасилицием. Экасилиций должен обладать атомным весом около Es = 72, потому что за ним следует в этом ряду мышьяк. По свойствам своим экасилиций должен обладать качествами, средними между кремнием и оловом, точно так, как и экаалюминий должен обладать свойствами, средними между алюминием и индием. (...) Это будет во вся-

ком случае плавкий металл, способный в сильном жару улетучиваться и окисляться, с трудом разлагающий водяные пары, не действующий почти на кислоты, т. е. не выделяющий из них водорода и образующий очень мало постоянные соли. Щелочи, конечно, будут оказывать на него действие, подобно тому, которое оказывают они на цинк и мышьяк. (...)

Мне кажется наиболее вероятным найти экасилиций в соединениях титана и циркония, хотя обработка минералов, содержащих эти элементы, представляет по нерезкости окисленных форм титана и циркония много важных практических затруднений. (...)

Приложение начала периодичности к отысканию неоткрытых элементов и к определению их свойств, по моему мнению, составляет наиболее резкую форму для суждения о практической применимости к научной разработке химических данных тех выводов, которые основаны на естественной системе элементов и на совокупности сведений, которые мы имеем об известных уже элементах. Не увлекаясь представляющимися с первого раза достоинствами подобной системы, должно будет, однако, признать окончательно ее справедливость по крайней мере тогда, когда выведенные на основании ее свойства неоткрытых еще элементов оправдаются действительным их открытием, потому что нужно же сознаться, что до сих пор химия не обладала средством предугадывать существование новых простых тел, и если их открывали, то только путем непосредственного наблюдения. Думаю, что применение предложенной системы элементов к сличению как их самих, так и соединений, образуемых ими, представляет уже в настоящее время такие выгоды, каких не давала ни одна из точек зрения, до сих пор применяемых в химии. Но для окончательной убедительности в справедливости заключений, основанных на применении этой системы, необходимы еще и некоторые новые подкрепления, в особенности более точные исследования атомных весов некоторых элементов и определение физических свойств некоторых их соединений.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие		3
Закон Менделеева — закон природы	*П. В. Петрянов-Соколов*	5
ВОДОРОД	*В. Е. Жвирблис*	12
ГЕЛИЙ	*Д. Н. Финкельштейн*	27
ЛИТИЙ	*Г. Г. Диогенов, В. И. Штоляков*	40
БЕРИЛЛИЙ	*К. А. Капустинская*	50
БОР	*В. В. Станцо*	64
УГЛЕРОД	*В. В. Станцо*	77
АЗОТ	*Е. Д. Терлецкий*	96
КИСЛОРОД	*Т. И. Молдавер*	113
ФТОР	*Л. А. Опаловский*	131
НЕОН	*Д. Н. Финкельштейн*	153
НАТРИЙ	*А. М. Скундин*	162
МАГНИЙ	*С. П. Венецкий, Я. Д. Розенцвейг*	170
АЛЮМИНИЙ	*И. Н. Фридляндер, В. В. Станцо*	178
КРЕМНИЙ	*В. В. Станцо*	201
ФОСФОР	*Г. Г. Диогенов*	212
СЕРА	*В. М. Белостоцкий, М. Д. Гольдерман*	223
ХЛОР	*А. М. Скундин*	238
АРГОН	*Д. Н. Финкельштейн*	248
КАЛИЙ	*П. П. Иванов*	257
КАЛЬЦИЙ	*Б. И. Скирстымонская*	267
СКАНДИЙ	*В. В. Станцо*	277

ТИТАН	*С. И. Венецкий, Я. Д. Розенцвейг*	285
ВАНАДИЙ	*Б. И. Казаков, Е. В. Грузинов*	295
ХРОМ	*А. А. Гусовский*	305
МАРГАНЕЦ	*А. А. Гусовский*	317
ЖЕЛЕЗО	*А. А. Гусовский*	327
КОБАЛЬТ	*Б. И. Казаков*	347
НИКЕЛЬ	*А. Я. Киппис*	364
МЕДЬ	*В. В. Станцо*	382
ЦИНК	*Б. И. Казаков*	395
ГАЛЛИЙ	*Л. М. Сулименко*	407
ГЕРМАНИЙ	*Т. И. Молдавер*	416
МЫШЬЯК	*В. М. Белостоцкий, М. Д. Гольдерман*	428
СЕЛЕН	*В. В. Станцо*	439
БРОМ	*Б. Я. Розен*	450
КРИПТОН	*Д. Н. Финкельштейн*	460
РУБИДИЙ	*Ф. М. Перельман*	469
СТРОНЦИЙ	*З. А. Старикова*	478
ИТТРИЙ	*Д. А. Минеев*	487
ЦИРКОНИЙ	*Т. С. Лобанова*	497
НИОБИЙ	*Т. С. Лобанова, Л. М. Элькинд*	506
МОЛИБДЕН	*Б. И. Казаков*	515
ТЕХНЕЦИЙ	*В. И. Кузнецов*	526
РУТЕНИЙ	*Н. М. Синицин, В. И. Штоляков*	538
РОДИЙ	*В. Н. Пичков, Л. К. Шубочкин*	550
ПАЛЛАДИЙ	*И. С. Разина*	559
Приложение **Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов**	*Д. И. Менделеев*	570

Популярная библиотека химических элементов

Издание 3-е

Книга первая

ВОДОРОД — ПАЛЛАДИЙ

Утверждено к печати
редколлегией серии
научно-популярных изданий
Академии наук СССР

Редакторы издательства
Н. Б. Прокофьева, М. С. Бучаченко

Переплет и титул
художника *Н. И. Шевцова*

Заставки художников
Е. С. Скрынникова, И. П. Захаровой

Художественный редактор
Н. А. Фильчагина

Технический редактор
В. В. Тарасова

Корректоры *Н. И. Казарина, В. А. Шварцер*

ИБ № 24596

Сдано в набор 26.08.82.
Подписано к печати 02.02.83.
Т-05524. Формат 84×108¹/₃₂
Бумага книжно-журнальная
Гарнитура обыкновенная
Печать высокая
Усл. печ. л. 30,2. Усл. кр. отт. 30,2
Уч.-изд. л. 30,7. Тираж 50000 экз. Тип. зак. 2064
Цена 2 р. 10 к.

Издательство «Наука»
117864, ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10