

БИБЛИОТЕКА ВУНДЕРКИНДА → НАУЧНЫЕ СКАЗКИ

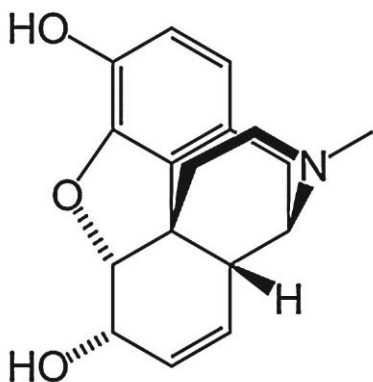


Илья Леенсон

ТАЙНАЯ ЖИЗНЬ
ХИМИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ



ТАЙНАЯ ЖИЗНЬ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



ИЛЬЯ ЛЕЕНСОН

**ТАЙНАЯ ЖИЗНЬ
ХИМИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ**

**Для детей и родителей,
которые хотят
объяснять детям**

Издательство АСТ
Москва

УДК 54
ББК 24.12
Л39

Охраняется законом об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части запрещается
без письменного разрешения издателя. Любые попытки
нарушения закона будут преследоваться в судебном порядке.

Леенсон, Илья Абрамович.

Л39 Тайная жизнь химически веществ / И. А. Леенсон — Москва: Издательство АСТ, 2018. — 416 с.: ил. — (Библиотека вундеркинда).

ISBN 978-5-17-105729-9

В основе привычных явлений лежат сложнейшие химические процессы, а за самыми обычными предметами стоят великие химические открытия и самоотверженные изобретатели. Об этом мы редко догадываемся и потому едва ли задумываемся. Между тем без химиков не было бы подушки безопасности, они придумали монетные сплавы, распознали опасность радиоактивных металлов и нашли способ добывать огонь без спичек и зажигалок. Вы прочтете о том, почему «щелкают» суставы, каким образом формируется вкус, почему у соли много оттенков, в чем растворяется золото и даже как течет стекло.

Илья Абрамович Леенсон — кандидат химических наук, старший научный сотрудник химического факультета МГУ, доцент Высшего химического колледжа РАН, автор научных и научно-популярных статей, книг и учебных пособий.

УДК 54
ББК 24.12

ISBN 978-5-17-105729-9 (ООО «Издательство АСТ»)

© Леенсон И.А., 2017
© ООО «Издательство АСТ», 2017

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	9
ГЛАВА 1. ВЕЩИ И ВЕЩЕСТВА	11
Азид в мешке	12
Пигменты и красители.....	17
Какого цвета чернила?	23
«Ракета» из баллона	25
Засыплем в баки алюминий?	28
«Резиновая древесина».....	31
Химия и экология	33
Химик находит выход	38
Сорбиновая кислота	42
Консервированные кристаллы.....	46
Нитрат аммония.....	47
Немного этимологии.....	47
Нитрат аммония как удобрение	49
Средние века.....	50
Физические свойства	52
Химические свойства	53
Несчастные случаи.....	54
Цветная соль.....	57
В чем растворяется золото?	63
Загадочный элемент — полоний.....	66
Открытие полония.....	66
Изотопы полония и их излучение	69

Полоний в природе	72
Полоний и человек	75
Получение полония	77
Свойства полония	79
Применение полония	82
Технеций	84
Хевеши и радиоактивные индикаторы	84
Технеций и его свойства	89
Технеций в медицине	96
Как это делается	101
Радиоактивность внутри нас	103
ГЛАВА 2. ХИМИЯ И НУМИЗМАТИКА	111
Монетные металлы	112
Сколько стоит монета?	123
Когда металл дороже денег	126
Монеты на уроках химии	132
ГЛАВА 3. РАССЛЕДОВАНИЕ	143
Молекулярные минералы — почему так мало?	144
0 в вкусах — с химической точки зрения	150
На вкус и на цвет товарищей нет	150
Горькое, соленое, кислое	155
Слаще сладкого	158
Теории вкуса	164
«Ряд активности металлов Бекетова» — миф или реальность?	168
«Свеча горела...»	184
Золотой шар Менделеева	188
ГЛАВА 4. ХИМИЯ И ЖИЗНЬ	193
«Сито» для лекарств	194
Сюрпризы грамицидина	198
Когда молекула «смотрится в зеркало»	210

Поляризация света и оптическая активность	211
Открытие Пастера	213
Хиральные лекарства	218
«Сжигание жира» с химической точки зрения	222
Почему «щелкают» суставы?	232
Принцип Ле Шателье — не только в химии	235
Серебро и человек	239
Огниво с платиной	247
Огонь без спичек и зажигалок	251
Огонь и химия	261
Из истории спичек	262
Как горит свеча	265
Химия пламени	269
Химическая грелка	282
Химики разоблачают подделки	288
ГЛАВА 5. ХИМИЧЕСКИЕ РЕКОРДЫ	291
Элементы, атомы и молекулы	292
Молекулы «под напряжением», или Взрывчатые вещества	300
Диковинки в мире молекул	308
Вкус и запах	323
Рекорды окраски	333
Яды и токсины	337
На что способны химики	351
ГЛАВА 6. ХИМИЯ ПЛЮС ФИЗИКА	357
Какого это цвета?	358
Карл Ауэр фон Вельсбах: редкие земли и яркий свет	366
Иодный термометр	375
Блуждания молекул и... людей	379

Когда холодильнику жарко	391
Почему взлетает шарик, наполненный гелием?	397
Течет ли стекло?	403
Вечный звонок	411
ВМЕСТО ЗАКЛЮЧЕНИЯ.....	415

Предисловие

«Наука начинается с удивления», — сказал более двух тысяч лет назад древнегреческий философ Аристотель. Любопытство, способность удивляться непонятному, задавать множество вопросов свойственно детям. И задают они бесчисленные вопросы «Что, как и почему?» своим родителям. С возрастом эта способность удивляться обычно проходит. А может быть, подростки, а тем более взрослые, просто стесняются задавать разнообразные «глупые» вопросы. Да и кому их задавать, когда вокруг все заняты своими делами. Зачем задумываться над непонятным, когда кругом так много «развлечений»? Можно целый день смотреть телевизор и через час забыть о том, что показывали. Можно прочитать параграф в школьном (или вузовском) учебнике, ответить на уроке (или сдать зачет или экзамен) и затем забыть о прочитанном — причем навсегда!

К чему приводит такое отношение к окружающему нас миру? К распространению суеверий, например. Когда Нильса Бора спросили, неужели он верит тому, что прибитая над дверями его дома подкова приносит удачу, знаменитый физик ответил: «Конечно, не верю. Но, говорят, подкова приносит удачу даже тем, кто в это не верит». Бор, конечно, пошутил. Но сколько людей действительно верят знахарям, шаманам и астрологам, верят бесчисленным рекламным объяв-

лениям, обещающим и излечение за пять минут от всех возможных и невозможных болезней, верят многим другим сказкам об инопланетянах и «барабашках», верят в другую «современную» нечистую силу, которая пришла на смену лешему да Бабе-яге. Верят в то, что «химия» — это плохо, а если на упаковке написано «без химических добавок», это хорошо (хотя такое утверждение не имеет смысла). Как будто никогда не учились в школе, никогда не посещали уроки химии. Получается так потому, что с детства не выработан критический и «вопрошающий» взгляд на мир, не выработана привычка находить ответ (или хотя бы попытаться его найти) на возникающие вопросы, находить объяснение непонятному. А ведь сейчас, в эпоху почти поголовной компьютеризации, найти ответы на подобные вопросы вполне возможно, было бы желание. И при этом отличить правду от явной лжи, которой заполнены некоторые печатные издания и телевизионные программы.

Цель этой книжки — показать, что, даже не обладая специальными знаниями, можно правильно воспринимать явления, которые нас окружают, пытаться хотя бы в общих чертах узнать, как «устроены» и из чего состоят различные вещества, какова их «тайная жизнь», почему происходят те или иные процессы, в том числе химические и физические. А главное — постараться самому понять, как устроен окружающий нас мир. Ведь это очень интересно!

Вещи и вещества

Нас окружает множество веществ — в основном это не чистые химические соединения (с такими мы встречаемся очень редко, примером могут служить поваренная соль и сахар), а смеси, сплавы, композиты. Еще чаще мы сталкиваемся с тысячами различных вещей — от детских игрушек до автомобилей. И при их изготовлении не обойтись без химии. В этой главе будет рассказано о некоторых малоизвестных применениях химических веществ, облегчающих нам жизнь или даже спасающих ее.

Азид в мешке

Известно, что скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагентов: чем она выше, тем чаще сталкиваются молекулы и тем быстрее идет реакция. Аналогично частота дорожно-транспортных происшествий при прочих равных условиях пропорциональна «концентрации» автомобилей на дорогах, которая неуклонно увеличивается. Соответственно растет и число аварий. Самые опасные происходят при лобовом столкновении. Даже если скорость каждого автомобиля не превышает 60 км/ч, суммарная скорость получается такой, что почти не оставляет шансов для находящихся в автомобиле. Можно ли в таких случаях защитить водителя и пассажиров или хотя бы спасти их жизни (о судьбе автомобиля говорить в таких случаях не приходится)? Одно из самых простых и надежных изобретений — ремни безопасности, которые спасли множество жизней. Но если скорость машины при лобовом столкновении велика, не спасают и они — ремень задерживает туловище, а голова по инерции продолжает движение вперед, что приводит к повреждению, нередко смертельному, шейного отдела позвоночника.

И тут на помощь автомобилистам пришла химия. В 80-х гг. XX века химики ведущих автомобильных корпораций разработали новый способ защиты автомобилистов — подушку безопасности. Она изготовлена из прочного полиамидного волокна и в сложенном виде занимает так мало места, что ее можно упрятать в стойку рулевого колеса. В случае лобового столкновения мешок почти мгновенно надувается и мягко принимает на себя поступательное движение как корпуса, так и головы водителя, спасая тем самым ему жизнь. И если к концу 80-х годов лишь один из 15 вы-

пускавшихся в США автомобилей снабжался подушкой безопасности, то к 1995 г. их доля превысила 70%, а еще через несколько лет ими снабжались практически все автомобили, причем каждый имел по два таких устройства — для водителя и для пассажира. Появились также подушки, расположенные сбоку, причем и для пассажиров, сидящих на заднем сиденье.

Как же работает такая подушка? Поскольку счет при аварии идет на тысячные доли секунды (при скорости 108 км/ч машина проходит 10 см всего за 3 миллисекунды), никакие механические компрессоры или баллоны с сжатым газом не успеют надуть мешок за нужное время. Остается лишь одна возможность — взрывное разложение химического соединения с выделением большого объема газа. Химикам нужно было найти такое соединение, а остальное было уже делом техники. Вариантов оказалось немного. Остановились на распаде азиды натрия — соли очень взрывчатой и очень ядовитой азотистоводородной кислоты HN_3 . Хотя эта кислота слабая (как уксусная), ее водные растворы обладают настолько сильным окислительным действием, что смесь HN_3 и HCl растворяет золото и даже платину. Азиды тяжелых металлов (меди, серебра, ртути, свинца и др.) — весьма неустойчивые кристаллические соединения, которые взрываются при трении, ударе, нагревании, действии света. Взрыв может произойти даже под слоем воды! Азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ используется как инициирующее взрывчатое вещество, с помощью которого подрывают основную массу взрывчатки. Для этого достаточно всего двух десятков миллиграммов этого вещества. Это соединение более взрывчато, чем нитроглицерин, а скорость распространения взрывной волны (детонации) при взрыве в 10 раз больше, чем у тротила и достигает 45 км/с!

Азид натрия, к счастью, не взрывается, хотя тоже сильно ядовит (его сильно разбавленные водные растворы иногда используют в качестве консерванта биохимических препаратов). При нагревании до 300 °С он очень быстро разлагается с выделением азота и мельчайших частиц натрия: $2\text{NaN}_3 \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{N}_2$. Из 65 г (1 моль) NaN_3 получается при обычных условиях около 35 л азота. Чтобы увеличить выход газа, а также связать очень реакционноспособный и легко загорающийся натрий, в смесь добавляют нитрат калия, который реагирует со свободным натрием: $10\text{Na} + 2\text{KNO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{O} + 5\text{Na}_2\text{O} + \text{N}_2$. Кстати, реакция азидов щелочных металлов с их нитратами давно использовалась химиками для синтеза чистого оксида натрия или калия (которые невозможно получить окислением металлов в кислороде или на воздухе), например: $5\text{NaN}_3 + \text{NaNO}_3 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{O} + 8\text{N}_2$. Оксиды натрия и калия — тоже не подарок; для их связывания в исходную смесь вводят еще один компонент — мелкораздробленный диоксид кремния. В условиях реакции он связывает оксиды натрия и калия с образованием негорючих и безопасных силикатов: $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$.

Работает вся система так. В случае столкновения чувствительные датчики, установленные в автомобиле, передают сигнал на микропроцессор, который мгновенно оценивает ситуацию; если скорость автомобиля при ударе превышает определенное значение (обычно 35 км/ч), микропроцессор включает электрический запал, который запускает реакцию разложения азидов. В результате перед человеком примерно за 0,04 секунды надувается мешок, содержащий около 70 литров азота, который спасет ему жизнь даже в таких случаях, которые раньше считались безнадежными. В автомобилях последних моделей возможно даже регулирование скорости наполнения мешка

азотом в зависимости от массы водителя и его точного расположения в автомобиле.

Однако не все так просто. Подушки безопасности, хотя и доказали свою эффективность, создают новые экологические проблемы. Ведь большинство автомобилей заканчивает свой век, ни разу не испытав серьезного столкновения. Поэтому на свалках вместо сравнительно безопасных груд ржавеющего металла могут образоваться очаги отравляющих веществ. Один из способов борьбы с этим — использование в подушках безопасности вместо порошка таблеток, которые можно было бы при необходимости извлекать и утилизировать. Другой путь — поиск менее опасных химических соединений, которые могли бы заменить азид натрия.

Говоря об азиде натрия, нельзя не вспомнить еще одну историю, связанную с этим веществом. Как отмечалось, его разбавленные водные растворы обладают бактерицидным действием и могут служить консервантом биохимических препаратов. И вот в начале 70-х годов XX в. в некоторых американских и английских клиниках наблюдались странные явления. Время от времени из сливной раковины раздавались звуки, напоминающие пистолетные выстрелы, а в одном случае неожиданно взорвалась сливная трубка. К счастью, никто при этом не пострадал. Расследование показало, что виновником всех взрывов был очень слабый (0,01%-ный) раствор азидата натрия, который использовали в качестве консерванта физиологических растворов. Излишки раствора азидата в течение многих месяцев, а то и лет, сливали в раковину — иногда до двух литров в день. Оказалось, во всех упомянутых случаях сливные трубки под раковинами были изготовлены из меди или латуни (такие трубки очень прочные, легко гнутся, особенно после

предварительного прокаливания, поэтому их удобно устанавливать в сливной системе). Выливаемый в раковину раствор азида натрия, протекая по таким трубкам, постепенно реагировал с их поверхностью, образуя азид меди, а это вещество уже способно взрываться. Пришлось менять медные трубки на пластмассовые. Когда в одной из клиник проводили такую замену, оказалось, что снятые медные трубки сильно забиты твердым веществом. Специалисты, которые проводили «разминирование» сливной системы, чтобы не рисковать, подорвали эти трубки на месте, поместив их в металлический бак массой 1 т. Взрыв был настолько силен, что сдвинул бак с места на несколько сантиметров!

Медиков не очень интересовала сущность химических реакций, приводящих к образованию взрывчатки. Можно предположить, исходя из сильных окислительных свойств азотистоводородной кислоты, что имела место такая реакция: анион N_3^- , окисляя медь, восстановился и образовал одну молекулу N_2 и атом азота, который вошел в состав аммиака. Остальная часть азид-анионов соединилась с катионами меди. Это соответствует уравнению реакции $3\text{NaN}_3 + \text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{N}_3)_2 + 3\text{NaOH} + \text{N}_2 + \text{NH}_3$.

С опасностью образования «бомбы в раковине» приходится считаться всем, имеющим дело с растворимыми азидами металлов, в том числе и химикам, поскольку азиды используются для получения особо чистого азота, в органических синтезах, в качестве порообразователя — вспенивающего агента для получения газонаполненных материалов: пенопластов, пористой резины и т.п. Во всех подобных случаях надо проследить, чтобы растворы азидов не соприкасались с тяжелыми металлами, а сливные трубки были пластмассовыми.

Пигменты и красители

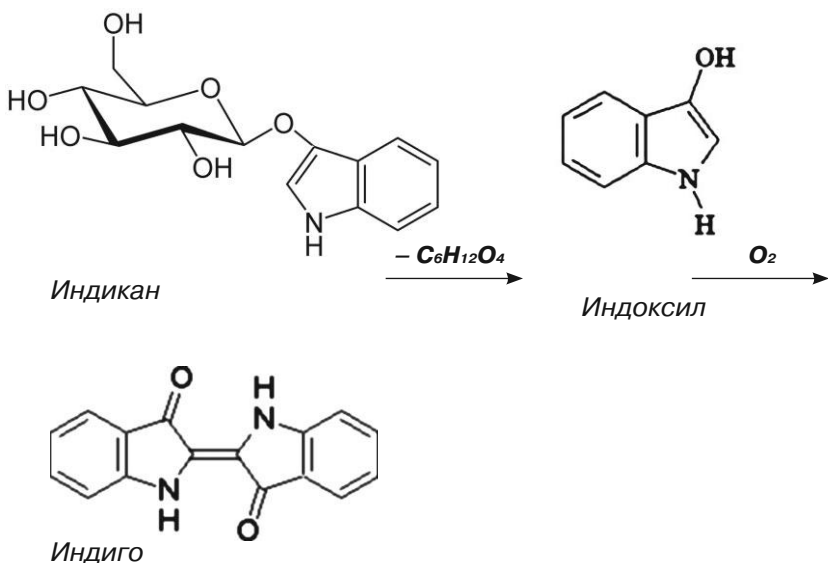
По определению, пигменты (от лат. *pigmentum* — краска) — это тонкоизмельченные порошкообразные красящие вещества, которые, в отличие от красителей, не растворяются ни в воде, ни в органических растворителях. Пигменты бывают природные (как правило, неорганические) и синтетические. Первым пигментом, который использовал человек, была сажа. Сажа, в большем или меньшем количестве, появляется везде, где горит огонь, поэтому неудивительно, что сажу начали использовать в декоративных целях примерно 20 тысяч лет назад, вскоре после изобретения огня. Сажу и теперь производят в огромных количествах и используют как наполнитель резины, пластмассы, изготовления типографских красок.

Сажа исключительно устойчива к внешним воздействиям; до сих пор сохранились рисунки человека каменного века, выполненные сажой на стенах пещер. Вероятно, самая знаменитая из них — пещера Ласко во Франции. Ее случайно обнаружили в 1940 г. мальчики под упавшим после бури деревом. На стенах пещеры с помощью сажи, а также красновато-коричневых природных пигментов изображено множество животных: быки, лошади, олени, бараны, медведи, зубры. Теперь в этой пещере — прекрасно оборудованный музей.

Самыми труднодоступными в течение многих тысячелетий были пигменты синего цвета. Вероятно, первое использование синей природной краски произошло примерно 5 тысяч лет назад. Во время раскопок шумерского города Ура Халдейского были найдены золотые и серебряные фигурки животных, украшенные ляпис-лазурью — полудрагоценным камнем, содержащим пигмент ультрамарин. Сравнительно не-

давно было показано, что синий цвет этого пигмента связан с присутствием в нем анион-радикала $[\cdot S_3]^-$, в котором имеется неспаренный электрон (он изображен точкой). В Европе синие пигменты были настолько дорогими (их продавали буквально на вес золота), что порой специальные комиссии решали, какие именно участки росписи должны быть синего цвета. В античные времена использовали пигмент египетский синий, это был алюмосиликат меди (медное стекло). С VI–VII веков художники начали использовать природный ультрамарин, который готовили из ляпис-лазури, которую привозили из Афганистана. По составу ляпис-лазурь — сложная смесь нескольких минералов, синий цвет которой придает гаюин — алюмосиликат, содержащий хлор и серу. Из килограмма лазури получали после длительной обработки всего 30 г синего пигмента. И лишь в 1704 г. был получен первый искусственный синий пигмент. Это была берлинская лазурь — гексацианоферрат железа-калия, содержащий атомы железа в разных степенях окисления: $KFe^{+3}[Fe^{+2}(CN)_6]$. Синий кобальтовый пигмент — Тенарову синь (алюминат кобальта $CoAl_2O_4$) впервые получили во Франции в 1802 г., и был он в те времена очень дорогим. Однако известные к началу XIX века искусственные синие пигменты по своим качествам не могли заменить природную лазурь. В 1824 г. во Франции была обещана огромная премия в 6000 франков за способ получения искусственной лазури. Уже через четыре года премию получил Ж. Гиме; почти одновременно и независимо от него то же открытие сделал известный немецкий химик Л. Гмелин. Для получения искусственного ультрамарина прокаливали белую глину (каолин) с сульфатом калия и с углем. С тех пор природный камень перестали переводить на краску.

Органический синий пигмент — индиго начали добывать еще несколько тысячелетий назад в Индии. Индиго добывали из листьев различных растений. Наибольший выход получался из растения рода *Indigofera*, которое произрастает в странах с тропическим влажным климатом. В Европе до середины XVII века, когда голландцы начали ввозить индиго из южных колоний, этот краситель добывали из листьев местного растения — так называемый красильной вайды. Листья замачивали водой, при этом в раствор переходил бесцветный гликозид (соединение с глюкозой) индикан. Затем водный экстракт сбраживался под действием микроорганизмов. В результате ферментативного процесса образуется глюкоза и 3-гидроксииндол (индоксил) — бесцветное соединение, которое при окислении кислородом воздуха (быстрее на прямом солнечном свете) превращается в индиго, оседающее на дно сосуда в виде синих хлопьев. Вся цепочка превращений показана на схеме.



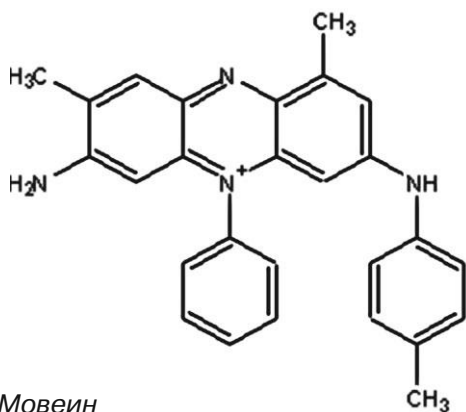
В начале XIX века Наполеон обратился к французским ученым с предложением найти способ получения индиго из отечественного сырья и предложил за решение этой задачи баснословную по тем временам сумму — 1 млн франков. Но в те времена химики еще не были готовы взяться за эту проблему: органическая химия находилась в зачаточном состоянии.

Химическое строение индиго было установлено в 1883 г. немецким химиком Адольфом фон Байером — через 18 лет после того, как он начал исследовать этот краситель и спустя 5000 лет после его открытия человеком. Как заявил Байер, он может доказать экспериментально место каждого атома в молекуле индиго! Байеру удалось также синтезировать индиго, исходя из фенилуксусной кислоты $C_6H_5CH_2COOH$, однако этот синтез не нашел практического применения. Промышленный синтез индиго начался спустя несколько лет на баденской анилино-содовой фабрике (БАСФ), которая использовала метод, разработанный Карлом Хейманом. К началу XX века индиго синтезировали уже тысячами тонн, что соответствует сотням тысяч гектаров индиговых плантаций. Производству индиго сильно способствовало правительственное распоряжение, по которому синее сукно германской армии обязательно красилось синтетическим индиго. Выпуск индиго достиг максимума к концу 70-х гг. XX века — около 20 000 тонн в год.

В конце XIX века БАСФ на разработку промышленного экономически выгодного синтеза индиго затратила 3 млн марок. А фирма «Людвигсхафен» ассигновала на исследования сумму, намного превосходившую стоимость самой фирмы! Этот рекорд, вероятно, никогда не будет превзойден. Потраченные деньги вернулись сторицей. Достаточно вспомнить гималаи

джинсов, выпущенных за прошедшие годы и окрашенных синтетическим индиго.

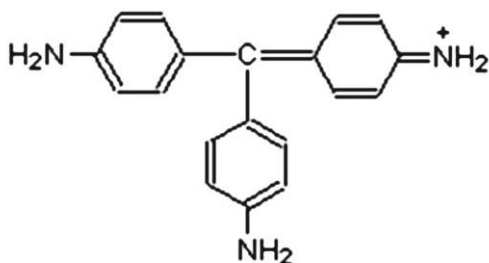
А какой был первый синтетический краситель, для которого не существует природных аналогов? В книгах по истории химии пишут, что это был мовеин. В 1856 г. английский химик Уильям Генри Перкин, которому было тогда всего 18 лет, окисляя дихроматом калия неочищенный анилин (он содержал толуидины — метилпроизводные анилина), получил вещество красивого фиолетового цвета, пригодное для окрашивания тканей. Он назвал его мовеином (от английского *mauve* — мальва, травянистое растение с крупными яркими цветами). Перкин работал в домашней лаборатории, и его цель была совершенно иной — он надеялся получить из каменноугольного дегтя хинин — средство от малярии. Вместо лекарства он получил краситель, в результате чего бросил учебу и на деньги своей семьи построил фабрику, работа которой сделала ее хозяина очень богатым человеком.



Мовеин

Следует, однако, сказать, что честь открытия первого синтетического красителя из продуктов перегонки каменного угля принадлежит польскому хими-

ку Якубу Натансону. Работая в Тарту (в то время — Дерпт, а после 1893 г. — Юрьев) он почти одновременно с Перкином, но все же чуть раньше, получил нагреванием смеси анилина и дихлорэтана в запаянной трубке вещество кроваво-красного цвета, способного окрашивать ткани. Это был краситель фуксин. Последующие исследования показали, что Натансон получил, вероятно, смесь парарозанилина с его моно- и диметилзамещенными. Сейчас фуксин применяют в основном для окрашивания нетекстильных материалов — бумаги, кожи, дерева; для приготовления чернил, цветных карандашей, типографских красок.



Паранитрозанилин

В заключение — сведения о красителях, которые к концу XX века производились в наибольшем количестве. Первые два места делят индиго (его используют для окраски тканей) и так называемый дисперсный синий 79 (им красят полиэфирные волокна) — по 15 000 тонн в год. За ними следуют сернистый черный 1 (краситель для хлопка) — 10 000 т/год, активный черный 5 (краситель для хлопка) — 8000 т/год и кислотный черный 194 (краситель для полиамидных волокон, шерсти и кожи) — 7000 т/год.

Какого цвета чернила?

Странный вопрос: самого разного! Но ведь само слово «чернила» подразумевает, что они должны быть черными! Действительно, раньше, когда не было ни шариковых ручек, ни синтетических красителей, писали в основном черными чернилами. Как их делали?

На нижних сторонах дубовых листьев, обычно к концу лета, часто встречаются мягкие круглые орешки-галлы. Иногда их бывает так много, что листья тяжело свисают вниз. Сначала галлы зеленые, потом краснеют и выглядят как маленькие яблочки, прилипшие к листу. Самому дубу галлы ни к чему — они образуются на листьях дуба от укуса крохотной мушки — орехотворки. Самка мушки, откладывая яйца, ранит дубовый лист, вызывая образование на нем патологических наростов. Развивающиеся личинки находят внутри этих наростов надежную защиту. Когда орешки-галлы созреют, из них выводятся маленькие крылатые насекомые с четырьмя прозрачными клетчатými крылышками. Галлы интересны тем, что содержат дубящее вещество — танин. Танин есть и в чае, и дубовой коре, но там его в несколько раз меньше.

Еще в древности галлы называли «чернильными орешками», потому что их использовали для получения чернил. К соку из галлов добавляли железный купорос или другие соли железа. На воздухе полученный раствор приобретал глубокий фиолетово-черный цвет. Реакция эта очень чувствительная: окраска появляется даже с очень малым количеством железа. Если воду, в которой много железа (такая вода имеет обычно специфический запах и оставляет на белой раковине ржавые потеки), налить в стакан и выжать в него сок из нескольких галлов, вода окрасится в темный фиолетово-сиреневый цвет. Еще

в XVII веке английский ученый Роберт Бойль установил, что «одна крупинка купороса, растворенная в таком количестве воды, которое в шесть тысяч раз превышает ее вес, способна дать с дубильным орешком пурпурную настойку» (по-английски purple означает и пурпурный, и багровый, и фиолетовый цвет). Поэтому с помощью «чернильных орешков» можно проверить, есть ли в питьевой или минеральной воде железо. Если появится окраска, значит, железо есть. И чем его больше, тем окраска темнее. Когда железа много, раствор получается черным.

К полученным чернилам добавляли камедь — густой сок некоторых деревьев, например вишни. Камедь придавала чернилам из галлов красивый блеск. Вот один из старинных рецептов приготовления черных чернил: камеди — 3 части, железного купороса — 2 части, чернильных орешков — 3 части, воды — 30 частей. Чернила эти очень устойчивы: сохранились, например, написанные ими средневековые рукописи.

В XIX веке химики научились изготавливать синтетические красители, из которых можно было делать чернила всех цветов радуги — красные, зеленые, синие, фиолетовые. Но название у них осталось старинное, напоминающее о том, что первые чернила действительно были черного цвета. Чтобы чернила не стекали с пера, как чистая вода, в их состав вводили (и сейчас вводят — для тех, кто любит писать перьевыми ручками) загустители, например, глицерин или сахар, а чтобы чернила не портились при хранении, к ним добавляют дезинфицирующее средство, например фенол.

В конце 40-х гг. XX века появилось и вскоре получило широкое распространение новое изобретение — шариковая ручка. Она была очень удобна: вместо веч-

но пачкающихся и медленно сохнувших жидких чернил — трубочка с густой пастой; вместо клякс и неровных линий — тонкий равномерный след, который оставляет маленький стальной шарик. Сначала чернильную пасту для шариковых ручек делали на основе касторового масла. Это было не очень удобно: буквы сохли медленно и легко стиралась. Сейчас пасту делают из синтетической смолы и стойких красителей; написанное такой пастой не смазывается, быстро высыхает и не боится воды. Претерпел изменения и наконечник шариковой ручки — пишущий узел: шарик теперь часто делают из очень твердого вещества — карбида вольфрама, а наконечник изготавливают не из латуни, а из нержавеющей стали. Такой ручкой можно писать целый год.

«Ракета» из баллона

Многие газы, используемые в лаборатории, медицине, промышленности, хранят в стальных баллонах. Чтобы в баллон вошло как можно больше вещества, газы закачивают в них под очень высоким давлением. Еще лучше, если газ удастся сделать жидким — тогда его в баллон войдет намного больше. Известно, что вещества в жидком состоянии занимают значительно меньший объем, чем в газообразном (при равной массе). Например, 1 кг жидкого пропана C_3H_8 (при комнатной температуре он сжижается уже при небольшом давлении) занимает объем около 2 л, тогда как объем 1 кг газообразного пропана (при той же температуре и атмосферном давлении) более 500 л.

Однако некоторые газы сжижаются только при очень низких температурах, а при комнатной температуре они не превращаются в жидкость даже при самых высоких давлениях. Когда-то такие газы на-

зывали «постоянными». Этих газов не так уж много; к ним относятся водород, азот, аргон, гелий, кислород, неон, фтор, оксид азота, оксид углерода (угарный газ), метан и некоторые другие. Температура, выше которой газ не может быть превращен в жидкость, называется критической. Существование такой температуры теоретически открыл Д.И. Менделеев в 1860 г. и экспериментально исследовал ирландский ученый Томас Эндрюс в 1869 г. Например, для метана критическая температура равна минус 82,6 °С, а для пропана — плюс 96,6 °С. Так что пропан при комнатной температуре легко сжижается (при 22 °С — при повышении давления до 9 атм), а метан сделать при такой температуре жидким невозможно. Поэтому в качестве бытового баллонного газа используют не метан, а более дорогой пропан.

Пропан — хорошее горючее, а главное — его можно хранить в сжиженном виде при невысоком давлении в сравнительно легких баллонах, и помещается его там намного больше, чем метана под давлением. Такие же газы, как метан, кислород, азот, приходится закачивать в толстостенные тяжелые стальные баллоны при очень высоких давлениях — примерно 15 МПа или 150 атм (при низких давлениях газа в баллон поместится очень мало). Чтобы различить газы, баллоны окрашивают в определенный цвет: с кислородом — в голубой, с ацетиленом — в белый, с азотом — в черный, с гелием — в коричневый, с водородом — в темно-зеленый и т. д. Окрашенные в голубой цвет баллоны с сжатым кислородом можно увидеть в больницах, во время строительных и ремонтных работ.

Баллоны с газами под высоким давлением представляют определенную опасность, поэтому их хра-

нят в строгом соответствии с правилами техники безопасности. Их нарушение может обернуться крупными неприятностями. Например, для смазывания вентилях баллонов с кислородом ни в коем случае нельзя использовать смазки на основе углеводов: их реакция с кислородом, находящимся под высоким давлением, может привести к взрыву. Опасность представляет и водород, который используют во многих химических лабораториях. Ведь если вентиль плохо закрыть или он испортится, в помещение может попасть много водорода, который с воздухом образует взрывчатую смесь. Баллоны с сжатым водородом для безопасности прикрепляют с помощью специальных хомутов к стене или даже выносят во двор; в последнем случае газ поступает в лабораторию по тонкой металлической трубке.

Что может произойти, если не выполнять строго меры безопасности? Вот какой случай произошел в одной лаборатории в США. Там по халатности баллон с водородом не закрепили, а просто оставили на некоторое время стоять у стены. Проходящий мимо сотрудник случайно задел баллон, и он упал. При падении вентиль на краю тяжелого баллона задел за край стола и отвалился. Из широкого отверстия со свистом стал с огромной скоростью вырываться сжатый газ. К счастью, рядом не было открытого пламени, иначе взрыв был бы неминуем. Но и без этого баллон наделал немало бед. Высокая скорость истечения водорода привела к тому, что лежащий баллон превратился в настоящую ракету. Как тяжелая торпеда, он пробил внутреннюю перегородку лаборатории, затем вторую, с огромной силой ударил во внешнюю кирпичную стену здания, пробил ее и «приземлился» во дворе в сотне метров от места своего старта!

Засыплем в баки алюминий?

Ограниченность запасов нефти на планете, неоднократно разражавшиеся «бензиновые кризисы» уже давно поставили перед учеными задачу найти замену традиционному топливу для автомобилей. Первые электромобили появились чуть ли не одновременно с бензиновыми, однако до сих пор подавляющее число водителей заливает в баки своих машин бензин или солярку, намного реже можно встретить автомобили, работающие на газе, а вот электромобилей, вся энергия для которых запасена в аккумуляторах, на улицах до сих пор не видно. Почему так? Все решает экономика: бензин с необыкновенной легкостью побеждает аккумуляторы по количеству энергии, запасенной на единицу массы. Теплота сгорания бензина — около 40 000 кДж/кг (примерно такая же, как у природных горючих газов), т. е. в 1 кг жидкого топлива «содержится» более 10 киловатт-часов энергии, тогда как в аккумуляторах — обычно не более 0,2 кВт-ч на 1 кг их массы; 50-кратное превосходство бензина преодолеть исключительно трудно. Тем не менее появляются все новые, иногда довольно неожиданные предложения. Например, заменить бензин... алюминием!

Алюминий — очень активный металл. Если его лишить защитной оксидной пленки (это можно сделать, смочив его поверхность небольшим количеством ртути или галлия), алюминий начнет прямо на глазах окисляться, рассыпаясь в белый порошок: $2\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Если такой «активированный» алюминий внести в воду, он начнет энергично реагировать с ней, вытесняя водород: $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$. В щелочной среде реакция идет с образованием растворимого алюмината $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ и сопровождается выделе-

нием большого количества энергии. Если просто растворять алюминий в щелочи, энергия выделится в виде теплоты, и тогда ее трудно использовать. Но в так называемых топливных элементах можно заставить химическую реакцию вырабатывать электрический ток. Это свойство и решили использовать американские электрохимики Джон Купер и Эрвин Бэрин из Национальной лаборатории имени Лоуренса при Калифорнийском университете (США). Они создали прибор, в котором электрический ток вырабатывается в результате реакции алюминия с кислородом и водой в присутствии щелочи: $4\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{NaOH} + 3\text{O}_2 = 4\text{NaAl}(\text{OH})_4$. Анод в топливном элементе, использующем эту реакцию, изготовлен из алюминиевой пластины с добавкой 0,05% галлия, катод — из пористого графита с катализатором. Образующийся при работе топливного элемента алюминат натрия несложно регенерировать; при этом образуются NaOH и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Гидроксид натрия возвращается в раствор, а осадок гидроксида алюминия отфильтровывается и через каждые 500–1000 км пробега извлекается из автомобиля и сдается на приемный пункт, откуда его направляют на завод для получения из него алюминия.

Результаты эксплуатации опытных батарей показали, что при движении электромобиля массой 1,3 тонны со скоростью 90 км/ч 1 кг алюминия будет израсходован через 20 км пробега (для сравнения: 1 кг бензина обычно хватает лишь на 15 км). Правда, батарея топливных элементов (их потребуется несколько десятков) займет значительно больше места, чем бензобак, зато в электромобиле не будет карбюратора, цилиндров, трансмиссии и прочих деталей, без которых не может обойтись автомобиль с двигателем внутреннего сгорания: их заменят небольшие электромоторы, расположенные прямо на ведущих колесах. За-

менять алюминиевые пластины в батареях тоже придется намного реже, чем заливать в бак бензин.

Вроде бы все хорошо, но есть в этом заманчивом предложении один недостаток, который не позволяет широко внедрить его в жизнь. Алюминий на заводах получают с помощью электричества. Процесс этот очень энергоемкий: на 1 кг алюминия расходуется примерно 15 кВт·ч электроэнергии. Число автомобилей в мире исчисляется сотнями миллионов, и простой расчет показывает, что для их исправного снабжения алюминием необходима 10-кратная мощность всех существующих электростанций! Значит, даже если бы новые автомобили работали со 100%-ным КПД (чего не бывает), и человечество отказалось бы от всех других применений электричества (что также маловероятно), все равно лишь один из 10 «бензиновых» автомобилей удалось бы заменить на «алюминевый». Вот почему во всем мире огромные количества нефти продолжают перерабатывать на бензин.

И все же алюминий нашел практическое применение в качестве топлива. Но не автомобильного, а ракетного. Ведь ракета, в отличие от автомобиля, должна нести в себе не только топливо, но и окислитель (жидкий кислород, жидкий тетраоксид азота N_2O_4 и т.п.). Для полного сжигания 1 кг алюминия требуется почти вчетверо меньше кислорода, чем для сжигания 1 кг керосина. Кроме того, алюминий может окисляться не только свободным кислородом, но и связанным, входящим в состав воды или углекислого газа. При «сжигании» алюминия в воде на 1 кг продуктов выделяется 8800 кДж; это в 1,8 раза меньше, чем при сгорании металла в чистом кислороде, но в 1,3 раза больше, чем при его сгорании на воздухе. Значит, в качестве окислителя такого топлива можно использовать вместо опасных и дорогостоящих сое-

динений простую воду. Реакцию алюминия с водой можно осуществлять, например, в двигателях ракеты первой ступени. Расчеты показали, что при этом запас топлива, который требуется для предварительного разгона многоступенчатой ракеты, можно уменьшить в 1,5–2 раза по сравнению с традиционными видами топлива. А на Венере можно было бы вообще не брать на ракету запас окислителя. В атмосфере этой планеты — 97% углекислого газа, в котором алюминий сгорает с выделением 15 000 кДж на 1 кг металла: $2\text{Al} + 3\text{CO}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$.

Идея использования алюминия в качестве горючего — не новость. Еще в 1924 г. отечественный ученый и изобретатель Ф.А. Цандер предложил использовать алюминиевые элементы космического корабля в качестве дополнительного горючего. Этот смелый проект пока практически не осуществлен, зато большинство известных в настоящее время твердых ракетных топлив содержат металлический алюминий в виде тонко измельченного порошка. Добавление 15% алюминия к топливу может на тысячу градусов повысить температуру продуктов сгорания (с 2200 до 3200 К); заметно возрастает и скорость истечения этих продуктов из сопла двигателя — главный энергетический показатель, определяющий эффективность ракетного топлива. В этом плане конкуренцию алюминию могут составить только литий, бериллий и магний, но все они значительно дороже алюминия.

«Резиновая древесина»

Дерево в основном состоит из целлюлозы; длинные полимерные цепи молекул целлюлозы (каждая содержит от 2500 до 3100 элементарных звеньев) закручена в спираль, жесткость которой обеспечивают

внутримолекулярные водородные связи между гидроксильными группами $-OH$. Водородные связи (их еще называют водородными мостиками) скрепляют между собой также соседние цепи целлюлозных молекул. Одна водородная связь довольно слабая по сравнению с другими химическими связями. Но так как мономерных звеньев (глюкозных остатков) в молекуле целлюлозы несколько тысяч, то и число водородных связей, образуемых одной длинной молекулой, также исчисляется тысячами. Именно поэтому древесина такая жесткая и прочная.

Однако водородные связи, скрепляющие целлюлозные цепи, можно разрушить, например, паром при высокой температуре. Тогда древесина становится гибкой. Именно так загибают, например, концы у деревянных лыж. Особенно легко водородные связи рвутся в жидком аммиаке, который связывает атомы водорода гидроксильных групп в ионы NH_4^+ . В результате молекулы целлюлозы приобретают способность гнуться, а также скользить относительно друг друга. Такое свойство жидкого аммиака позволяет провести эффектный опыт по размягчению дерева. Для этого деревянную палочку, например, от мороженого, нужно опустить на некоторое время в жидкий аммиак (он имеет температуру $-33,4^\circ C$ и испаряется из обычного стакана довольно медленно; конечно, опыт можно проводить только в вытяжном шкафу). После того, как палочка как следует пропитается жидким аммиаком, ее можно гнуть как угодно в любом направлении и даже свернуть в спираль — как будто она сделана не из дерева, а из мягкого свинца. Если теперь палочку вынуть из жидкости, то при комнатной температуре аммиак через несколько минут испарится, и водородные связи снова восстановятся — но уже в другом месте. Палочка вновь станет жесткой, сохранив при этом ту форму, которую ей придали.

ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

Проблемы защиты окружающей среды от вредного воздействия промышленного производства волновали людей задолго до того, как появилась наука экология. Решались эти проблемы по-разному. Но то, что случилось в середине XIX века в США, видимо, не имеет аналогов. В 1859 г. профессор химии Гарвардского университета Эбен Хорсфорд и текстильный промышленник из города Провиденса (штат Род-Айленд) Джордж Уилсон организовали в Сиконке (штат Массачусетс) химическое предприятие. Среди его основных продуктов были удобрения и изобретенный Хорсфордом пекарский порошок, который взрыхлял тесто при выпечке. С самого начала у нового производства возникли проблемы с законодательством штата, регулирующим допустимые пределы загрязнения воздуха. Местные жители предъявили владельцам судебный иск, мотивируя его значительными выбросами вредных веществ в атмосферу. В 1861 г. владельцы химического завода решили эту проблему самым необычным способом: им удалось добиться изменения границы между двумя соседними штатами — Массачусетсом и Род-Айлендом! При этом западная часть Сиконка, на котором располагался завод, отошел к Род-Айленду; в результате этот штат приобрел очень важное для своей экономики предприятие. В то же время законы Род-Айленда были не такими строгими, как в Массачусетсе, так что трубы завода могли теперь дымить на вполне законном основании...

Другая, не менее курьезная история произошла в США в городе Филадельфии, через который протекают реки Делавэр и Скулкилл. Последняя давала городу примерно пятую часть питьевой воды. На берегу этой реки находились различные промышленные

предприятия, которые сливали в воду свои отходы. В результате запах и вкус питьевой воды, взятой из реки, даже после хлорирования были настолько отвратительными, что решили попробовать, не поможет ли тут озонирование воды. Озон, который буквально «сжигает» большинство органических соединений, превращая их в безвредные углекислый газ и воду, сделал свое дело: вода стала пригодной для питья.

Но вот парадокс: уже после обработки озоном воду продолжали хлорировать! Делали это не по глупости и не для перестраховки, а лишь для того, чтобы не нарушать закон. По закону же питьевая вода должна была попадать к потребителю после обязательного ее хлорирования. Никакой замены хлору законом не предусматривалось. Ничего плохого, кстати, хлорирование не давало: озон уже разрушил органические примеси в воде, а добавленный хлор со временем бесследно улетучивался и не приводил к появлению какого-либо запаха или привкуса. Конец этой истории тоже был «антинаучным». Когда под нажимом властей владельцы различных предприятий вынуждены были прекратить сброс в Скулкилл неочищенных промышленных отходов, станция озонирования была закрыта. Хотя логичнее было бы закрыть станцию хлорирования: как показала практика, озон значительно лучше хлора очищает питьевую воду. В настоящее время озонирование водопроводной воды применяется во все более широких масштабах. Ограничивает применение озона лишь более высокая его стоимость по сравнению с хлором.

А вот такая история произошла в нашей стране. В конце XX века ученые забили тревогу: в земной атмосфере появились и начали расти «дыры» в озоновом слое. Причины этого явления полностью пока не известны. Предполагают, что помимо природных фак-

торов, влияющих на озоновый слой, появились и искусственные. Хорошо известный пример — фреоны. Фреоны — это углеводороды, в которых атомы водорода (некоторые или все) замещены атомами фтора и хлора. Фреоны не ядовиты, многие из них — летучие жидкости или легко сжижающиеся газы. Потому фреоны широко использовали в холодильной технике и для заполнения аэрозольных баллончиков, которые во всем мире выпускаются в огромном количестве: в них заправляют дезодоранты, лаки для волос, освежители воздуха, средства для мытья окон, полировки мебели и т. д. и т.п. Понятно, что в конечном счете все эти фреоны попадают в воздух; так, только в 1973 г. в атмосферу было выпущено 230 тысяч тонн фреонов! Попавшие в воздух фреоны медленно, в течение многих лет и даже десятилетий, поднимаются с потоками воздуха все выше и выше, достигая, наконец, озонового слоя. Тут-то они и проявляют свое коварное действие: разлагаясь под действием солнечной радиации, фреоны высвобождают атомы хлора, которые начинают каталитически разлагать озон, что и приводит к снижению его концентрации. Пока не известно в точности, в какой степени именно фреоны повинны в «озоновых дырах», и тем не менее уже давно пытаются принимать меры, причем самые энергичные. Например, с 15 декабря 1978 г. в США было запрещено производство практически всех аэрозольных баллончиков, содержащих фреоны.

Казалось бы, надо делать все возможное, чтобы снизить выбросы фреонов в атмосферу. Но вот какая история произошла в конце 80-х гг. в Особом конструкторском бюро одного московского института. Там в лаборатории использовали газообразный фреон. Его хранили в стальных баллонах под большим давлением. Регулярно, раз в два месяца, эти баллоны

заменяли новыми. Как это было принято, для получения с завода шести новых, полностью заполненных баллонов с фреоном, необходимо было сдать шесть пустых. Однако случалось так, что к моменту замены (это могло случиться, например, после летних отпусков) был использован не весь фреон. Казалось бы, что за беда — сдай часть баллонов или перенеси обмен еще на два месяца. Но в условиях «плановой социалистической экономики» это грозило серьезными последствиями: раз весь фреон за два месяца не использовали, значит, он в таких количествах предприятию не нужен! Многим советским снабженцам эта ситуация была хорошо знакома: если к сроку не использовать выделенные фонды (деньги, реактивы, оборудование и т.п.), то в следующий раз можно их получить в сильно урезанном количестве или даже не получить вовсе! Так плановой экономике работать проще. Отсюда — огромные запасы сверхнормативного оборудования, материалов, реактивов на советских предприятиях: они появлялись по принципу «бери, когда дают» — на всякий случай, про запас, и чем больше, тем лучше.

Руководитель лаборатории, чтобы выйти из положения, отдал распоряжение рабочим выкатить баллоны во двор и открыть вентили. И целый день сотрудники слышали легкое шипение улетающего в атмосферу фреона. Что поделать — производственная необходимость! Успокаивали себя тем, что шесть баллонов сжатого фреона — не так много по сравнению с целой атмосферой. Как тут было не вспомнить чеховского «Злоумышленника», откручивающего гайки с железнодорожного полотна.

Случались и значительно более печальные (и опасные) примеры вопиющей экологической безграмотности. Рабочий одного электролампового завода вы-

нес с территории довольно много ртути; сделал он это в несколько приемов, так как ведро, заполненное до краев ртутью, весит около 150 кг! Причин для кражи было две. Во-первых, больше с завода вынести было нечего. Во-вторых, ртуть стоит дорого (в десятки раз дороже меди), так что была надежда выгодно ее продать. Однако охотников купить несколько десятков килограммов отравы не нашлось. И тогда какой-то «знаток» посоветовал рабочему использовать тяжелую жидкость на своем приусадебном участке — в то время он как раз устанавливал столбы для ограды. Ему сказали, что если выкопать в земле небольшую ямку, а потом залить в нее ртуть, то она своей тяжестью «продавит землю». Понятно, что земля никак не «продавилась», но в результате вся округа была отравлена ртутью, вероятно, на много веков вперед: ртуть в земле очень медленно превращается в растворимые соединения, а подземные воды разносят их на большие расстояния. Хуже того: металлическая ртуть может превращаться в земле в органические соединения, которые значительно более токсичны.

Об этой опасности следует рассказать чуть подробнее. Чрезвычайно ядовитые производные ртути образуются в результате так называемого биологического метилирования. Этот процесс происходит под действием микроорганизмов, и характерен не только для ртути, но и для мышьяка, селена, теллура. Ртуть и ее неорганические соединения, которые широко используются на многих производствах, со сточными водами могут попасть на дно водоемов. Обитающие там микроорганизмы превращают их в диметилртуть $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, которая относится к числу наиболее ядовитых веществ. Диметилртуть далее легко переходит в водорастворимый катион HgCH_3^+ . Оба вещества поглощаются водными организмами и попадают в пищевую

цепочку: сначала они накапливаются в растениях и мельчайших организмах, затем — в рыбах. Метилированная ртуть очень медленно выводится из организма — месяцами у людей и годами у рыб. Поэтому концентрация ртути вдоль биологической цепочки непрерывно увеличивается, так что в рыбах-хищниках, которые питаются другими рыбами, ртути может оказаться в тысячи раз больше, чем в воде, из которой она выловлена. Именно этим объясняется так называемая «болезнь Минамата» — по названию приморского города в Японии, в котором за несколько лет от отравления ртутью умерло 50 человек и многие родившиеся дети имели врожденные уродства. Опасность оказалась настолько велика, что в некоторых водоемах пришлось приостановить лов рыбы — настолько она оказалась «нашпигованной» ртутью. Страдают от поедания отравленной рыбы не только люди, но и рыбы, тюлени.

Химик находит выход

С еще одной, причем довольно неожиданной, экологической проблемой столкнулся сотрудник Центра научного образования Кейптаунского университета (ЮАР) П.Э. Спаро. Одна из задач Центра состоит в помощи местным школам, которым требуется избавиться от старых химикатов. Такая работа может быть связано с серьезной опасностью; например, в некоторых давно хранящихся реактивах (диэтиловом эфире и др.) могут накапливаться взрывчатые вещества. Непросто утилизировать также запасы калия и других очень активных щелочных металлов. В данном случае опасность была связано не с взрывом, а с отравлением, но Спаро нашел остроумный выход из положения. Что же произошло?

Сотрудники Центра были несколько ошеломлены, когда получили для утилизации наполовину заполненную алюминиевую канистру с жидким сернистым газом. Как следовало из этикетки, она и содержала первоначально 500 г вещества. Ее металлическая завинчивающаяся крышка сильно проржавела и «примерзла» к канистре намертво. Было такое ощущение, что им подсунули для обезвреживания настоящую бомбу! Действительно, при атмосферном давлении SO_2 кипит при температуре минус 10°C . Но в Южной Африке жарко (Кейптаун находится примерно на широте Багдада, только в Южном полушарии), поэтому давление в канистре вполне могло превысить 5 атм (такое давление над жидким SO_2 достигается при 32°C).

Начали думать, что можно предпринять. Предложения были самые интересные. Например, поставить канистру посреди футбольного поля и метким выстрелом пробить в ней дыру. Но ЮАР — не американский «Дикий Запад» середины XIX века, да и пускать тяжелый ядовитый газ в городскую атмосферу тоже не годится. Предельно допустимая концентрация SO_2 в атмосферном воздухе составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$, следовательно, содержимое канистры могло бы отравить около миллиона кубометров воздуха!

И тут Спаро вспомнил, что сернистый газ хорошо растворяется в воде (115 г в литре воды при 20°C), образуя сернистую кислоту. В то же время воду в бассейнах (домашние бассейны в Кейптауне — не очень большая редкость) предписано обрабатывать для дезинфекции порошком гипохлорита кальция, который содержит так называемый «активный хлор» (гипохлорит кальция — один из компонентов хлорной извести). Чтобы вещество медленно выделяло хлор и было активным, необходимо, чтобы вода была чуть подкислена, то есть нужно поддерживать в ней достаточно

низкий уровень pH. В кислой среде гипохлорит разлагается: $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Оксид Cl_2O , подобно хлору, обладает бактерицидным действием.

Итак, автор принес канистру домой, надел купальный костюм и маску и, держа в одной руке канистру, а в другой — тяжелый гаечный ключ, прыгнул в свой бассейн. Находясь под водой, он безуспешно пытался отвернуть пробку. При этом, как он вспоминает, за ним наблюдали двое: жена — очень волнуясь, а собака — с искренним интересом.

Отвернуть пробку так и не удалось. Но оказалось, что пустого места в канистре достаточно, чтобы она плавала на воде, и тут же возникла новая идея. Сернистый газ замерзает при температуре ниже $-75,5^\circ\text{C}$. Почему бы не заморозить канистру (для этого можно использовать жидкий азот, температура которого равна -196°C), продырявить ее и бросить в воду — тогда жидкий сернистый газ, нагреваясь и испаряясь, будет постепенно растворяться в воде бассейна. Чтобы снизить расход жидкого азота, Спаро поставил канистру в домашний морозильник, температура в котором была около -20°C . (При этом опасения жены несколько изменили свою направленность — она стала волноваться уже за сохранность холодильника и продуктов в нем.)

На следующий день автор принес из университета сосуд Дьюара с двумя литрами жидкого азота. Этого количества оказалось достаточно, чтобы за 5 минут канистра охладилась значительно ниже, чем в морозильнике, а ее содержимое затвердело. Попросив жену отойти подальше (собака на эту просьбу не отреагировала) и сделав глубокий вдох, отважный химик, вооружившись большой отверткой, погрузил канистру в воду и пробил в ней дыру. Его мысли при этом вертелись вокруг вопроса, насколько обоснованны законы физической химии; оказывается, даже профессиональные уче-

ные в определенных ситуациях могут в этом сомневаться... К счастью, законы сработали отменно: из отверстия не вышло ни миллиграмма замороженного ядовитого газа. Действительно, уже при температуре плавления ($-75,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) давление паров SO_2 снижается в 80 раз по сравнению с атмосферным, а при $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ — в тысячу раз и составляет менее 1 мм рт.ст. Так что с понижением давления не ядовитый газ должен был выходить наружу, а наоборот — в пробитое отверстие должен был сразу зайти воздух (а в условиях «эксперимента» — вода). Удивительно другое: как канистра выдержала такое снижение давления в ней и не сплющилась в процессе охлаждения! Возможно, в ней, кроме жидкого SO_2 и его паров, был также воздух.

Некоторое время холодная канистра не представляла опасности. Так что можно было спокойно привязать к ней кирпич и бросить в бассейн. Кирпич лег на дно, а канистра висела между дном и поверхностью воды. Вскоре ее содержимое достаточно разогрелось, давление паров SO_2 превысило атмосферное (плюс небольшое давление столба воды), и из отверстия начали выделяться пузырьки газа. В чистой воде было видно, что, поднимаясь, они успевали растворяться, пройдя всего четверть метра, и потому не достигали поверхности. Через 10 минут весь сернистый газ оказался растворенным в воде; никаких следов его запаха в воздухе не чувствовалось, а на опущенном в воду рН-индикаторе надпись «Добавить кислоту» сменилась на «Нормально». Так химику удалось справиться с задачей и при этом получить моральное удовлетворение от применения на практике своих знаний. Все это он описал в заметке «Грандиозный эксперимент с канистрой, или Как обезвредить бомбу и перестать беспокоиться» — очевидная ассоциация с книгой Дейла Карнеги. Статья была опубликована в «Журнале химического образова-

ния», издающемся Американским химическим обществом, — в назидание другим химикам.

Интересно подсчитать концентрацию сернистой кислоты в воде. Домашние бассейны обычно невелики. Пусть его площадь составляет 25 м^2 , а глубина 2 м, тогда объем воды равен 50 м^3 . Если в канистре было 320 г SO_2 (5 моль), то концентрация его в воде составила бы всего 10^{-4} моль/л (6,4 мг/л). Сернистая кислота относится к кислотам средней силы. При таком разбавлении ее диссоциация по первой ступени $\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ проходит практически полностью. Поэтому концентрация ионов водорода в растворе также будет составлять 10^{-4} моль/л, что дает слабокислую среду с $\text{pH} = 4$.

Сорбиновая кислота

Эта история началась в самом конце 1980-х, когда у одного химика появились свои шесть соток, вагончик для жилья и купленные у коллеги кусты черной смородины. И уже в начале 1990-х они начали плодоносить. Да так хорошо, что встал вопрос о сохранении урожая на зиму. Варенье требовало много сахара (он был дорог), а «пятиминутка» — много места в холодильнике, которого не было. Химик быстро выяснил из книг и энциклопедий (до Интернета было еще далеко), что лучший консервант — сорбиновая кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ и ее соли, в основном калиевая. По своему строению это очень простая непредельная кислота — транс, транс-2,4-гексадиеновая, это как раз треть (по длине углеродной цепочки) от линолевой (9,12-октадекадиеновой) кислоты $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$, которая входит (в виде глицерида) в состав животных и растительных жиров. Так, в подсолнечном масле бывает до 60% линолевой кислоты, поэтому неудивительно, что сорбиновая кис-

лота легко усваивается организмом и не оказывает на него вредного действия.

Подтвердилось, что сорбиновая кислота быстро усваивается организмом, а продукты ее метаболизма не оказывают вредного воздействия. Эта кислота и ее соли включены в список допустимых пищевых добавок (E200, E201 и E202) при содержании ее до 0,1%, при этом оптимальной является концентрация 0,05–0,06%, т. е. 0,5–0,6 г на 1 кг продукта. А допустимая суточная доза для человека — примерно 10–12 мг/кг веса. То есть для человека, весящего 70 кг, совершенно безвредной будет доза 0,7–0,8 г, которая содержится в 1,5 кг варенья или компота. Мало кто съедает в день такие количества.

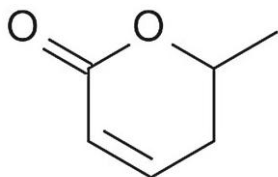
Сорбиновая кислота — прекрасный консервант в слабокислой среде ($\text{pH} \leq 5,5$; при необходимости производят подкисление лимонной кислотой или уксусом), но она не убивает болезнетворные микроорганизмы. Если же продукт достаточно прогрет и обеззаражен, то в нем подавляется дрожжевое брожение и развитие плесени. Так как сорбиновая кислота улетучивается с водяным паром, то при необходимости длительной варки ее добавляют в самом конце, с последующим хорошим перемешиванием для равномерного распределения по всему объему. Сорбиновая кислота позволяет значительно увеличить сроки хранения предварительно прогретых (5 минут при 50–80 °С) соков, фруктовых пюре и компотов, свежепротертых ягод и варенья из них (при этом сахара требуется значительно меньше). Из книги Овчаровой можно узнать, что в пищевой промышленности сорбиновая кислота и ее соли десятилетиями используются для консервирования безалкогольных напитков, плодоягодных соков, хлебопекарных и кондитерских изделий (мармелад, джемы, варенье, кремы), зернистой икры, сыров, колбас, соленых огурцов и квашеной капусты, блюд из мяса и рыбы,

а также для обработки упаковочных материалов для пищевых продуктов. Почти 20% выпускаемой сорбиновой кислоты используется для консервирования сыра: его заворачивают в парафинированную бумагу, обработанную раствором сорбата калия.

В чистом виде сорбиновая кислота — белые игольчатые кристаллы, плавящиеся при 134,5 °С. Даже химически чистая кислота имеет запах, что свидетельствует о ее летучести, которая усиливается при нагревании. Заметная возгонка кристаллов наблюдается при нагреве выше 80 °С. С водяным паром перегоняется без разложения. На воздухе и на ярком солнечном свете сорбиновая кислота разлагается, поэтому хранить ее нужно в герметичной упаковке. В холодной воде почти не растворяется (0,16 г на 100 г воды при 23 °С), растворимость немного увеличивается с температурой (0,6 г при 50 °С и 3,9 г при 100 °С). Намного выше растворимость в этиловом спирте: 14,5 г на 100 мл спирта при 23 °С и 63 г при 75 °С. Соли сорбиновой кислоты растворяются в воде очень хорошо: 138 г сорбата калия в 100 г воды при 23 °С. Однако водные растворы солей нестабильны. Очищается сорбиновая кислота кристаллизацией из кипящей смеси одного объема спирта и двух объемов воды. По силе она соответствует уксусной. При окислении сорбиновой кислоты перманганатом калия образуется смесь из виноградной, щавелевой и уксусной кислот и ацетальдегида. В присутствии кислорода идет цепная реакция автоокисления с образованием 2,5- или 4,5-пероксидов, которые разлагаются с выделением ацетальдегида и фумаровой кислоты.

Впервые сорбиновую кислоту получил в 1859 г. немецкий химик-органик Август Вильгельм фон Гофман. Он выделил ее из сока рябины обыкновенной, от латинского названия которой *Sorbus aucuparia* эта

кислота и получила название. Неудивительно, что ягоды рябины не плесневеют (на самом деле в рябине содержится не сорбиновая, а парасорбиновая кислота — δ -лактон 5-гидрокси-2-гексеновой кислоты).



Лактон

Гофман добавил к соку гашеную известь, упарил раствор, отфильтровал его от осадка и разложил серной кислотой. Получился маслообразный лактон, из которого нетрудно получить саму кислоту. Из 44,5 кг ягод рябины можно получить 90 г парасорбиновой кислоты (выход всего лишь 0,2% в расчете на ягоду) — немало (и рябины, и кислоты). Рябины — потому что собрать такое количество затруднительно, а кислоты — потому что 90 г хватит на 180 кг варенья! Но даже если взять 4,5 кг ягод и получить 9 г, то этого количества хватит для предохранения от плесени 18 кг заготовки на зиму.

В промышленности ее получают конденсацией кетена с кротоновым альдегидом в присутствии кислотных катализаторов (например, BF_3); образующийся лактон гидролизуют и дегидратируют в сорбиновую кислоту. Кетен $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ — газ с резким запахом; его получают пиролизом ацетона. Другой способ — конденсация малоновой кислоты и кротонового альдегида в пиридине: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Для повышения выхода реакцию проводят в течение 5 ч при температуре 70°C . Реакция конденсации — стандартная в студен-

ческом практикуме органической химии. Правда, не со слезоточивым кротоновым альдегидом. Да и пиридин — не подарок. Как-то иностранный аспирант после осаждения полимера пиридином вылил несколько литров использованного растворителя в раковину. Случилось это на одном из верхних этажей в Лабораторном корпусе А МГУ, после чего всем его сотрудникам пришлось выйти на улицу (благо было лето).

Консервированные кристаллы

На костях консервированной рыбы химик однажды заметил твердые комочки. Под сильной лупой эти комочки оказались твердыми прозрачными кристалликами. Испытания показали, что это минерал струвит — двойной фосфат магния и аммония, содержащий кристаллизационную воду: $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Минерал был назван в честь русского дипломата Генриха Струве (1772–1851).

В природе струвит встречается редко, но вещество этого состава хорошо известно химикам-аналитикам. Осаждение двойного фосфата аммония-магния используют как качественную реакцию на фосфат-анионы или на катионы магния. Реакцию проводят в слабощелочной среде, при которой фосфаты находятся в растворе в виде гидрофосфата: $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$. Получается белый мелкокристаллический осадок, который практически нерастворим в воде, но растворяется в разбавленных кислотах. Образование осадка может происходить не сразу; чтобы ускорить кристаллизацию, стенку пробирки надо потереть стеклянной палочкой. Этот старинный прием создает на стенках центры кристаллизации, и дальше выпадение осадка идет легко. При сильном увеличении в осадке видны кристаллы

характерной формы. С помощью этой простой реакции можно обнаружить фосфат-анионы в удобрениях и даже в напитках типа «Пепси» или «Фанта» (в небольших концентрациях в них добавляют свободную фосфорную кислоту). Фосфат магния-аммония имеет довольно редкую особенность: его растворимость в воде уменьшается при повышении температуры — от 0,52 г/л при 20 °С до 0,19 г/л при 80 °С.

Как же появился струвит в консервах? То, что в рыбьих костях много фосфора, общеизвестно. Богатую фосфором рыбную муку используют как пищевую добавку к корму сельскохозяйственных животных и птиц. Ну, а магний в небольших количествах мог попасть в консервы с морской водой. Вот при длительном хранении и выросли в банке мелкие кристаллики. Кстати, для человека они совершенно безвредны.

Не исключено, однако, что кристаллы фосфата выросли на костях еще при рыбьей жизни. Ведь кристаллы струвита встречаются при мочекаменной болезни у собак и кошек, а также у людей — в почках и в мочевом пузыре. У рыб мочевого пузыря нет, так что если отложение струвита на костях произошло еще в живой рыбе, то это можно рассматривать как некий аналог подагры — болезни, которую в народе называют «отложением солей».

Нитрат аммония

Немного этимологии

Термин «нитрат» пришел в русский язык в первой половине XIX века из французского, а во французский — из новолатинского: *nitrogenium* — азот. Латинское же название происходит либо от древнеегипетского *ntr* (как читались гласные в Древнем

Египте, точно не известно), либо от древнееврейского *neter*: это слово дважды встречается в Библии (Иеремия 2:22, Притчи 25:20) и переводится обычно как щелок или сода. В Древнем Египте это слово означало соду — природную смесь карбоната и гидрокарбоната натрия, которая содержится в небольших египетских соляных озерах Вади-Натрун. В Древнем Израиле слово *neter* означало другую «щелочную соль» — поташ (карбонат калия), который в большом количестве содержится в золе некоторых растений. Однако до XVII века эти соли, карбонаты натрия и калия, не умели отличать друг от друга. (Сейчас это легко сделает школьник, поместив в огонь крупинку вещества: сода даст желтый цвет, а поташ — фиолетовый.) Затем этот термин попал в греческий (*νίτρον*) и латинский (*nitrum*) языки; так греки и римляне называли природную щелочь — соду, а позднее — селитру. На латыни *sal nitrum* — «щелочная соль», отсюда и термин «селитра». По-английски селитра — *saltpetre*, от англ. *salt* — соль и греч. *petros* — камень: селитра иногда появлялась на камнях в виде солеподобного налета.

Название же катиона (аммоний) происходит в конечном счете от греческого написания имени древнеегипетского бога солнца Амона: Ἄμμων. Храм Амона в оазисе Сива в холодные дни отапливался верблюжьим кизяком, при сгорании которого выделяется аммиак, который в присутствии хлоридов образует хлорид аммония. Это вещество отлагалось на стенах храма в виде блестящих бесцветных игольчатых кристалликов. Римляне называли эти кристаллики *sal ammoniacus*, то есть аммонова соль. От латинского названия и произошел термин «аммоний» в европейских языках, а также множество других терминов, в том числе амины.

Нитрат аммония как удобрение

Аммиачная селитра (аммонийная селитра, нитрат аммония NH_4NO_3) — вещество, знакомое большинству работников сельского хозяйства, а также садоводам и огородникам, владельцам «шести соток». Эта селитра — прекрасное азотное удобрение, содержащее 34,4% азота, причем сразу в двух формах: нитратной и аммонийной. Еще это удобрение называют безбалластным, поскольку кроме азота оно содержит только водород и кислород. Нитрат-анионы, как и катионы аммония, легко усваиваются растениями. Однако, в отличие от ионов NO_3^- , катионы NH_4^+ хорошо удерживаются почвой, что предохраняет их от быстрого вымывания. Внесение в почву 1 т этой аммиачной селитры дает дополнительно 7 т пшеницы, 35 т свеклы, 40 т картофеля!

Возникает вопрос: как же ионы NH_4^+ и NO_3^- всасываются растениями? Ведь при поступлении из почвы в корни растений катионов произойдет их обогащение положительными зарядами и обеднение этими зарядами почвы. Дисбаланс зарядов должен произойти и при поступлении в корни растений анионов. И то, и другое должно нарушать электронейтральность и корней, и почвы, что невозможно. Конечно, можно предположить, что из аммиачной селитры в почве корни всегда одновременно и в одинаковом количестве всасывают и катионы, и анионы, так что баланс зарядов не нарушается. Однако такой ответ несостоятелен. Во-первых, аммиачный и нитратный азот поглощается корнями с разной скоростью. А во-вторых, что еще убедительнее, этот ответ никак не объясняет механизм всасывания корнями таких удобрений, как калиевая KNO_3 или натриевая NaNO_3 селитра, а также сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. На самом деле при всасывании из почвы ионов аммония (или других катио-

нов) корни одновременно выделяют в почву ионы H^+ , а при всасывании нитрат-ионов (или других анионов) корни выделяют эквивалентное количество ионов OH^- . Конечно, в первом случае почва немного подкисляется, а во втором — становится более щелочной. Иногда это может быть полезным, но не всегда. Применение аммиачной селитры не меняет кислотность почвы, что может считаться в ряде случаев большим преимуществом этого удобрения. Ионы аммония под действием живущих в почве нитрифицирующих бактерий окисляются в нитрат-анионы, которые хорошо усваиваются растениями. Необходимость минеральных удобрений для растений установил немецкий химик Юстус Либих (1802–1873).

В качестве жидкого удобрения применяется также смесь водных растворов карбамида (мочевины) и аммиачной селитры, сокращенно КАС. Этот раствор не токсичен и не взрывается.

Средние века

С древних времен была известна только так называемая индийская селитра — нитрат калия KNO_3 . Этот редкий минерал привозили из Индии, тогда как в Европе природных источников селитры не было. Индийскую селитру использовали исключительно для производства пороха. Про азотные удобрения тогда никто не слышал, а Либих заговорил о них только в середине XIX века. Нитрат аммония впервые получил в 1659 г. немецкий аптекарь и химик Иоганн Рудольф Глаубер (1604–1670), описав ее в своей «Фармакопее». Поскольку при осторожном нагревании нитрат аммония полностью «исчезал», а для горючих веществ действовал, как хорошая «растопка», его называли *volatile alkali nitrum flammans* (от лат. *flamma* — пла-

мя, огонь) — «летучей щелочной содой солью, поддерживающей горение». Сейчас аммиачную селитру получают из аммиака и азотной кислоты: $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$. Но аммиак был открыт только в 1774 г. английским химиком Джозефом Пристли (он назвал этот газ «щелочным воздухом»). Глаубер действовал иначе. В 1648 г. он впервые получил крепкую азотную кислоту, действуя концентрированной серной кислотой на калиевую селитру. Этот способ (с заменой калиевой селитры на более дешевую — натриевую) применялся до начала XX века. Действуя разбавленной азотной кислотой на карбонат аммония, Глаубер впервые получил нитрат аммония: $2\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Карбонат аммония был уже известен алхимикам. Его описание Раймондом Луллием относят к 1270 г. Для получения углекислого аммония использовались разные способы, один другого лучше. Так, впервые эта соль была получена, вероятно, путем сухой перегонки органических остатков, содержащих азот (рога, волосы, ногти). Другой способ — перегонка разложившейся мочи. Впоследствии был найден еще один способ: нагревание нашатыря (хлорид аммония, *sal ammoniacum*) с содой (карбонатом натрия); оба вещества были известны с глубокой древности. Этот способ был более подходящий для химиков, чем для алхимиков, хотя бы потому, что для него можно записать уравнение реакции: $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NaCl}$ (растворимость в воде хлорида натрия намного меньше, чем карбоната аммония). Карбонат аммония называли *sal volatile* — летучей солью, потому что при нагревании вещество «испарялось»: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Выделение большого объема газов при термическом разложении этого вещества используется в хлебопечении и кондитерской промышленности в качестве «пекарского

порошка» (пищевая добавка E503). Значительно позднее было установлено, что промышленный продукт на самом деле является двойной солью гидрокарбоната и карбамата (соли карбаминовой кислоты) аммония: $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{COONH}_4$. Вероятно, эта двойная соль была и у Глаубера, что не помешало использовать ее для получения нитрата аммония.

Физические свойства

Нитрат аммония очень хорошо растворяется в воде. В 100 г ледяной (0 °С) воды растворяется 118,3 г вещества. Растворимость быстро увеличивается при повышении температуры: при 20 °С — 192 г, при 50 °С — 344 г, а при 100 °С — 871 г! Нитрат аммония известен тем, что процесс его растворения в воде сильно эндотермичен. При растворении 80 г этой соли (1 моль) в 1 л воды поглощается 24 кДж тепловой энергии. Это свойство используют (например, спортивные врачи) для оказания первой медицинской помощи при сильных ушибах, растяжении связок или суставов и т.п. Холод способствует снижению воспалительной реакции в тканях и остановке кровотечения. В так называемые гипотермические пакеты (они бывают разных видов) помещают сухой нитрат аммония и полиэтиленовый пакет с водой.

Более сильным охлаждающим эффектом сопровождается растворение в воде (из распространенных веществ) только нитрат и перхлорат калия. Но эти вещества намного дороже. И нитрат, и тем более перхлорат калия намного опаснее нитрата аммония. А главное — растворимость этих веществ значительно ниже: 31,6 г/100 г H_2O для KNO_3 и 1,8 г/100 г H_2O для KClO_4 при 20 °С. Сильным охлаждением сопровождается также растворение в воде кристаллогидратов гидро-

фосфата, сульфата и тиосульфата натрия. Но экономически использование нитрата аммония выгоднее.

Нитрат аммония в мелкораздробленном виде — бесцветная гигроскопичная масса, расплывающаяся на воздухе. При медленной кристаллизации из раствора нитрат аммония выпадает в виде блестящих пластинок или игл. При 169,6 °С чистый нитрат аммония плавится.

Химические свойства

При медленном нагревании сухого нитрата аммония он плавится, а при более высоких температурах происходит разложение, которое полностью заканчивается при 210 °С: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$. В этой реакции образуется оксид азота (I), он же — закись азота, а также «веселящий газ». Это был первый в истории медицины газ, который стали применять для наркоза, но при передозировке он становится смертельно ядовитым. Достаточно чистый оксид азота (I) получается только из совершенно сухой селитры, не содержащей примесей. Продающаяся в качестве удобрения аммиачная селитра недостаточно чиста, чтобы использовать ее для получения закиси азота.

При температуре выше 200 °С механизм разложения нитрата аммония меняется: $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Нитрат аммония содержит одновременно и потенциальный окислитель (нитрат-анион), и потенциальный восстановитель (катион аммония), поэтому это вещество может представлять опасность. Нагревание его водного раствора при тщательно контролируемых условиях приводит к медленному спокойному разложению. Но быстрый сильный нагрев выше 270 °С может привести к взрыву. Детонацию твердого слежавшегося нитрата аммония может вызвать удар-

ная волна от взрыва инициирующего вещества; скорость детонации 2570 м/с. Разные примеси значительно понижают стабильность твердого нитрата аммония. Энергия же взрыва повышается при добавлении к аммиачной селитре горючих веществ. В 1885 г. француз П.А. Фавье получил мощные дробящие составы, смешивая нитрат аммония с органическими нитросоединениями, например с динитронафталином. Из чисто рекламных соображений Фавье назвал эту смесь аммонитом: звучное название напоминало хорошо известный тогда динамит, открытый в 1866 г. Аммониты Фавье быстро приобрели широкую популярность. Со временем их видоизменяли, совершенствовали, выпускали в разных вариантах. Аммониты широко применяются в качестве взрывчатого вещества в горном деле. Смесь нитрата аммония с толом (тринитротолуолом) называется аммотолом. В настоящее время из нитрата аммония в больших количествах (миллионы тонн в год) получают АСДТ (от Аммиачная Селитра/Дизельное Топливо, англ. *ANFO: Ammonium Nitrate/Fuel Oil*), а также аммонал (**аммоний** + **алюминий**). Эти смеси широко используются в качестве дешевых взрывчатых веществ в промышленности и горном деле. Интересно, что впервые взрывчатку (порох) для добычи руды применили в России в 1617 г. В конце XVIII века аммиачную селитру пытались добавлять к пороху, впрочем, без особого успеха: это вещество на воздухе быстро отсыревает.

Несчастные случаи

Известно несколько взрывов, виновником которых был нитрат аммония. Самый, известный и исключительно разрушительный произошел 21 сентября 1921 г. на химическом заводе фирмы *BASF* близ небольшого по-

селка Оппау на юго-западе Германии (сейчас это часть города Людвигсхафена-на-Рейне). Компания *BASF* работала там с 1865 года. В качестве побочного продукта на заводе получали двойную соль нитрата и сульфата аммония $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, которую складировали на открытом воздухе для продажи в качестве удобрения. Масса вещества со временем достигла нескольких тысяч тонн. Сотрудники завода считали, что это вещество не представляет никакой опасности: в нитрате в качестве «разбавителя» было 45% сульфата. Кроме того, аммиачная селитра на воздухе сыреет и теряет свои взрывчатые свойства. В течение многих лет от этой груды откалывали слежавшиеся и затвердевшие куски с помощью небольших зарядов бризантных взрывчатых веществ. Такое повторялось сотни раз, но очередная рутинная операция по отгрузке удобрения привела к детонации всей огромной кучи, масса которой оценивалась в 12 000 тонн (около 5,4 килотонны в тротиловом эквиваленте: треть мощности ядерной бомбы, сброшенной на Хиросиму!). Последствия были ужасные. На месте взрыва образовался большой кратер размером 90 на 125 м и глубиной 20 м, около 600 человек погибли, полторы тысячи были ранены, семь тысяч остались без жилья: ударная волна разрушила не только Оппау, но и постройки в радиусе 10 км. Стекла же в домах были выбиты на расстоянии до 70 км.

Причину неожиданного взрыва тогда не поняли: проведенные до этого взрывные испытания не выявили возможности детонации двойной соли, содержащей 55% нитрата. Однако в 1983 г. специалист по взрывчатым веществам Тадао Йошида обнаружил, что эта смесь все же может детонировать. Вероятно, произошло случайное загрязнение места взрыва пролитым топливом или смазочными маслами от транспортных средств, на которые грузили удобрение.

После взрыва в Оппау произошел еще ряд крупномасштабных взрывов нитрата аммония. Часто это происходило с селитрой, погруженной в мешки или находящейся в виде кучи и подвергшейся сильному нагреву при пожаре. В апреле 1947 г. в порту города Техас-Сити в США загорелся сухогруз, который был загружен аммиачной селитрой в 50-килограммовых бумажных мешках. (В таких же мешках и в таком же количестве аммиачная селитра расфасовывается и сейчас.)

К утру 16 апреля было уже загружено 2100 тонн селитры, когда из трюма пошел дым. Вскоре начался пожар, завершившийся сильнейшим взрывом, от которого полностью выплеснулась вода из того места, где стоял корабль, обнажив дно! Взрывная волна была такой силы, что срезала крылья у двух самолетов, наблюдавших за тушением пожара. А ночью взорвались еще два находившихся недалеко парохода с грузом селитры и серы. Город Техас-Сити был разрушен на две трети, погибло свыше 580 жителей и рабочих, более 5000 были ранены. Ущерб оценивался в 100 миллионов долларов (сейчас это более миллиарда). Предполагают, что причиной возгорания был окурок: некоторые грузчики курили, и это им не запрещалось. А селитра, разлагаясь при пожаре, является источником кислорода. И даже при не очень сильном нагреве выделяющийся оксид азота(I) поддерживает горение не хуже чистого кислорода! А на корабле всегда есть чему гореть; достаточно вспомнить школьный опыт горения стальной проволоки в кислороде.

Но и этот взрыв не был последним. В ноябре 1988 г. в Канзас-Сити (США) взорвались два трейлера, перевозившие 21 т аммиачной селитры. В сентябре 2001 г. во Франции на заводе AZF в Тулузе взорвался ангар, в котором находилось 300 тонн нитрата аммония. Тогда погибло около 30 человек. В апреле 2013 г. в США

на заводе удобрений в городе Уэст (штат Техас) из-за пожара на складе взорвалось 150 тонн аммиачной селитры. На месте взрыва образовалась воронка диаметром 28 м и глубиной 3 м; 14 человек погибли и около 200 получили ранения.

Замена в нитрате аммония одного атома водорода на гидроксильную группу дает значительно более опасный нитрат гидроксиламина $(\text{NH}_3\text{OH})\text{NO}_3$, который может взорваться самопроизвольно.

Еще раз Оппау узнал, что такое взрывчатка, во время Второй мировой войны. В ходе 121 налета на Людвигсхафен и Оппау 13 000 бомбардировщиков союзников разбомбили город и химический завод, на который сбросили 53 000 фугасных бомб и 2,5 миллиона небольших магниевых зажигательных бомб. В результате завод полностью прекратил работу.

Цветная соль

Окрашенных в разные цвета солей известно огромное множество. Например, окрашены многие соли переходных металлов, в которых атомы металла находятся в составе катиона (соли меди, хрома, кобальта, никеля и др.), или в составе кислотного остатка (ванадаты, хроматы и дихроматы и др.). Здесь же речь пойдет только об одной, зато самой известной соли — поваренной, она же хлорид натрия NaCl . Ионы натрия и хлора образуют простую кубическую решетку, хотя внешняя форма кристаллов может быть разной, в зависимости от условий роста. Кристаллы соли тяжелые, их плотность (2,165 при 20 °С) существенно больше плотности красного кирпича! При нагреве до 801 °С кристаллы плавятся, а при 1455 °С соль кипит. Хлорид натрия — единственное вещество, растворы которого имеют чисто соленый вкус.

В природе хлорид натрия находится или в водном растворе морей и океанов (а также в виде осадка при выпаривании соленой воды), или в виде подземных кристаллов каменной соли. В последнем случае это минерал галит (от греч. *hals* — соль). От этого слова произошел и химический термин галоген («рождающий соль»), и множество названий, которые можно найти на географической карте; в этом отношении с солью не может сравниться никакое другое вещество. В России это Усолье, Сольцы, Солигалич, Соликамск, Сольвычегодск, деревни Соли Большие, Соли Малые и Соль Горькая, Соль-Илецк, реки Солоница, Усолка (и не одна) и т. д. А еще река Соленая на Украине, Солигорск в Белоруссии; в Европе — город Галле (*Halle*) в Германии, родина Моцарта Зальцбург, река Зальцах и коммуна Халльштатт (*Hallstatt*) в Австрии, соляные копи около которой разрабатывались за сотни лет до появления Рима; Солткоккс в Шотландии, озеро Солтон-Си, Большое Соленое озеро и город Солт-Лейк-Сити в США... Под Москвой тоже есть залежи галита, но глубоко — 1700 м под поверхностью, поэтому соль здесь не добывают.

Свободные от примесей кристаллы NaCl, не имеют окраски. Продажная соль крупного помола часто имеет серый цвет из-за включений микроскопических глинистых частиц. Желтый цвет соли связан с примесью соединений железа (основные оксиды), а красный цвет кристаллам галита могут придавать мелкие частицы гематита (он же кровавик); это оксид железа(III) Fe_2O_3 . На юге России выпадающая из некоторых соляных озер поваренная соль окрашена в розовый цвет благодаря водоросли *Dunaliella salina*. Эта водоросль может жить в соляном рассоле, а окраску соли придает содержащийся в водоросли бета-каротин. Другой источник розовой соли находится

в Чокракском соленом озере на юге Крыма. Там обитают галлофилы — солелюбивые бактерии, в мембране которых до 75% массы приходится на белок бактериородопсин пурпурного цвета. Галлофилам обязана своим цветом малиновая соль с запахом фиалки, которая добывалась в соляных озерах в низовьях Волги и поставлялась ко двору Екатерины II.

Бывает даже черная соль, окрашенная остатками органических веществ. Есть различные виды соли черного цвета. Издавна известна черная «четверговая соль». Название появилось потому, что такую соль готовили в последний четверг Великого поста. Ее готовили из обычной поваренной соли путем пропекания в печи вместе с ржаной мукой или сухой квасной гущей до обугливания органических веществ, при этом соль чернела. Четверговую соль готовили на весь предстоящий год; считалось, что она способствует очищению тела и души, оберегает от недоброжелателей и вредной магии. Это народное верование в целительную силу четверговой соли восходит к древним дохристианским языческим суевериям. Те, кто пробовал такую соль, говорят, что ощущение такое, как будто на зубах хрустит уголь. А может быть, и «не как будто». В общем, на любителя. Кстати, похожую «соль с углем» делают и в Корее, только источником угля служит бамбук, в котором прокаливают обычную соль.

Так называемая «черная гималайская соль» на самом деле не черная, а розовая, иногда темно-розовая. Ее добывают в вулканических районах Индии и Пакистана. Такая соль ощутимо пахнет сероводородом, который, вероятно, адсорбирован на поверхности кристалликов. При хранении в открытом виде запах сероводорода постепенно улетучивается.

Но самые красивые кристаллы каменной соли окрашены в синий или фиолетовый цвет разной ин-

тенсивности. Такие кристаллы находили в рудниках Австрии, Англии, Германии, Испании, Италии, России, Франции. В неевропейских странах синяя каменная соль встречается редко. Часто ее окраска не равномерная, а в виде пятен или полос. Если такую темно-синюю соль растворить в воде, то образуется совершенно бесцветный раствор. Давно выяснили, что синяя окраска как-то связана с радиоактивным облучением. На это указывало соседство синих кристаллов с солями калия, которые содержат радиоактивные калий-40 (период полураспада $1,248 \cdot 10^9$ лет, содержание в природном калии 0,0117%) и рубидий-87 (период полураспада $4,923 \cdot 10^{10}$ лет, содержание в природном рубидии 27,8%). Оба нуклида — источники β -частиц и находятся в составе минерала сильвина (хлорид калия KCl), а также других калийных солей, соседствующих с кристаллами галита.

Есть и прямые доказательства радиоактивного воздействия на синие кристаллы галита, а также многих других минералов. Например, так называемые плеохроичные ореолы, которые вызываются α -излучением микроскопических частиц минералов, содержащих атомы урана или тория. В природном кристалле вокруг такого включения (его называют радиоцентром) образуется сферическая поверхность (в сечении — кольцо), радиус которой составляет десятки микрометров и определяется дальностью проникновения α -частиц. Поскольку при распаде урана и тория последовательно образуется ряд α -излучателей, то обычно вокруг включения образуется несколько сферических поверхностей, радиус которых соответствует пробегу α -частиц различных энергий. Если кристалл расколоть и отшлифовать, то в поле поляризационного микроскопа эти сферические поверхности проявятся в виде окрашенных кольцевидных образований (отсюда их название,

от греч. πλέον — больше и χρώμα — цвет). Интенсивность окраски зависит от времени воздействия; так можно определить возраст минерала.

Чтобы «прокрасить» кристалл галита не на микроны, а на сантиметры, нужен не точечный, а объемный источник проникающего излучения. Это может быть природный β-излучатель или искусственное облучение рентгеновскими лучами. Бета-лучи (быстрые электроны) обладают значительно большей проникающей способностью, чем альфа-частицы: в биологические ткани они проникают на глубину до 2,5 см (альфа-частицы — всего на 0,03 мм). В кристаллы солей β-частицы проникают в среднем всего на 1,5 мм. Почему же соседний кристалл сильвина окрашивает своим излучением кристаллы галита? Ведь β-частицы должны почти полностью поглощаться самим калийным минералом! Это так, если облучение продолжается недолго. Однако возраст синих кристаллов галита оценивается в сотни миллионов лет, и этого достаточно для возникновения синей окраски: энергия β-частиц, в отличие от α-частиц, не постоянна и распределена в очень широком диапазоне, от нуля до некоторой максимальной энергии. Как показывают расчеты, за 500 млн лет энергии наиболее проникающих бета-частиц вполне достаточно, чтобы возникло синее окрашивание соседних кристаллов галита. Кроме того, радиоактивные примеси могут быть не «рядом» с кристаллами галита, а внутри их. Так, анализ синей каменной соли Соликамского месторождения показал присутствие в ней 0,54% суммы хлоридов калия и рубидия. Что позволило рассчитать дозу радиации за сотни миллионов лет, и она оказалась очень большой.

В лабораторных условиях «окрасить» в синий цвет кристалл NaCl можно и в отсутствие радиации. Для этого нужно поместить кристалл вместе с небольшим кусочком натрия в воздухонепроницаемую емкость

(например, в металлическую банку с плотной крышкой) и сильно нагреть ее на пламени газовой горелки.

Чем же конкретно обусловлено синее окрашивание — природное или искусственное? Когда кристалл галита облучается β -частицами (быстрыми электронами), они частично захватываются дефектами решетки, образуя F-центры (от нем. *Farbe* — цвет). Однако эти центры поглощают только в сине-фиолетовой области спектра и потому могут объяснить только желтую окраску некоторых кристаллов соли. При облучении растворов и кристаллов хлорида натрия может образоваться довольно стабильный анион-радикал Cl_2^- , но он тоже желтого цвета и поглощает при длинах волн менее 440 нм. Синяя окраска кристаллов NaCl возникает, когда концентрация F-центров становится большой и они начинают объединяться. Это приводит в конечном счете к захвату электронов из вакансий ионами Na^+ с образованием коллоидных включений металлического натрия; эти включения видны в ультрамикроскоп. Одновременно в спектре поглощения появляется полоса в видимой области. Максимум в спектре линейно сдвигается в зависимости от размера коллоидных частиц. Так, максимуму около 575 нм на приведенном спектре соответствует размер коллоидных частиц около 20 нм. В такой частице содержится 200 тысяч атомов натрия. Включения натрия в природных синих кристаллах занимают по объему всего ли около 0,0001%.

В последние годы в продаже появились красивые изделия из каменной соли розового цвета. Эта соль образовалась очень давно, примерно 250 млн лет назад. Сейчас ее добывают в отрогах Гималаев в виде больших блоков, которые распиливают и используют для изготовления декоративных ламп, а также кирпичей и плиток, которые применяют в декоративных це-

лях. Используют такую соль и традиционным способом — в кулинарии.

Она содержит до 5% примесей множества химических элементов, а розовый цвет придают ей соединения трехвалентного железа.

Похожий цвет имеет и розовая (красная) гавайская соль. Это обычная морская осадочная соль, которую добывают в основном в Калифорнии (а когда-то — на Гавайях). Цвет этой соли обусловлен в основном глинистыми включениями, то есть в конечном счете тоже соединениями железа. Иногда к этой соли добавляют активированный уголь и другие добавки, и тогда эта соль становится черной.

Необычный цвет поваренной соли привел к появлению множества легенд, мифов и лженаучных измышлений. Вот только один пример рекламы: «Гавайская соль представляет собой трасмутированную энергию и является очищенной сутью Света. Гавайская соль стирает негатив, а также помогает в вопросах купли-продажи недвижимости. Гавайскую соль используют для очищения пространства от духов, предотвращения несчастных случаев».

В чем растворяется золото?

Самородное золото, вероятно, было первым металлом, с которым познакомился человек. С древнейших времен блеск золота сопоставлялся с блеском солнца, на латыни — *sol*; отсюда и русское название этого металла. Английское *gold*, немецкое *Gold*, голландское *goud*, шведское и датское *guld* (отсюда, кстати, гильдены) в европейских языках связаны с индоевропейским корнем *ghel* и даже с греческим богом солнца Гелиосом. Латинское название золота *aurum* означает «желтое» и родственно с Авророй (*Aurora*) — утрен-

ней зарей. Яркий желтый цвет ассоциируется с золотом и в поэтических произведениях: «В багрец и золото одетые леса...» (А.С. Пушкин).

У алхимиков золото считалось «царем металлов», его символом было лучезарное солнце, а символом серебра — луна (в этой связи интересно, что отношение цены золота и серебра в Древнем Египте соответствовало отношению солнечного года к лунному месяцу). Когда алхимики открыли царскую водку — смесь соляной и азотной кислот, они с удивлением обнаружили, что она растворяет золото! Так появился символический средневековый рисунок: лев (царская водка), пожирающий солнце (золото). В современных обозначениях процесс растворения золота в царской водке выглядит несколько иначе: $\text{Au} + 4\text{HCl} + \text{HNO}_3 = \text{HAuCl}_4 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$. После осторожного выпаривания такого раствора выделяются желтые кристаллы комплексной золотохлористоводородной кислоты $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



*Алхимическая
аллегория
растворения золота
в царской водке*

Но только ли царская водка способна воздействовать на золото? Оказывается, золото не может сопротивляться действию многих веществ и смесей. Из простых веществ на золото действует озон (образуется коричневый оксид Au_2O_3), а при нагревании оно реагирует с газообразными фтором, хлором, бромом

и иодом с образованием тригалогенидов: оранжевого фторида AuF_3 , красного хлорида $AuCl_3$, коричневого бромида $AuBr_3$ и темно-зеленого иодида AuI_3 (поэтому золотые кольца боятся иодной настойки; как показал эксперимент, иодная настойка довольно быстро растворяет золотое покрытие с позолоченных электрических контактов). Иодид AuI_3 при повышенной температуре отщепляет иод с образованием светло-желтых кристаллов AuI . С хлорной водой золото реагирует уже при комнатной температуре с образованием $HAuCl_4$. Растворяется золото и в жидком бrome.

Помимо царской водки, золото растворяется также в горячей концентрированной селеновой кислоте H_2SeO_4 , которая при этом восстанавливается до селенистой: $2Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_3 + H_2SeO_3 + 3H_2O$. Если к горячей серной кислоте добавить окислитель (нитрат, перманганат, хромовую кислоту, диоксид марганца и др.), такой раствор тоже будет действовать на золото.

Намного легче золото растворяется уже при комнатной температуре (при доступе воздуха) в водных растворах цианидов щелочных и щелочноземельных металлов. Реакции способствует образование очень прочных комплексных цианидов: $4Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 = 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$. Этот процесс (цианирование), открытый в 1843 г. русским инженером П.Р. Багратионом, лежит в основе важного промышленного способа извлечения золота из руд. А при анодном растворении золота в растворе щелочи (KOH) образуется аура́т калия $K[AuO_2]$ и анодный осадок Au_2O_3 .

Как видим, золото далеко не так «благородно», как это принято считать. Оно реагирует со многими химическими веществами. Правда, в быту с этим явлением, как правило, можно не считаться. Ведь трудно представить, чтобы кто-то опустил палец с золотым коль-

цом в горячий концентрированный раствор селеновой кислоты. Хотя лучше избегать контакта золотых изделий с иодной настойкой — водно-спиртовым раствором иода и иодида калия, который действует на золото: $2\text{Au} + \text{I}_2 + 2\text{KI} = 2\text{K}[\text{AuI}_2]$ (и тем более на медь или серебро, с которыми золото сплавлено). А вот работникам цианидных и других производств необходимо считаться с возможностью корродирования золотых изделий!

Загадочный элемент — полоний

Открытие полония

Мало кому известно, что существование этого элемента предсказал в 1870 г. Д.И. Менделеев, а в 1889 г. он уточнил свойства не известного тогда элемента с порядковым номером 84. Менделеев назвал его дивителлумом (на санскрите — «второй теллур») и предположил, что атомная масса нового элемента будет близка к 212. Конечно, Менделеев не мог предвидеть, что этот элемент окажется неустойчивым: в те времена возможность превращения элементов считались алхимическим пережитком.

Полоний — первый радиоактивный элемент, открытый в 1898 г. супругами Кюри. Когда Мария Склодовская-Кюри обнаружила сильную радиоактивность некоторых минералов, она начала поиски элемента, ответственного за это свойство. Мария тестировала на радиацию одно вещество за другим — все, которые она только могла достать, одолжить в химических лабораториях, выпросить в минералогических музеях (она не только аккуратно возвратила образцы владельцам, но и выразила им благодарность в своей

публикации). Из веществ, не содержащих уран, активность проявили только соединения тория. Когда оказалось, что сильную активность проявляет урановая смоляная руда (в основном это оксид U_3O_8), Мария Кюри, которая была прекрасным химиком, решила выделить из этого соединения источник радиации.

Начала она с традиционного качественного химического анализа минерала по стандартной схеме, которая была предложена немецким химиком-аналитиком Карлом Ремигиусом Фрезениусом еще в 1841 г. и по которой многие поколения студентов в течение почти полутора веков определяли катионы металлов так называемым «сероводородным методом». Вначале у нее было около 100 г минерала; затем американские геологи подарили ее мужу Пьеру Кюри еще 500 г. Проводя систематический анализ, Мария каждый раз проверяла отдельные фракции (осадки и растворы) на радиоактивность с помощью чувствительного прибора — электрометра, изобретенного ее мужем. В ходе химического анализа неактивные фракции отбрасывались, активные анализировались дальше. Марии помогал один из руководителей химического практикума в Школе физики и промышленной химии в Париже Густав Бемон.

Мария растворила минерал в азотной кислоте, выпарила раствор досуха, остаток вновь растворила в воде и пропустила через раствор ток сероводорода. Выпал черный осадок, который мог содержать нерастворимые сульфиды свинца, висмута, меди, мышьяка, сурьмы и ряда других металлов. Осадок был радиоактивным, хотя уран и торий остались в растворе. Это был первый признак существования нового радиоактивного элемента. Мария обработала осадок сульфидом аммония, чтобы отделить мышьяк и сурьму — они в этих условиях образуют растворимые тиосоли, например, $(NH_4)_3AsS_4$

и $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_3$. Раствор не обнаружил радиоактивности и был отброшен. В осадке остались сульфиды свинца, висмута и меди. Этот осадок Мария снова растворила в азотной кислоте, добавила к раствору серную кислоту и выпарила на пламени горелки до появления густых белых паров SO_3 . В этих условиях летучая азотная кислота полностью удаляется, а нитраты металлов превращаются в сульфаты. После охлаждения смеси и добавления холодной воды в осадке оказался нерастворимый сульфат свинца PbSO_4 — активности в нем не было, и он был отброшен. К отфильтрованному раствору добавили крепкий раствор аммиака. При этом снова выпал осадок, на этот раз — белого цвета; он содержал смесь основного сульфата висмута $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$ и гидроксида висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$. В растворе же остался комплексный аммиакат меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ярко-синего цвета. Белый осадок, в отличие от раствора, оказался сильно радиоактивным. Поскольку свинец и медь были уже отделены, в белом осадке был висмут и примесь нового элемента.

Мария снова перевела белый осадок в темно-коричневый сульфид Bi_2S_3 , высушила его и нагрела в вакуумированной ампуле. Сульфид висмута при этом не изменился (он устойчив к нагреву и лишь при 685°C плавится), однако из осадка выделились какие-то пары, которые осели в виде черной пленки на холодной части ампулы. Пленка была сильно радиоактивной и, очевидно, содержала новый химический элемент — аналог висмута в периодической таблице. Это был полоний — в то время третий после урана и тория радиоактивный элемент (в том же 1898 г. был открыт также радий). Как потом выяснилось, сульфид полония при нагревании в вакууме легко разлагается и возгоняется — его летучесть примерно такая же, как у цинка. Этим свойством до сих пор пользуются для получения металлического полония.

Супруги Кюри не спешили дать имя новому элементу. Ведь черного налета на стекле было так мало, что его невозможно было даже взвесить, а одной радиоактивности для признания вещества новым элементом было недостаточно. Коллега и друг супругов Кюри французский химик Эжен Анатоль Демарсе, специалист в области спектрального анализа (в 1901 г. он открыл этим методом европий), исследовал спектр испускания черного налета и не обнаружил в нем новых линий, которые могли бы свидетельствовать о присутствии нового элемента. Спектральный анализ — один из самых чувствительных методов, значит, в налете это вещество содержалось в исключительно малых количествах. Поэтому в статье, опубликованной 18 июля 1898 г., супруги Кюри написали осторожно: «Мы думаем, что вещество, выделенное нами из урановой смолки, содержит не известный пока металл, являющийся по аналитическим свойствам аналогом висмута. Если существование нового металла будет подтверждено, мы предлагаем назвать его полонием, по родине одного из нас» (*Polonia* на латыни — Польша). Это единственный случай, когда еще не идентифицированный новый химический элемент уже имел название. Получить весомые количества полония долго не удавалось — его в урановой руде было слишком мало. Лишь в 1910 г. путем переработки больших количеств руды удалось получить образец, содержащий 0,1 мг полония. Но прославило супругов Кюри открытие не полония, а радия.

Изотопы полония и их излучение

Для полония известно 35 изотопов, включая 8 ядерных изомеров (эти изомеры отличаются строением ядра и имеют разные периоды полураспада) с мас-

совыми числами от 192 до 218. Все они радиоактивны с периодами полураспада ($t_{1/2}$) от 3×10^{-7} секунды для ^{212}Po до 102 лет для ^{209}Po . Семь изотопов полония с массовыми числами от 210 до 218 встречаются в природе в очень малых количествах как члены радиоактивных рядов тория, урана — радия, и урана — актиния. Эти изотопы имеют свои исторические названия, принятые еще в начале XX века, когда их получали в результате цепочки распадов из «родительского» элемента — радия, тория или актиния: RaA (современное обозначение ^{218}Po), RaC' (^{214}Po), RaF (^{210}Po), ThA (^{216}Po), ThC' (^{212}Po), AcA (^{215}Po) и AcC' (^{211}Po). Все остальные изотопы полония получены только искусственно. Наиболее долгоживущие из них — ^{209}Po , ^{208}Po и ^{210}Po с периодами полураспада соответственно 102 года, 2,9 года и 138,4 суток. Это значит, что полония-210 (главного нашего «героя») через 4,5 месяца останется лишь половина, через 14 месяцев — около 10%, через 2 года — менее 3%, через 3 года — 0,4%, через 4 года — всего 0,1%.

Легкие изотопы полония — чистые альфа-излучатели: при их распаде из ядра вылетают с огромной скоростью α -частицы (ядра гелия) с энергией от 6 до 7 МэВ (мегаэлектрон-вольт; для сравнения: энергия самой прочной химической связи в миллион раз меньше). При α -распаде масса ядра уменьшается на 4 единицы, а заряд ядра — на 2 (смещение на две клетки периодической таблицы влево). Начиная с ^{198}Po , к α -распаду добавляется электронный захват (иначе — K-захват), при котором электрон с самой внутренней электронной оболочки атома (K-оболочки) захватывается ядром. При этом один протон превращается в нейтрон, масса ядра не меняется, а заряд уменьшается на единицу (смещение на одну клетку в таблице влево).

Распад более тяжелых изотопов, начиная с ^{199}Po , сопровождается гамма-излучением, энергия которого может составлять от 0,17 до 2,6 МэВ. Два самых тяжелых изотопа, ^{215}Po и ^{218}Po , в небольшой степени обладают также бета-активностью. При β -распаде нейтрон в ядре превращается в протон и электрон, последний и вылетает из ядра. При этом массовое число атома остается неизменным, а заряд увеличивается на единицу (смещение на одну клетку вправо). Так, распад самого тяжелого изотопа полония более чем на 99% происходит путем α -распада и на 0,018% — путем β -распада: $^{218}\text{Po} \rightarrow ^{218}\text{At} + e^-$.

Поражающее действие проникающей радиации сильно зависит от ее интенсивности и типа (так, альфа-частицы намного опаснее бета-частиц при той же дозе). У ^{210}Po почти 100% излучения приходится на α -частицы с энергией 5,3 МэВ. Такие частицы проходят в воздухе 3,8 см, но полностью задерживаются алюминиевой фольгой толщиной 0,03 мм и даже листком бумаги! В биологических тканях они проходят менее 0,05 мм, разрушая при этом соседние клетки. При распаде ^{210}Po возникает и γ -излучение с энергией 0,8 МэВ и большой проникающей способностью. Чтобы ослабить его в 10 раз, требуется уже 3-см слой свинца, а для стократного ослабления понадобится свинцовая плита толщиной 5,5 см или полуметровый слой бетона. Однако γ -излучение ^{210}Po очень слабое, его интенсивность составляет всего лишь 0,0011% от общей радиации, поэтому зарегистрировать его трудно.

Малый пробег α -частиц в веществе и очень слабое γ -излучение делает обнаружение микроколичеств полония-210 сложной задачей. Даже если этот нуклид находится на поверхности какого-либо предмета, его сможет обнаружить не всякий счетчик Гейгера, потому что α -частицы задерживаются даже очень тонкой

фольгой. Для обнаружения ^{210}Po можно провести анализ с помощью сцинтилляционного счетчика. Сцинтилляция (от лат. *scintillatio* — сверкание) — слабая вспышка света, возникающая в некоторых веществах под действием частиц высокой энергии. Другой чувствительный метод обнаружения — масс-спектрометрия.

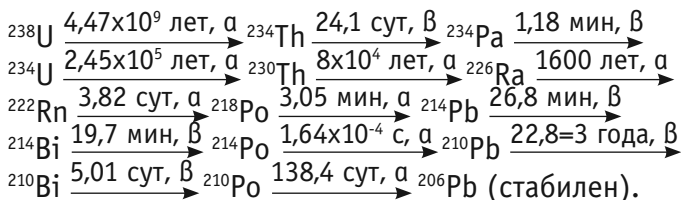
Полоний в природе

Кларк полония (среднее содержание в земной коре) составляет ничтожную величину: $2 \times 10^{-14} \%$. Образуется полоний в результате радиоактивного распада долгоживущих радиоактивных элементов — тория и урана, являясь промежуточным членом длинных цепочек распада (они называются также радиоактивными рядами). В ряду, родоначальником которого является ^{232}Th ($t_{1/2} = 14$ млрд лет), а конечным продуктом — стабильный изотоп свинца ^{208}Pb , появляются в качестве 6-го и 9-го звеньев изотопы полония: ^{216}Po ($t_{1/2} = 0,15$ с) и ^{212}Po ($t_{1/2} = 3 \times 10^{-7}$ с). Очень малое время жизни этих изотопов означает, что в природе они практически отсутствуют.

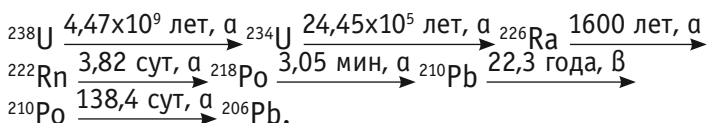
В ряду урана — актиния родоначальником является ^{235}U ($t_{1/2} = 700$ млн. лет), а конечным стабильным продуктом — ^{207}Pb . В этом ряду изотопов полония тоже два, и они оба тоже короткоживущие: ^{215}Po ($t_{1/2} = 1,8 \times 10^{-3}$ с) и ^{211}Po ($t_{1/2} = 0,5$ с). Урана-235 в природном уране всего 0,72%, времена жизни ^{211}Po и ^{215}Po малы, так что и этих изотопов полония в природе тоже практически нет.

Ощутимые количества полония могут накопиться только в ряду урана — радия, родоначальником которого является ^{238}U , а конечным продуктом — ^{206}Pb . Поэтому природный полоний представлен практиче-

ски только нуклидом ^{210}Po . В этом ряду присутствуют также радий и радон. Приведем это ряд (в несколько упрощенном виде) полностью; над стрелками показан период полураспада и его тип.



Если исключить наиболее короткоживущие члены, получим упрощенный ряд:



Прежде чем перейти к герою повествования — полонию-210, необходимо сказать об одном из его предшественников — радоне. Это благородный (раньше говорили — инертный) газ, поэтому он постепенно, не вступая в химические реакции, просачивается из глубин земного шара к поверхности (в разных географических районах — в разных количествах) и попадает в воздух. На него приходится значительная часть дозы облучения, которую получает «средний» человек (в некоторых регионах — до 50%). Основная часть радона, попавшая при вдохе в трахею, бронхи и легкие, при выдохе выделяется обратно. Однако полоний-210, успевший образоваться при распаде радона, оседает в дыхательных путях, откуда разносится по организму. Радон хорошо растворяется в воде (в 22 раза лучше, чем азот), поэтому часть радона, попавшая в легкие при вдохе, может проникнуть через стенки легочных альвеол, раствориться в крови и за-

тем распасться уже внутри организма с образованием полония.

Много ли полония может образоваться из радона (а в конечном счете — из урана)? Уран-238 распадается очень медленно — в течение многих миллиардов лет, что сопоставимо с возрастом Земли. Если атомы урана будут находиться в земной коре в составе того или иного минерала достаточно долго — миллионы лет и газообразный радон не будет из минерала улетучиваться, то наступит стационарное состояние (радиохимики называют его «равновесием»). Это означает, что каждый член ряда образуется из своих предшественников точно с такой же скоростью, с которой распадается сам. При этом его количество в минерале в течение обозримого времени не меняется и зависит от периода полураспада этого нуклида. Очевидно, что чем меньше период полураспада члена ряда, тем меньше его будет в смеси. Нетрудно показать, что отношение числа атомов N материнского элемента (урана-238) и его дочерних атомов равно отношению их периодов полураспада, т. е., например, $N(^{238}\text{U}) : N(^{226}\text{Ra}) : N(^{210}\text{Po}) = t_{1/2}(\text{U}) : t_{1/2}(\text{Ra}) : t_{1/2}(\text{Po}) = 4,5 \times 10^9 : 1,6 \times 10^3 : 0,38$. Сделав небольшую поправку на различие атомных масс этих нуклидов (238, 226 и 210), легко подсчитать, что при равновесии на 1 тонну чистого урана в его рудах приходится примерно 0,34 г радия и лишь около 0,07 мг ^{210}Po . И если весь полоний из тонны урана выделить (при условии, что радон не улетучивается), то получится шарик радиусом 0,1 мм. Но эта ничтожная крупинка ежесекундно излучает 12 миллиардов α -частиц! Неудивительно, что Мария Кюри не смогла получить ощутимые количества полония, но смогла его обнаружить по радиоактивности. С радием ей повезло больше: его в урановых рудах по массе почти в 5000 раз больше.

Можно отметить в связи с этим, что дочь Марии Кюри Ирен в 1925 г. защитила докторскую диссертацию, посвященную α -излучению полония. Она и ее муж Фредерик (в будущем оба — лауреаты Нобелевской премии по химии) располагали мощным для того времени полониевым источником α -частиц.

Зная период полураспада полония-210, нетрудно подсчитать, что каждые сутки распадается примерно 0,5% имеющегося в наличии полония и образуется столько же свинца. Если с образцом полония не проводили никаких манипуляций, то, проанализировав его на содержания полония и свинца, можно определить, как давно этот образец был получен. Например, через 4,5 месяца число атомов полония и свинца в образце сравняются, через 9 месяцев свинца будет уже втрое больше и т. д.

Полоний и человек

Полоний при попадании в организм считается одним из самых ядовитых веществ: для ^{210}Po предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе составляет количество, при котором в 1 м^3 распадается не более одного его атома в секунду. Это соответствует содержанию полония 6×10^{-14} г на 1 м^3 воздуха. Полоний при вдыхании почти в 170 млн. раз токсичнее синильной кислоты! То есть при гипотетическом распылении в воздухе 1 г полония ПДК будет превышена в 10 000 кубических километрах воздуха — в слое атмосферы высотой 100 м и площадью 100 тыс. кв. км, что намного больше площади Московской области!

Но может ли природный полоний попасть в организм человека? Попробуем оценить возможность такого события. Причем речь идет о людях, не занятых на урановых рудниках и не работающих с радионуклида-

ми. Среднее содержание урана в земной коре — $3 \cdot 10^{-4}$ % по массе. В некоторых минералах уран встречается вместе с кальцием, а иногда частично замещает его в кристаллической решетке, так как их ионные радиусы близки. Таким образом, и в известняке, и в доломите, и в апатите могут в принципе содержаться весьма незначительные примеси урана. Все упомянутые минералы прямо или опосредованно применяются в сельском хозяйстве. Известняк и доломит — для раскисления почв, апатит — для получения минеральных удобрений (суперфосфатов). Таким образом, какие-то количества урана могут попасть на поля, а оттуда — в сельскохозяйственные растения. На 1 тонну урана в минералах приходится менее 0,1 мг полония или 1 атом полония на 12 млрд атомов урана. Это уже не иголка в стоге сена, а иголка в целом поле, заваленном сеном! Значит, в растение, выросшем на почве, куда с удобрениями попало немного урана, могут попасть лишь ничтожные количества полония, и пока они дойдут до потребителя, от них ничего не останется.

Можно сделать и такую оценку. В книге Дж. Эмсли «Элементы» сказано, что в организме среднего человека содержится 0,1 мг урана. Значит, даже если бы между ним и ^{210}Po сохранялось радиоактивное равновесие, в человеке полония было бы в 10^{10} раз меньше, т. е. 10^{-11} мг. Но достижению равновесия препятствует, как следует из приведенного ряда, уран-234 ($t_{1/2} = 2,45 \cdot 10^5$ лет). Кроме того, продукты превращения ^{238}U и других членов ряда постоянно выводятся из организма. Так что неудивительно, что в справочнике Эмсли о полонии сказано: «Содержание в человеческом организме: нулевое».

Существует ли другой путь попадания полония в организм? Считается, например, что это возможно при курении. Как такое может случиться? Вот что говорит

об этом преподаватель химии профессор Реймонд Чанг из Уильямс-колледжа, штат Массачусетс. Как известно, при выращивании табака в почву вносят много фосфатных удобрений. Если в них попадет один из продуктов распада урана — радий, то он в почве будет медленно превращаться в радон, как видно из схемы превращений урана. Газообразный радон концентрируется в почве и в приповерхностном слое воздуха под воздушным «куполом», который образован табачными листьями (см. фото). Дочерние твердые продукты распадающегося радона прочно приклеиваются к поверхности листьев и проникают в них внутрь. Радон живет недолго, продукт его распада, ^{218}Po , — считанные минуты, поэтому довольно быстро образуется радиоактивный свинец-210. Постепенно его количество в листьях растущего табака увеличивается. При курении человек вдыхает с дымом мельчайшие твердые частицы, содержащие ^{210}Pb , которые оседают в дыхательных путях, а затем переносятся в печень, селезенку и в костный мозг. Медленно распадаясь, ^{210}Pb превращается в ^{210}Po , и это происходит в течение всего периода, когда человек курит. Постоянное облучение упомянутых органов и костного мозга увеличивает вероятность возникновения рака у курильщика. Конечно, чтобы такой механизм сработал, в удобрение должен попасть не сам уран, а радий. Возможность такого события сильно зависит от того, какие именно ископаемые были использованы для получения фосфатных удобрений и какова была технология их переработки.

Получение полония

Полоний (речь идет только о его изотопе ^{210}Po) можно получить из природных источников или синтезировать. Первый способ малопродуктивен, но когда-то он

был единственным. При переработке урановых руд 90% полония остается в отвалах, из которых его очень трудно извлечь. Поэтому используют другой метод: выделяют из руды предыдущие члены радиоактивного ряда и ждут, пока в них в результате распада накопится достаточно полония. Так, если выделить ^{210}Pb , то из него периодически можно «выдаивать» ^{210}Po путем отгонки (в англоязычной литературе в этом контексте используется глагол *to milk*, дословно — доить). Когда-то применяли такой способ: выделяющийся из радия газообразный радон запаивали в стеклянные ампулы, и после полного его распада (на это требовалось чуть больше месяца) в них появлялся тот же ^{210}Pb .

Сейчас ^{210}Po синтезируют путем облучения нейтронами природного висмута в ядерных реакторах (промежуточно образуется β -активный изотоп висмута-210): $^{209}\text{Bi} + n \rightarrow ^{210}\text{Bi} \xrightarrow{5 \text{ сут}} ^{210}\text{Po} + e^-$. Чтобы получить полоний, нейтронный поток должен быть очень мощным. Так, если на 1 см^2 каждую секунду будет попадать даже 500 млрд нейтронов, то через месяц облучения в 100 г висмута образуется лишь 2 мкг (две миллионные доли грамма) полония. Увеличение плотности нейтронного потока до 100 трлн в секунду даст в 100 г висмута за месяц 0,4 мг ^{210}Po ; такое количество почти не видно невооруженным глазом. Далее полоний нужно отделить от большой массы висмута; это можно сделать отгонкой в вакууме при нагревании — как это делала Мария Кюри. Чистый полоний получают гальваническим методом, осаждая его из раствора в азотной кислоте на катоде. Можно представить, насколько трудно получить граммовые и даже миллиграммовые количества полония!

Первый образец чистого полония-210 был получен только в марте 1944 г. в США. В СССР под научным руководством З.В. Ершовой было создано экологически

чистое производство полония, который использовали в качестве источника энергии для луноходов. Для получения более долгоживущих изотопов ^{208}Po и ^{209}Po можно использовать ядерные реакции $^{207}\text{Pb} + \alpha \rightarrow ^{208}\text{Po} + 3n$, $^{209}\text{Bi} + p \rightarrow ^{208}\text{Po} + 2n$, $^{209}\text{Bi} + d \rightarrow ^{208}\text{Po} + 3n$, $^{209}\text{Bi} + p \rightarrow ^{209}\text{Po} + n$, $^{209}\text{Bi} + d \rightarrow ^{209}\text{Po} + 2n$, где d — ускоренные дейтроны (ядра дейтерия), облучение проводят в циклотроне. Все эти методы позволяют получить лишь ничтожные количества ^{208}Po и ^{209}Po , достаточные только для изучения их радиоактивных свойств.

Свойства полония

Полоний — один из самых опасных радиоэлементов. Эксперименты с ним требуют соблюдения строжайших мер безопасности. Исследователь должен быть надежно защищен от попадания даже малейших следов этого элемента в дыхательные пути, в пищеварительный тракт. Недопустим также контакт полония или его химических соединений с кожей. Несмотря на все эти трудности, были изучены как физические, так и химические свойства полония и его соединений. Полоний — мягкий серебристо-серый металл, похожий на свинец, с температурой плавления 254°C . Это тяжелый металл, его плотность близка к $9,5\text{ г/см}^3$ — почти как у серебра. Плотность полония определена не непосредственным измерением, а путем рентгенографического определения параметров кристаллической решетки. Это следствие высокой радиоактивности, которая не позволяет получать значительные количества компактного металла.

Известно, что препараты радия ($t_{1/2} = 1600$ лет) у Марии Кюри светились в темноте. Что уж говорить о полонии-210! Он не только светится, но и очень сильно нагревается за счет поглощения собственных

α -частиц, несущих огромную энергию. Ведь при равных массах полоний в тысячи раз активнее радия. Кусочек полония размером с наперсток выделяет около 2 кВт тепловой энергии.

Если получить весомые количества полония, от них необходимо непрерывно отводить теплоту. Если этого не делать, металлический полоний почти сразу расплавится, а затем испарится. Но даже если от образца эффективно отводить теплоту, с его поверхности будут выделяться микрочастицы металла. Поэтому металлический полоний способен легко образовывать в воздухе мельчайшие частицы аэрозоля, что резко увеличивает опасность работы с ним. Этот эффект типичен для сильно радиоактивных металлов и объясняется быстрым накоплением на них отрицательных зарядов при вылете в воздух положительно заряженных α -частиц. Кроме того, когда атомы полония оседают на мельчайших частицах пыли, то в результате механической отдачи при вылете α -частиц такие пылинки совершают «прыжки» и потому способны отрываться от поверхностей, на которые они осели.

Полоний кипит при сравнительно невысокой температуре — $949\text{ }^\circ\text{C}$, что определяет его летучесть (для сравнения: температура кипения свинца — $1710\text{ }^\circ\text{C}$, олова — $2360\text{ }^\circ\text{C}$). В парах полоний находится в виде молекул Po_2 . Летучесть полония облегчает его очистку, а также перемещение микроколичеств металла из одной части аппаратуры в другую путем их нагрева и охлаждения. В то же время летучесть затрудняет работу с ощутимыми количествами полония.

По химическим свойствам полоний несколько похож на висмут, а также на свой ближайший аналог — неметалл теллур и проявляет типичные для элемента VI группы степени окисления: -2 , $+2$, $+4$, $+6$. На воздухе полоний медленно окисляется (быстро при на-

гревании) с образованием красного диоксида PoO_2 . Сероводород из растворов солей полония осаждает черный сульфид PoS — тот самый, который был в осадке у Марии Кюри.

В разбавленной соляной кислоте полоний медленно растворяется с образованием розовых растворов (цвет ионов Po^{2+}): $\text{Po} + 2\text{HCl} = \text{PoCl}_2 + \text{H}_2$. Разбавленная азотная кислота пассивирует полоний, а концентрированная быстро его растворяет. С неметаллами VI группы полоний роднит реакция с водородом с образованием летучего гидроксида PoH_2 (он кипит при $+35^\circ\text{C}$ и легко разлагается) и реакция с металлами (при нагревании) с образованием твердых полонидов черного цвета, например Na_2Po . С галогенами полоний реагирует с образованием тетрагалогенидов. В растворах полоний существует в виде катионов Po^{2+} , Po^{4+} , анионов PoO_3^{2-} , PoO_4^{2-} , а также разнообразных комплексных ионов, например, PoCl_6^{2-} .

Сильная радиоактивность полония отражается на свойствах его соединений, которые почти все очень быстро разлагаются. Так, практически невозможно получить полониевые соли органических кислот: они обугливаются уже в момент синтеза. Из водных растворов соединений полония медленно выделяются пузырьки газа, а в растворе образуется перекись водорода. И даже в стеклянной посуде с сухим соединением полония из-за α -облучения уже через несколько дней появляются заметные трещины — в тех местах, где вещество соприкасалось со стеклом. Такие стеклянные сосуды становятся очень хрупкими. Если соединение полония содержало воду, она разлагается на кислород и водород, которые в герметичной ампуле повышают давление. Оно повышается также из-за непрерывно образующегося гелия. В результате маленькая ампулка с полонием уже через неделю может взорваться.

Применение полония

Применение находит только ^{210}Po , его более долгоживущие изотопы практически недоступны. Удобное время жизни ^{210}Po позволяет использовать его в качестве источника энергии в атомных батареях космических кораблей. В этом отношении он превосходит другие компактные «атомные» источники энергии. Такой источник энергии работал, например, на «Луноходе-2», обогревая аппаратуру во время долгой лунной ночи, когда за бортом было минус 130°C . Полоний может давать не только тепло, но и электроэнергию. Для этого в контейнер с полонием (как правило, используют не чистый металл, а его сплав со свинцом) помещают горячие спаи термопар, тогда как холодные спаи находятся снаружи. Мощность полониевых источников энергии со временем убывает — вдвое каждые 4,5 месяца.

Полоний применяют для исследования воздействия α -излучения на различные вещества. Сплав полония с бериллием используют как удобный источник нейтронов: $^9\text{Be} + \alpha \rightarrow ^{12}\text{C} + n$. Такие компактные источники нейтронов используют для определения состава различных материалов методом нейтронно-активационного анализа (нейтроны наводят в веществе радиоактивность, по которой можно судить о составе вещества).

Неожиданное применение нашел полоний-210 в криминалистике для обнаружения мастерски сделанных подделок картин старинных мастеров. Такая датировка основана на измерении радиоактивности свинцовых белил. Для художников свинцовые белила в течение многих столетий были одним из наиболее важных пигментов (в настоящее время из-за ядовитости соединений свинца используют цинковые и тита-

новые белила). Белила получали из свинцовых руд, которые всегда содержат радиоактивный уран. Один из промежуточных продуктов распада — ^{210}Pb .

Идея метода проста. Пока свинец входит в состав руды, происходит как распад ^{210}Pb , так и его непрерывное образование. Поэтому в течение многих тысячелетий его содержание в руде остается практически постоянным. Но при переработке руды происходит отделение свинца от других элементов. С этого момента образование ^{210}Pb уже не поддерживается предшествующими радиоактивными элементами, поэтому его содержание, а следовательно и радиоактивность, с годами снижаются. Это позволяет датировать время изготовления белил, вернее, время выделения свинца из руды. В этом смысле анализ по свинцу напоминает известный метод радиоуглеродной датировки древних объектов по углероду-14.

Дело, однако, осложняется тем, что не известно, сколько было ^{210}Pb в конкретной руде в момент ее переработки. Поэтому простое определение остаточного количества ^{210}Pb в белилах мало что дает, и используется другая методика. Суть ее в следующем. В ходе химической переработки руды с целью извлечения из нее свинца значительная часть других элементов удаляется. Значительная — но не вся; например, радий очень трудно отделить от свинца полностью (с этим сталкивалась и Мария Кюри), и в свинце всегда остаются очень малые его количества. В любом случае после извлечения свинца из руды радиоактивное равновесие нарушается: радия в образце остается очень мало, поэтому скорость распада ^{210}Pb значительно превышает скорость распада радия. Но по прошествии многих десятилетий баланс радий/свинец постепенно восстанавливается, так что лет через 150–200 скорость их распада снова будет одинаковой (хотя и зна-

чительно меньшей, чем в исходной руде). Этим фактом и можно воспользоваться, чтобы определить, давно ли был добыт свинец. Сделать это можно только с помощью очень чувствительных детекторов излучения, регистрирующих не только интенсивность, но и энергию частиц и, следовательно, позволяющих отличить одни радионуклиды от других. Однако по чисто техническим причинам вместо измерения активности ^{210}Pb измеряют равную ему активность ^{210}Po . Поэтому на практике измеряют соотношение активностей ^{226}Ra и ^{210}Po .

Этот метод был применен в 1967 г. американским исследователем Бернардом Кейшем с сотрудниками. Измерения подтвердили, что в художественных свинцовых белилах, изготовленных в разных странах в XX веке, активность ^{210}Po (а, следовательно, и ^{210}Pb) была намного больше, чем радия. Когда удалось достать образцы белил, изготовленных в Англии, Франции и США в XIX веке, оказалось, что активность полония в них также превышает активность радия, хотя уже не так сильно. Наконец, для образцов из XVIII века активности обоих радионуклидов были примерно одинаковыми. Таким способом было доказано, что некоторые картины «старых мастеров», которые до этого считались подлинными, на самом деле — подделка.

Технеций

Хевеши и радиоактивные индикаторы

Нобелевская премия по химии за 1943 год была присуждена венгерскому ученому Дьердю Йожефу фон Хевеши (в другом написании — Георгу де Хевеши) «за работы по использованию изотопов в качестве индикаторов при изучении химических процессов». Ввиду

военного времени премии с 1940 по 1943 г. не вручались. И хотя о присуждении Хевеши премии было объявлено 9 ноября 1943 г., но лишь 10 декабря 1944 г. с традиционной речью выступил председатель Нобелевского комитета по химии тех лет профессор Арне Вестгрэн. Еще одна особенность военного времени: Вестгрэн представил работу Хевеши не на торжественной церемонии, а по радио. В своей речи он сказал следующее¹.

«В 1913 г. молодой исследователь де Хевеши, работая в лаборатории Резерфорда в Манчестере, получил задание отделить радий D от радиоактивного свинца. Хевеши не удалось это сделать. Фактически стало очевидно, что радиоактивный радий D настолько незначительно отличается от неактивного радия G (последнего из дочерних элементов в ряду распада радия), что все попытки отделить их друг от друга, были, по-видимому, обречены на неудачу. Причина этого была выяснена примерно в то же время. Радий D и радий G являются разновидностями свинца — его изотопами. Они отличаются атомной массой, но обладают одинаковым зарядом ядра. Следовательно, их электронные оболочки, которые и определяют химические свойства элемента, практически идентичны. (Радий G и радий D — старые радиохимические обозначения двух изотопов свинца, соответственно стабильного ^{206}Pb и радиоактивного ^{210}Pb с периодом полураспада около 22 лет).

Хотя Хевеши не удалось разделить указанные изотопы, его работа не была напрасной. Она привела его к идее о новом методе исследования в химии. Эта идея состояла в следующем. Поскольку химически невозможно отделить радиоактивный изотоп от его стабильного аналога, появляется возможность ис-

¹ Приводится сокращенный перевод с сайта Нобелевского комитета www.nobelprize.org с примечаниями в скобках.

пользовать это его свойство, чтобы детально проследить за поведением данного элемента в ходе различных химических реакций и физических процессов. Радиоактивные атомы можно «опознать» по их излучению, а поскольку они являются неразлучными спутниками неактивных атомов того же элемента, то могут служить их маркерами (в последующем распространение получил другой термин — радиоактивный индикатор). Для этой цели можно использовать исключительно малые количества радиоактивного маркера, поскольку интенсивность его излучения можно измерять с очень высокой точностью и таким образом обнаруживать вещество в невесомых количествах.

Используя в качестве маркера радий D, де Хевеши определил растворимость ряда соединений свинца, обладающих крайне малой растворимостью. Ему удалось также изучить процесс самодиффузии в металле; до него количественно изучать подобные процессы было невозможно. Хевеши осаждал торий В (^{212}Pb , период полураспада 10,6 ч) на поверхность свинцового кристалла и затем следил за снижением интенсивности излучения, вызванного проникновением радиоактивных атомов с поверхности вглубь кристаллической решетки, при этом их место занимали неактивные атомы из более глубоких слоев. Таким способом он смог измерить энергию, необходимую для извлечения атома из кристалла свинца, то есть энергию диссоциации кристаллической решетки. Оказалось, что эта энергия имеет тот же порядок величины, что теплота испарения свинца (194 и 195,1 кДж/моль соответственно). Это исследование Хевеши представляет особый интерес для физической химии.

Новый метод оказался также пригоден для изучения биологических процессов. Бобы, помещенные в растворы, содержащие соли свинца с примесью ато-

мов радиоактивного свинца, частично поглощали эти соли. При этом свинец, который является для растений ядом и препятствует их нормальному развитию, по-разному накапливался в разных частях растения. Хевеши изучил также поглощение и выделение солей свинца, висмута и таллия организмами животных. Знать, как распределяются соединения висмута, введенные в организм животного, важно для медицины, поскольку, как известно, некоторые соединения висмута используются в терапевтических целях.

В качестве маркеров вначале использовали только природные радиоактивные элементы, и это неизбежно ограничивало применение нового метода. Фактически его можно было использовать только для тяжелых металлов — свинца, тория, висмута, таллия и их соединений. Ситуация должна была в корне измениться после работ Фредерика и Ирен Жолио-Кюри, а также Ферми, которые сумели получить искусственные радиоактивные изотопы любого элемента. С тех пор исследование химических процессов с помощью радиоактивных индикаторов было значительно усовершенствовано и используется в лабораториях всего мира.

Исключительно важные результаты были получены при использовании этого метода в биологии. Здесь главным образом используется радиоактивный изотоп фосфора ^{32}P . Для биологических исследований он имеет достаточно большое время жизни: его период полураспада составляет 14,3 суток. Хевеши готовил физиологические растворы фосфата натрия, содержащие этот маркер, и вводил их в организм животных и людей. Через определенные промежутки времени он определял, каким образом фосфор распределяется в организме. Исследование образцов крови показало, что фосфор, введенный в кровь, быстро из нее выводится. В крови человека содержание радиоактивного фосфора уже через два часа

снижается до 2% от исходного уровня. Он диффундирует во внеклеточную жидкость и постепенно замещает атомы фосфора в тканях, органах и костях скелета. Спустя определенное время радиоактивный фосфор можно обнаружить, хотя и в очень малых количествах, даже в зубной эмали. Отсюда следует, что между лимфой и внешней твердой оболочкой зубов, а также внутренними тканями костей происходит обмен атомами фосфора, хотя процесс этот медленный и идет в незначительной степени. Основное количество введенного фосфора накапливается в скелете, мышцах, печени и органах пищеварительного тракта. Этим же методом было также изучено выведение фосфора из живых организмов.

Фосфор играет исключительно важную роль в биологических процессах. Поэтому огромный интерес представляют сведения о функции соединений фосфора в живых организмах — сведения, которые были получены благодаря использованию радиоактивных индикаторов. Хевеши удалось определить, где и с какой скоростью могут образоваться в организме различные органические производные фосфора, а также выявить пути их метаболизма. Хевеши провел также несколько исследований с радиоактивными атомами натрия и калия. Он изучил, каким образом физиологический солевой раствор, содержащий радиоактивный натрий, который был введен путем инъекции в организм человека, сначала распространяется по крови, а затем медленно проникает в клетки. Он изучил также, каким образом натрий выводится из организма. Спустя 24 часа после введения натрия кровяные тельца теряют примерно половину его количества.

Помимо перечисленных маркеров для подобных исследований были использованы некоторые другие радионуклиды, такие как активные изотопы магния, серы, кальция, хлора, марганца, железа, меди и цинка».

Со времени работ Хевеши изменилось очень многое. Впервые радиоактивную метку использовали в медицинских целях в конце 1930-х гг., когда человеку ввели препарат меченого иода и затем с помощью счетчика Гейгера определили, какая его доля сконцентрировалась в щитовидной железе. В 1948 г. был разработан метод регистрации γ -излучения с использованием фотоумножителей. В 1962 г. создана так называемая гамма-камера (камера Анжера) — сцинтилляционная счетная камера для регистрации излучения. Сцинтилляция (от лат. *scintillo* — блистать, сверкать) — вспышка света, возникающая в некоторых жидких или твердых веществах под действием ионизирующих излучений. Это позволило получить изображение железы с разрешением 400 точек, при времени сканирования более 1,5 часа. Вскоре стало возможно исследовать и другие органы. Одновременно росла точность регистрации γ -излучения. В 70-е гг. к гамма-камерам были подключены компьютеры, что оказалось революционным для обработки информации и построения изображения. Так появилась однофотонная эмиссионная компьютерная томография, она же гамма-томография (англ. *SPECT* — *single-photon emission computed tomography*). Название «однофотонная» означает, что при каждом акте радиоактивного превращения эмитируется один гамма-квант.

Не меньшая революция произошла, когда для диагностики стал использоваться один из изотопов технеция.

Технеций и его свойства

Со временем оказалось, что физико-химические свойства одного из изотопов технеция исключительно благоприятны для медицинской радиодиагностики. Однако при жизни Хевеши технеций еще не полу-

чил широкого распространения, и вообще об этом элементе мало кто знал. Технеций был открыт, вернее, синтезирован и идентифицирован по его радиоактивности только в 1937 г. Это был первый в истории химический элемент, полученный в лаборатории, а не найденный в природе. Недаром его название происходит от греч. *technetos* — искусственный. Того же происхождения и слово «техника», что и отразили дизайнеры значка, посвященного технецию.

Существование элемента с атомным номером 43 предсказал еще в 1871 г. Д.И. Менделеев, дав ему условное название «экамарганец», т.е. «первый аналог марганца». В современной периодической таблице (как в короткой, так и в длинной ее форме) технеций расположен в 7-й группе между марганцем и рением. Кстати, неизвестный при жизни Менделеева рений он назвал, также используя санскритские числительные, «вторым аналогом марганца» — «двимарганцем». Рений оказался последним химическим элементом, впервые выделенным из природного источника. Это случилось в 1925 г., до открытия технеция. Попытки обнаружить в минералах технеций оказались безуспешными, хотя многие исследователи заявляли, что им это удалось. Вряд ли можно найти другой элемент, имеющий столько «ложных предшественников»: клетка периодической таблицы с номером 43 последовательно «заполнялась» ильмением, девием, люцием, ниппонием, мазурием... Когда элемент № 43, наконец, получили, оказалось, что поиски его в минералах были обречены на провал: технеций не имеет стабильных или радиоактивных изотопов, время жизни которых было бы сравнимо с возрастом Земли.

Впервые следовые количества технеция были идентифицированы в Италии — физиком Эмилио Сегре и химиком Карло Перье, работавшими тогда на физиче-

ском факультете университета Палермо на Сицилии. Новый элемент был получен в результате бомбардировки молибдена дейтронами с энергией 5 МэВ на одном из первых циклотронов (диаметром всего 70 см) Эрнеста Лоуренса в Радиационной лаборатории Калифорнийского университета. Это не был заранее спланированный эксперимент: Сегре, который летом 1936 г. посетил с женой США, упросил Лоуренса отдать ему для исследований облученную молибденовую фольгу — часть отражателя циклотрона (его назначение — выводить ускоренный пучок ионов наружу). И в начале 1937 г. Лоуренс отправил эту фольгу в Палермо (сейчас такая посылка, скорее всего, была бы немедленно задержана на таможне из-за ее радиоактивности).

Молибден — сосед технеция по периодической таблице, его порядковый номер 42. И если ядро одного из стабильных изотопов молибдена захватит ядро дейтерия (изотоп водорода ${}^2\text{H}$ с массой 2), заряд ядра увеличится на единицу, то есть оно превратится в ядро элемента 43. Стабилизация ядра происходит путем выброса одного или двух нейтронов. Соответственно образовавшееся ядро технеция будет иметь массу на единицу меньше, чем у исходного молибдена, или такую же, например: ${}^{92}\text{Mo} + {}^2\text{H} \rightarrow {}^{93}\text{Tc} + n$; ${}^{92}\text{Mo} + {}^2\text{H} \rightarrow {}^{92}\text{Tc} + 2n$. Исследователи зафиксировали новые радионуклиды, идентифицированные по их периодам полураспада. В последующем оказалось, что это были ${}^{95}\text{Tc}$ и ${}^{97}\text{Tc}$. После открытия Сегре вернулся в Беркли, немедленно разыскал работавшего в Калифорнийском университете молодого и тогда еще не знаменитого Гленна Сиборга, и в совместной работе они выделили еще один изотоп, технеций-99*m* (буква *m* указывает на изомер — возбужденное ядро с той же массой и с достаточно большим временем жизни).

Впервые весовые количества технеция были получены в США во второй половине 40-х годов в результате

облучения 5,7 кг молибдена (элемент № 42) нейтронами в ядерном реакторе. Его отделили от молибдена, используя летучесть оксида Tc_2O_7 . Образуется технеций также при облучении рутения (№ 44) и ниобия (№ 41). В настоящее время технеций в основном получают, выделяя из смеси продуктов деления урана-235 в отработанном ядерном топливе. Больше всего получается технеция-99, 101, 102 и 103 (соответственно 6,1, 5,6, 4,3 и 3% относительно всех продуктов деления). При полном распаде 1 г ^{235}U образуется 27 мг ^{99}Tc . В реакторе мощностью 285 МВт ежедневно образуется 8 г технеция, т. е. 3 кг в год. Технеций образуется также при делении ядер ^{233}U и ^{239}Pu . Всего таким способом образовалось уже свыше 100 тонн технеция. Конечно, его еще нужно отделить от других продуктов деления и очистить. Сейчас этот элемент продается по цене 83 доллара за грамм ^{99}Tc (данные 2005 г.). Миллиграммовые количества технеция получают путем длительного облучения нейтронами молибдена высокой степени чистоты: $^{98}Mo + n \rightarrow ^{99}Mo \rightarrow ^{99m}Tc \rightarrow ^{99}Tc \rightarrow ^{99}Ru + e$. Так, при двухмесячном облучении 1 кг MoO_3 в реакторе потоком нейтронов плотностью $10^{14} / (см^2 \cdot с)$ образуется 10–15 мг ^{99}Tc .

Довольно много технеция, порядка 1,5 т, уже попало (и продолжает попадать) в окружающую среду. Это происходит в основном при переработке ядерного топлива (только в Ирландское море в 1995–1999 гг. было сброшено около 900 кг) и еще 250 кг — в результате ядерных испытаний. Причем исчезнет этот технеций только через десятки миллионов лет.

В настоящее время известно около 60 изотопов технеция (включая ядерные изомеры) с массой от 85 до 120 и периодами полураспада от долей микросекунды до миллионов лет. Напомним, что у ядерного изомера атомное ядро находится в возбужденном (метастабильном) состоянии и потому рано или поздно переходит

в основное состояние с выделением энергии. Такие изомеры могут образоваться при делении ядра на осколки или в других ядерных реакциях. Ядерные изомеры (их обозначают буквой m , а если изомеров несколько — m_1 , m_2 и т. д.) имеют собственное время жизни — как у любого другого радионуклида. Обычно такие изомеры крайне неустойчивы и переходят в основное состояние за доли пикосекунды, как правило, с выделением гамма-квантов. Однако в некоторых случаях переход оказывается запрещенным и происходит медленно. Иногда изомер оказывается даже стабильнее, чем его основное состояние, причем различие может быть очень большим. Так, у ^{108}Ag период полураспада 2,37 мин, а у его изомера ^{108m}Ag — 127 лет!

Наиболее долгоживущие изотопы технеция — ^{98}Tc (периода полураспада 4,2 млн лет), ^{97}Tc (2,6 млн лет) и ^{99}Tc (211 тыс. лет). Это значительно меньше времени жизни Земли, поэтому технеций в природе встречается лишь в виде следов в урановых рудах как продукт спонтанного (т. е. самопроизвольного) деления урана. По оценкам, сделанным в 1999 г. в Лос-Аламосской лаборатории (США), 1 кг урана содержит около 1 нг технеция — всего триллионную часть. Впервые его удалось обнаружить в природе в 1962 г. в урановой смолке из Бельгийского Конго; это был ^{99}Tc , образовавшийся в результате спонтанного деления ядер урана-238. Довольно много технеция-99 образовалось миллионы лет назад при работе африканского «природного ядерного реактора» на территории современного Габона. Но с тех пор от него практически не осталось и следа в результате распада: $^{99}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Ru} + e$. В 1954 г. ничтожные следы технеция были обнаружены в некоторых молибденовых минералах.

В 1952 г. астроном Пол Меррил обнаружил в спектрах некоторых звезд — красных гигантов — линии

при 403,1 нм, 423,8 нм, 426,8 нм и 429,7 нм. Сомнений не было — это линии в спектре технеция, который накапливается в этих массивных звездах к концу их жизни. Впоследствии выяснили, что технеций образуется в оболочках красных гигантов в результате так называемого s-процесса (от англ. slow — медленный) — захвата ядрами нейтронов.

У изомера ^{99m}Tc наблюдается редкий случай изменения, хотя и незначительного, периода полураспада в зависимости от условий. Так, в составе соединения KTcO_4 этот период уменьшается на 1 с, а в составе Tc_2S_7 — на 8,6 с по сравнению с «голым» нуклидом — уменьшение на 0,04%. Немного влияют на время жизни этого изомера также температура и давление.

Легкие изотопы технеция распадаются преимущественно с испусканием позитрона или путем захвата орбитального электрона. Тяжелые изотопы претерпевают в основном бета-распад. Почти все радиоактивные превращения изотопов технеция сопровождаются гамма-излучением. Но есть и исключения. Так, ^{99}Tc — самый распространенный изотоп технеция — можно использовать как источник чистого бета-излучения с небольшой энергией 292 кэВ; оно задерживается уже стеклянными стенками лабораторной посуды. Для сравнения: энергия β -частиц, испускаемых ^{98}Tc , почти в 14 раз больше (4,0 МэВ). Наиболее опасно при работе с технецием, как и с другими радионуклидами, вдыхание мельчайших капелек растворов или пыли твердых реагентов. Попадание радиоактивных веществ в легкие создает серьезную опасность образования в них опухолей.

Большое время жизни основных изотопов технеция позволили хорошо изучить свойства этого элемента. Технеций — тугоплавкий (т. пл. 2200 °С) серебристо-серый металл, несколько тяжелее свинца (плотность 11,5 г/см³). Во влажном воздухе постепенно тускнеет.

Он растворяется в азотной и концентрированной серной кислотах, но соляная кислота на него не действует. По своим химическим свойствам технеций — аналог марганца и рения, его соседей по периодической таблице, причем он больше похож на рений. Соединения технеция и рения часто сходны как по внешнему виду, так и по физическим и химическим свойствам.

Как и рений, а также его сосед — рутений (элемент № 44), технеций может проявлять разнообразные степени окисления, от -1 до 7 . Получено и исследовано множество соединений технеция — оксиды (TcO_2 , TcO_3 и Tc_2O_7), галогениды и оксогалогениды (TcF_5 , TcF_6 , $TcCl_4$, $TcCl_6$, $TcOCl_3$, $TcOBr_3$, $TcOCl_4$, TcO_3F , TcO_2F_3 и др.), галогенотехнетаты ($NaTcF_6$, K_2TcCl_6 и др.), сульфиды (TcS , TcS_2 , Tc_2S_7), карбонилы ($Tc_2(CO)_8$, $Tc_2(CO)_{10}$), комплексные и кластерные соединения ($K_2[Tc(CN)_6]$, $Tc_4(CO)_{12}F(OH)_3$, аналог ферроцена $[Tc(C_5H_5)_2]_2$ и др.). В работах П.А. Козьмина с соавторами, проведенными в Институте общей и неорганической химии РАН, были получены необычные структуры многоатомных кластеров технеция.

Если технеций сжечь в чистом кислороде при $500\text{ }^\circ\text{C}$, образуется желтый кристаллический оксид Tc_2O_7 , плавящийся при $120\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием вязкой жидкости, которая кипит без разложения при $311\text{ }^\circ\text{C}$. Удивительный факт: твердый Tc_2O_7 проводит электрический ток, а жидкий — нет (Re_2O_7 в этом отношении ведет себя «правильно»). Еще одно необычное свойство этого оксида: он не окисляет органические вещества (Mn_2O_7 реагирует с ними со взрывом!). При упаривании водного раствора Tc_2O_7 выделяются темно-красные кристаллы технециевой кислоты $HTcO_4$. Ее водные растворы тоже обладают необычным свойством: концентрированные растворы красные, разбавленные — бесцветные. В отличие от перманганатов, соли технециевой кислоты (пертехнетаты) бесцветные и очень устойчивые. Так,

K_2TcO_4 плавится при 540°C и возгоняется при 1000°C без разложения (KMnO_4 разлагается уже при 250°C). При термическом разложении NH_4TcO_4 образуется нелетучий черный диоксид TcO_2 . Пертехнетаты оказались превосходными ингибиторами коррозии, к сожалению, довольно дорогими и радиоактивными. То же можно сказать и об исключительно активных технециевых катализаторах. Так, они могут в десятки раз повысить выход аммиака при его синтезе из водорода и азота. А в реакции дегидрирования изопропилового спирта они намного превосходят по эффективности палладий или рутений.

Технеций в медицине

В 1961 г. пертехнетат-анион $^{99m}\text{TcO}_4^{2-}$ был впервые использован в медицинских целях — для диагностирования заболевания щитовидной железы. В последующем химия технеция была подробно изучена во многих работах с целью применения этого элемента в ядерной медицине. Несомненный лидер здесь — изомерный радионуклид ^{99m}Tc , используемый в более чем 85% всех анализов для диагностики множества заболеваний, в том числе онкологических. В настоящее время во всем мире с помощью ^{99m}Tc ежегодно проводят свыше 20 миллионов таких исследований. Этот радионуклид имеет массу преимуществ. Во-первых, он практически на 100% претерпевает единственный переход $^{99m}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$. При этом испускаются гамма-кванты. Их энергия (0,14 МэВ, при относительной интенсивности излучения 90%) близка к энергии рентгеновского излучения, которое используется в целях диагностики. И для таких гамма-лучей существуют удобные методы регистрации. Излучение ^{99m}Tc обладает достаточной высокой проникающей способностью в тканях и в то же время мало их повреждает. Значит, можно использовать минимальные

количества этого радионуклида. Но, в отличие от рентгенографии, в данном случае источник радиации расположен внутри тела.

Во-вторых, ^{99m}Tc достаточно просто получить, и он обладает очень удобным для диагностики периодом полураспада — 6,04 часа. За это время легко не только провести практически любое исследование, но и приготовить подходящий для данного случая радиофармацевтический препарат. А уже через сутки от исходного количества радионуклида остается всего одна восьмая.

Третье важное преимущество заключается в том, что основное состояние, в которое переходит ^{99m}Tc , то есть ^{99}Tc , имеет очень большой период полураспада — более 200 тысяч лет. Значит, активность исходного препарата после его распада снижается более чем в 300 млн раз. В результате и исходный ^{99m}Tc , и тем более дочерний ^{99}Tc , нанесут минимальный вред человеку. Помимо прочего, оба они достаточно быстро выводятся из организма — за несколько дней.

В настоящее время ядерная медицина только в США имеет оборот более 10 миллиардов долларов, а ядерно-медицинские процедуры проводятся более 50 пациентам на 1000 населения в год (у нас — на порядок меньше). Радиофармпрепаратов известно несколько десятков, и они применяются для самых разнообразных исследований мозга, сердца, щитовидной железы, легких, печени и желчного пузыря, почек и надпочечников, костей скелета, крови, а также для диагностики опухолей. В последнем случае используют, например, метод иммуносцинтиграфии, в соответствии с которым ^{99m}Tc вводят в моноклональное антитело — белок иммунной системы, способный связываться с раковыми клетками. Через несколько часов после инъекции препарата регистрируют гамма-излучение из различных точек организма и строится

компьютерное изображение. Область высокой интенсивности излучения указывает на месторасположения опухоли. Так, если ввести ^{99m}Tc в некоторые препараты олова, этот радионуклид окажется связанным с эритроцитами. В результате появится возможность выявить нарушения в системе кровообращения. А в составе коллоидной серы ^{99m}Tc улавливается мононуклеарными фагоцитами и концентрируется в основном в печени (в небольшой степени — селезенке).

Откуда же медики берут ^{99m}Tc , время жизни которого составляет считанные часы? Заранее его не запасешь, ядерный реактор или ускоритель в клинике не поставишь. Тут проявляется еще одно преимущество использования этого радионуклида: он непрерывно образуется из радиоактивного молибдена-99: $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99m}\text{Tc} + e$. Сам же ^{99}Mo несложно получить путем облучения в ядерном реакторе нейтронами стабильного ^{98}Mo , которого в природном молибдене 24,1%. Правда, молибден-99 живет не слишком долго: период его полураспада всего 66 часов — меньше трех суток. Но этого вполне достаточно, чтобы доставить так называемый генератор технеция в клинику и там в течение нескольких дней «выдаивать» из него по мере необходимости требуемое количество ^{99m}Tc . Действительно, 10-кратная потеря активности ^{99}Mo происходит в течение 220 часов, так что работать с ним можно по крайней мере в течение недели. За это время из такого генератора можно получить примерно 10 диагностических доз. Сравнительно небольшое время жизни ^{99}Mo имеет и свои преимущества: ^{99m}Tc образуется из него достаточно быстро. При этом по мере накопления ^{99m}Tc его можно отделять от молибдена. Интересно, что в английском языке для процессов, подобных этому, используются термины *cow* — корова (в данном случае это будет *molybdenum cow*) и *to milk* — доить.

Итак, в генераторе непрерывно происходит цепочка превращений: $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99m}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$. Распадом последнего за время эксперимента можно пренебречь. Это типичная последовательная реакция, причем константа скорости первой стадии в 11 раз больше второй. (Интересно, что такое же соотношение было у австрийского радиохимика Фридриха фон Лерха, когда в 1905 г. он изучал цепочку превращений $\text{ThB} \rightarrow \text{ThC} \rightarrow \text{ThD}$.) Известно, что при достаточно большой разности в константах распада наступает так называемое радиоактивное равновесие: концентрация второго вещества убывает в такой же степени, в которой расходуется исходное вещество. Поэтому в течение некоторого времени, измеряемого несколькими часами, количество ^{99m}Tc в генераторе остается почти постоянным. А сравнительно медленный распад ^{99}Mo позволяет получать из него необходимое для приготовления препаратов количество ^{99m}Tc примерно неделю.

На практике в хроматографическую колонку с оксидом алюминия помещают очищенный неактивный ^{98}Mo . Алюминий очень слабо поглощает нейтроны, поэтому эту колонку можно непосредственно использовать для облучения нейтронами, превращая некоторое количество молибдена-98 в его радиоактивный изотоп ^{99}Mo . В 2001 г. рыночная цена одного кюри ^{99}Mo составляла 100–200 долларов. Это немного, поскольку пациенту вводят дозу, измеряемую милли- или даже микрокюри. (Напомним, что $1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в секунду; такую активность имеет радий в количестве примерно 1,01 г.) Радиомолибден (обычно в виде молибдата) превращается в технеций-99m с испусканием β -частиц: $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99m}\text{Tc} + e$.

Отделить образовавшийся технеций от молибдена можно разными способами. Один из них состоит в экстракции ^{99m}Tc ацетоном или метилэтилкетонном из ще-

лочного раствора молибдата. Если молибден был адсорбирован на Al_2O_3 из азотнокислого раствора, то для отделения ^{99m}Tc колонку промывают разбавленной азотной кислотой. В клиниках пертехнетат-анион $^{99m}\text{TcO}_4^{2-}$ извлекают из колонки с помощью стерильного физиологического раствора. По своим свойствам пертехнетат значительно отличается от молибдата, он не так прочно адсорбируется на Al_2O_3 и легко вымывается (элюируется) из колонки. В любом случае «проскок» молибдена должен быть сведен к минимуму (по федеральному закону США активность ^{99}Mo в элюате не должна превышать 0,015% от активности ^{99m}Tc). Далее из пертехнетата можно получить самые разнообразные препараты; времени жизни ^{99m}Tc для этого достаточно.

Отмеченное выше разнообразие химии технеция оказало большую услугу при синтезе разнообразных фармпрепаратов, содержащих этот элемент и используемых в медицинской диагностике. Технеций способен образовывать прочные комплексы (типа хелатов) с самыми разнообразными соединениями. Реакция идет быстро: достаточно добавить элюированный из колонки пертехнетат к соответствующему препарату. Такие препараты синтезируются на фармацевтических фабриках и поставляются в стерильных флаконах. При их контакте с пертехнетатом последний, как правило, восстанавливается — до Tc(I) , Tc(III) , Tc(IV) или Tc(V) .

В диагностике используются препараты технеция двух типов. К первому относятся простые молекулы, в которых атомы Tc составляют неотъемлемую часть и без которых соединение не будет концентрироваться в нужном месте. В препаратах второго типа атомами технеция метят сложные органические молекулы — антитела, белки, гормоны. Для этого используют, например, мультидентатный лиганд, в котором одни группы координационно связываются с атомом Tc ,

а другие образуют ковалентные связи со сложной молекулой. В этом случае излучение ^{99m}Tc просто сигнализирует, где именно осели эти меченые молекулы.

Одними из первых были синтезированы препараты Tc(IV) , которые давали изображения костей. Они аккумулируются прежде всего в местах активного роста костей (это происходит, например, при переломах).

Как это делается

Приведем конкретный пример из практики. К назначенному времени сотрудник медицинского учреждения готовит нужный раствор, например, препарат «пирфотех», из названия которого следует, что в нем присутствуют пирофосфат и технеций. Препарат готовят из 16,2 мг пирофосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и восстановителя — 1,8 мг дихлорида олова SnCl_2 , которые поставляются в стерильном флаконе с резиновой крышечкой — как, например, пенициллин и другие препараты для инъекций. Из генератора технеция элюируют 5–10 мл раствора, содержащего ^{99m}Tc с объемной активностью от 185 до 1480 МБк/мл (мегабеккерелей, 1 Бк соответствует одному распаду в секунду). Если активность слишком высока, элюат разбавляют стерильным изотоническим раствором NaCl . Далее раствор с технецием набирают в шприц, вводят во флакон с фармпрепаратом, прокалывая иглой резиновую пробку, и встряхивают до растворения — точно так же, как это делает медицинская сестра, готовя раствор для инъекции. Получается готовая к применению бесцветная прозрачная жидкость. Препарат, приготовленный из одного флакона, может быть использован для исследования пяти пациентов. О распространенности этого препарата говорят множество ссылок в поисковой системе *Google* при введении слова «пирфотех».

С помощью этого метода можно исследовать щитовидную и паращитовидную железу, сердечную мышцу и работу желудочков сердца, почки, головной мозг, мочевой пузырь, легкие, надпочечники, кости скелета. И для каждого исследования готовится свой препарат. Есть методика, при которой происходит мечение технецием эритроцитов крови.

Активность препаратов измеряют с помощью дозиметра. Конечно, применяются необходимые меры радиационной защиты. Но активность, исходящая из генератора настолько невелика, что соответствующий эксперимент был недавно предложен даже в качестве практической работы в курсе химии для студентов колледжей. Допустим, пациенту ввели 500 МБк. Несмотря на устрашающую цифру (500 миллионов распадов в секунду!), нетрудно подсчитать, сколько технеция было в шприце и попало в кровь: $1,57 \cdot 10^{13}$ атомов или примерно 2,6 нг. Для нерадиоактивных веществ — ничтожно малое, не видимое глазом количество. Находящийся в растворе в огромном избытке нетоксичный сильный восстановитель — двухвалентное олово, немедленно восстанавливает атомы Tc(VII) до более низкой степени окисления, после чего они связываются в комплекс с пирофосфатом.

Можно оценить и количество технеция, и время его полного распада. Последнее легко сделать, поскольку период полураспада ^{99m}Tc — практически точно четверть суток. Значит, через сутки останется $1/2^4 = 1/16$, через двое суток — $1/2^8 = 1/256$ и т. д. Казалось бы, нетрудно подсчитать и когда в организме останется «последний атом»: $2^n = 1,6 \cdot 10^{13}$, где n — число периодов полураспада, откуда $n = 44$ (11 суток). Однако такой расчет неверен, поскольку он не учитывает биологический фактор вывода технеция из организма. В инструкции по медицинскому применению препарата Пирфотех сказа-

но, что после внутривенного введения он «выводится из крови и накапливается в скелете. Через 1 ч в скелете накапливается более 30% введенного количества. Через 3 ч после инъекции в крови содержится 10–15% препарата. Экскретируется из организма мочевыделительной системой. За 1 час после введения выводится с мочой 30%, за 3 ч — 45% препарата». Так что последний атом технеция покинет организм намного быстрее.

Через некоторое время после инъекции пациента укладывают на столик томографа и просят минут 20 не двигаться. Столик медленно движется в одну сторону, потом в другую, а в это время идет сканирование тела пациента от макушки до пяток. Вот что при этом происходит. Испускаемые при изомерном переходе $^{99m}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$ гамма-кванты попадают на сцинтиллятор — монокристалл иодида натрия, активированного таллием. Там они вызывают вспышки света, которые регистрируются 96 фотоумножителями. Такие монокристаллы толщиной 3/8 дюйма (около 1 см) и размером 60×40 см делали (и продолжают делать) в Харьковском институте монокристаллов. А сам томограф американской фирмы *General Electric* собран в Хайфе (Израиль). Вот такие «международные отношения».

Радиоактивность внутри нас

Прежде чем перейти к теме данной статьи, полезно сказать несколько слов о единице облучения. Она названа в честь шведского физика Рольфа Максимилиана Зиверта (1896–1966) и является единицей эквивалентной дозы излучения в СИ, принятой на XVI Генеральной конференции по мерам и весам в 1979 году (с 1975 до 1979 г. эта единица назвалась «грэй»). Зиверт (Зв) равен дозе любого вида ионизирующего излучения, производящего такое же биологическое действие, как

и доза рентгеновского или гамма-излучения в 1 Гр, а эта единица (как единица поглощенной дозы) названа в честь английского физика Луиса Гарольда Грэя (1905–1965). Один грэй — поглощенная доза излучения, при которой облученному веществу массой 1 кг передается энергия ионизирующего излучения 1 Дж. Значит, для среднего человека массой 70 кг 1 Зв соответствует общей поглощенной энергии 70 Дж. Для теплотехники это небольшая величина, ее достаточно для нагрева стакана воды менее чем на 0,1 градуса. Для человека же такая доза, особенно если она однократная, означает исключительно сильное поражение! Поэтому на практике применяют дольные единицы — тысячную (1 мЗв) и миллионную долю зиверта (1 мкЗв).

Теперь можно приступить к теме этой статьи. Мало кто знает, что если человека поместить в свинцовую камеру с толстыми стенками, он все равно будет облучаться. Источник этого облучения — радионуклиды в его собственном теле, которые попали к нему при рождении и продолжают пополняться всю его жизнь. И избавиться от них невозможно принципиально, как, например, невозможно избавить человека от кальция или фосфора в его организме. Таких радионуклидов, вносящих основной вклад во внутреннее облучение, всего два. Это калий-40 и углерод-14 (так называемый радиоуглерод).

Начнем с калия. Это один из наиболее распространенных элементов в земной коре: его в ней 2,1%. Калий представлен в природе тремя изотопами:

Нуклид	³⁹ К	⁴⁰ К	⁴¹ К
Содержание в природном калии, %	93,2581	0,0117	6,7302
Относительная атомная масса (округлена)	38,9637	39,9640	40,9618

В среднем относительная атомная масса калия с учетом распространенности его изотопов равна 39,0983.

Один из этих изотопов, ^{40}K , радиоактивен, хотя его активность и невелика, поскольку очень велик период полураспада ($t_{1/2} = 1,28 \cdot 10^9$ лет). Исходя из приведенных данных, можно рассчитать, какую радиацию мы получаем за счет распада калия в собственном теле. В человеке массой 70 кг содержится примерно 0,2% калия, или 140 г (кстати, это больше, чем натрия, которого в человеке около 100 г). Следовательно, средний человек всегда носит в своем теле 0,0164 г радиоактивного калия-40, или $2,47 \cdot 10^{20}$ атомов.

Скорость радиоактивного распада пропорциональна числу имеющихся атомов. Зная число атомов и константу распада (она обратно пропорциональна периоду полураспада), можно подсчитать, что в теле среднего человека в год распадается $1,34 \cdot 10^{11}$ атомов — больше ста миллиардов, или 4250 атомов каждую секунду!

Какая же энергия выделяется при этом? Нуклид ^{40}K распадается по двум путям: на 11% он претерпевает электронный захват (его еще называют К-захватом, по номеру оболочки, с которой происходит захват электрона): $^{40}\text{K} + e \rightarrow ^{40}\text{Ar}$. Именно в результате такого распада ^{40}K в земной коре и образовалась основная часть атмосферного аргона. Этот процесс является также основой так называемого калий-аргонового метода в геохронологии. Остальные 89% ^{40}K ($1,2 \cdot 10^{11}$ атомов в год) распадаются с испусканием бета-излучения: $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ca} + e$. Энергия этих β -частиц равна $1,314 \text{ МэВ} = 1,314 \cdot 10^6 \text{ эВ}$. Как известно, 1 эВ соответствует 96 500 Дж/моль , или $96 \text{ 500} / 6 \cdot 10^{23} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ в расчете на одну частицу. Следовательно, энергия всех испущенных за год в теле человека β -частиц составит $1,314 \cdot 10^6 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 1,2 \cdot 10^{11} = 0,025 \text{ Дж}$, или 0,36 мЗв.

Таким образом, жизнь на Земле всегда сопровождалась такой «внутренней» радиацией (а также внешней, в том числе от космических лучей), и нельзя исключить,

что она играла важную роль в эволюции, вызывая мутации. Но если бы период полураспада ^{40}K был не 1,3 миллиарда лет, а просто 1,3 года, то те же 16,4 мг в теле человека убили бы его в считанные часы.

Но и это не все. Помимо калия-40 в нашем теле всегда присутствует радиоактивный углерод-14 (так называемый радиоуглерод) с периодом полураспада 5730 лет, избавиться от которого тоже никак не возможно. А дело вот в чем. Земля, как известно, подвергается непрерывному облучению космическими частицами. Если бы не атмосфера, пропускающая к земной поверхности лишь небольшую часть космического излучения, жизнь на Земле была бы невозможна, а ее поверхность мало отличалась бы от поверхности Луны. Из разнообразных ядерных реакций, идущих в верхних слоях атмосферы, нас сейчас интересует лишь одна — захват нейтронов атомами азота, при котором из ядра вылетает один протон: $^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + p$.

Ядро составляет ничтожную часть объема атома, поэтому нейтроны даже при высокой плотности их потока очень редко «попадают» точно в ядро атома азота. Подсчитано, что каждую секунду над 1 см^2 земной поверхности образуется в среднем всего 2,4 ядра ^{14}C . Если учесть площадь поверхности Земли, то получится, что ежегодно в атмосфере образуется примерно 8 кг этого нуклида. Земля, как известно, существует миллиарды лет, и если бы ядра ^{14}C были бы стабильными, то их масса на Земле исчислялась бы десятками миллионов тонн. Однако нуклид ^{14}C радиоактивен и непрерывно распадается. Поэтому всего на Земле имеется лишь около 60 тонн радиоуглерода, из которых ежегодно распадается 8 кг — столько же, сколько его образуется (в этом случае говорят о радиоактивном равновесии, при котором скорость образования нуклида равна скорости его распада при неизменном

общем его количестве). Для Земли 60 тонн — крайне малая величина. Так, в атмосферном углекислом газе количество радиоуглерода в среднем составляет лишь около 1 тонны, или $3 \cdot 10^{-11}$ % от «обычного» атмосферного углерода ($^{12}\text{C} + ^{13}\text{C}$); остальной радиоуглерод в основном растворен в воде океанов. (Следует отметить, что содержание ^{14}C сильнейшим образом нарушалось в 50-е — начале 60-х годов XX века в результате испытаний ядерного оружия и лишь к началу XXI века оно почти вернулось к прежнему уровню.)

Большинству из вновь образовавшихся атомов ^{14}C предстоит долгая жизнь — на многие тысячи лет. Какова дальнейшая судьба этих атомов? После образования они почти мгновенно окисляются в воздухе до ^{14}CO , а затем в течение нескольких недель — до $^{14}\text{CO}_2$, молекулы которого равномерно перемешиваются с воздухом. Углекислый газ атмосферы — основной источник углерода, который в огромных количествах усваивается растениями в процессах фотосинтеза. Так радиоуглерод попадает в биосферу. Растениями питаются животные, поэтому вся живая органическая материя содержит радиоуглерод, хотя и в ничтожных количествах ($1,18 \cdot 10^{-14}$ % относительно углерода-12). Причем большое время жизни и здесь способствует его равномерному распределению. Очень важно, что в результате обменных процессов, протекающих в живой природе, содержание ^{14}C в растениях и животных в течение их жизни остается постоянным. Но как только после гибели организма (растения или животного) обмен с окружающей средой прекращается, содержание радиоуглерода начинает очень медленно снижаться — вдвое каждые 5730 лет.

«Радиоуглерод» входит также в состав неорганических соединений, которые растворены в воде морей и океанов, в подземных водах и находятся в обмен-

ном равновесии с углекислым газом атмосферы. В основном это растворимые гидрокарбонаты, которыми так богаты минеральные воды. Но как только обмен прекращается (например, углерод вошел в состав минерала), происходит то же, что и в живой природе после гибели организма — содержание ^{14}C в обычном углероде со временем начинает убывать. Подробное рассмотрение закономерностей образования и распада радиоуглерода позволило американскому физикохимику Уилларду Франку Либби (1908–1980) совершить в конце 40-х годов выдающееся открытие и через несколько лет получить Нобелевскую премию по химии «за разработку метода использования углерода-14 для определения возраста в археологии, геологии, геофизике и других областях науки».

Вернемся теперь к «среднему» человеку и посчитаем скорость распада радиоуглерода в его теле. Известно, что в 1 г природного «живого» углерода происходит 15,3 распада ^{14}C в минуту. Такая малая активность (намного меньше «фона») сильно затрудняла измерения с помощью счетчиков, поэтому сейчас для точного определения содержания радиоуглерода используются масс-спектрометрические методы. В человеке массой 70 кг содержится около 14 кг углерода. Следовательно, в минуту в нем будет распадаться $15,3 \cdot 10^3 \times 70 = 1,07 \cdot 10^6$ атомов, а в год — $5,63 \cdot 10^{11}$ атомов ^{14}C , величина того же порядка, что и для атомов ^{40}K (конечно, это случайное совпадение). Однако энергия при этом выделяется не такая большая. Углерод-14, как и калий-40, претерпевает β -распад, но со значительно меньшей энергией — всего $0,156 \text{ МэВ} = 0,156 \cdot 10^6 \text{ эВ}$. Значит, суммарная энергия всех β -частиц будет равна $0,156 \cdot 10^6 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 5,63 \cdot 10^{11} = 0,014 \text{ Дж}$ или $0,2 \text{ мЗв}$. Общая же доза от «внутреннего» облучения составит $0,36 + 0,2 = 0,56 \text{ мЗв}$, то есть столько же, сколько от внешних источников! Сле-

дует, однако, отметить, что мягкое излучение радиоуглерода задерживается в тканях полностью, тогда как более энергичные частицы, испускаемые атомами ^{40}K , могут частично вылетать из тела.

Как видим, общее число частиц высокой энергии, испускаемых в теле человека нуклидами ^{40}K и ^{14}C в течение года, приближается к триллиону (10^{12}). Число же клеток в организме порядка ста триллионов. Однако следует учесть, что мы рассчитали только «внутренние» частицы, тогда как человек подвергается еще и внешнему облучению. Еще важнее то, что одна частица высокой энергии может вызвать целый каскад превращений и поразить не одну клетку. Поэтому цитата из статьи специалиста: «...практически все клетки человеческого тела ежегодно испытывают хотя бы одно событие радиационного поражения, многие — несколько раз» может показаться парадоксальной только для небиолога.

И еще несколько забавных и любопытных расчетов. Зная, сколько атомов ^{40}K распадается в человеке за год по механизму $^{40}\text{K} + e \rightarrow ^{40}\text{Ar}$ (примерно $1,5 \cdot 10^{10}$), легко подсчитать, что в теле человека в течение 50 лет образуется около $3 \cdot 10^{-8}$ мл аргона, а у всех людей на Земле — менее 200 мл; этого не хватит, чтобы надуть один воздушный шарик...

Второй пример. Современное значение относительной атомной массы калия 39,0983. Интересно подсчитать, какое значение получил бы воображаемый инопланетный химик, если бы он провел измерения этой величины в момент образования нашей планеты, 4,5 млрд лет назад. Ведь тогда калия-40 было существенно больше! Отношение числа атомов ^{40}K в то время к современному N_0/N рассчитать довольно просто, оно равно 11,4. Теперь рассмотрим образец земной коры, содержащей 100 атомов калия. Из них сейчас на долю ^{39}K приходится (в среднем, конечно) 93,2581 атома, на долю ^{40}K —

0,0117 атома и на долю ^{41}K — 6,7302 атома. В момент образования Земли число стабильных атомов ^{39}K и ^{41}K в этом образце было таким же, а число атомов ^{40}K было в 11,4 раза больше: 0,1334; то есть к настоящему времени распалось 91,2% первоначального количества атомов калия-40! Итак, 4,5 млрд лет назад наш воображаемый образец содержал 100,1217 атома. Их суммарная масса составляла $93,2581 \times 38,9637 + 0,1334 \times 39,9640 + 6,7302 \times 40,9618 = 3914,6929$ г, а относительная атомная масса элемента калия была $3914,6929/100,1217 = 39,0993$. Изменение в третьем знаке после запятой инопланетный химик, без сомнения, смог бы легко установить. Вопрос только: посещал ли он когда-либо нашу Солнечную систему и Землю в частности?

В заключение попробуем оценить, насколько приблизительно нагрелась бы земная кора только за счет радиоактивного распада ^{40}K , если бы в ней распалось всего 5% от имеющегося сейчас количества ^{40}K — без учета тепловых потерь в окружающее пространство. (Такое количество распадется за 95 миллионов лет.) Будем считать, что калий распространен равномерно, а теплоемкость земных пород примем для простоты равной 1 Дж/(г К). Сейчас в 1 кг породы содержится примерно 21 г калия, из которых на долю ^{40}K приходится $21 \times 0,000117 \approx 0,0025$ г. При распаде в этой породе 5% ^{40}K , то есть $0,0025 \times 0,05 = 1,25 \times 10^{-4}$ г или $3,12 \times 10^{-6}$ моль, выделится $1,314 \times 10^6$ (эВ) $\times 96,5$ (кДж/(моль эВ)) $\times 3,12 \cdot 10^{-6}$ (моль) ≈ 400 кДж. В отсутствие тепловых потерь это привело бы к нагреву земной коры на 400 К! Таким образом, распад калия-40 вносит заметный вклад в тепловой баланс Земли и, вероятно, других планет. Действительно, по разным оценкам, распад калия-40 дает от 10 до 15% суммарной скорости выделения энергии за счет радиоактивного распада в земной коре.

Химия и нумизма- тика

Нумизматика — историческая наука, изучающая монеты; на латыни *numisma* и есть монета. Слово же *Moneta* у римлян служило эпитетом богини Юноны (как у греков — эпитет Паллада для богини Афины). Рядом с храмом Юноны в Риме находился монетный двор, на изделия которого со временем и перешло одно из имен богини. От него произошли и «портмоне», и английское слово *money*.

С тех пор, как появились монеты (а произошло это 27 веков назад), их изготовление неразрывно связано с искусством очистки и переработки металлов и сплавов, то есть с химией. Достаточно сказать, что в течение многих лет смотрителем, а затем и директором английского Монетного двора был великий физик Исаак Ньютон.

Монетные металлы

Учитель: *Я опускаю золотую монету в азотную кислоту — растворится ли она?*

Ученик: *Конечно нет, господин учитель! Ведь если бы она растворилась, вы бы ее ни за что туда не опустили!*

Старый анекдот

Сегодняшний учитель химии редко имеет возможность продемонстрировать устойчивость золотой монеты к азотной кислоте: в последний раз такие монеты («николаевские десятки») выпускались в нашей стране в массовое обращение в 1911 г. Правда, в 1923 г. были отчеканены золотые червонцы (на них изображен крестьянин-сеятель), но их использовали в основном для расчета с границей. Копии таких монет (так называемые новоделы) чеканились у нас также в 1975–1981 гг. Это так называемые инвестиционные монеты — их цена близка к стоимости содержащегося в них золота (7,74 г), и они используются как способ вложения денег. Из драгоценных металлов сейчас чеканят в основном большими тиражами инвестиционные золотые монеты с изображением Георгия Победоносца, а также памятные и юбилейные монеты; они выпускаются для коллекционеров малыми тиражами и не предназначены для обращения. Очень красивы, например, полированные монеты из серебра, золота и платины, впервые выпущенные у нас в 1977–1980 гг. и посвященные Олимпийским играм в Москве. Замечательно выглядят и монеты из палладия 999-й пробы; впервые их отчеканили у нас в 1988 г., к 1000-летию крещения Руси.

Какие же металлы используются для изготовления монет? С древних времен для чеканки использовали золото, серебро и медь, которые на много веков стали основными монетными металлами. Золото образует самородки, иногда довольно крупные, имеет привлекательный внешний вид, так что неудивительно, что золото было первым металлом, с которым познакомился человек. Серебро также встречается в виде самородков; кроме того, этот благородный металл несложно выплавить из его руд. В природе встречается сплав золота и серебра, который греки называли электроном, а римляне — электрумом. Этот сплав содержит до 30% серебра и имеет белый или светло-желтый цвет. Считают, что из этого сплава в Лидийском царстве (VII в. до н.э.) были отчеканены первые в истории монеты. Затем появились монеты из золота и серебра. Относительно дешевая медь стала третьим основным монетным металлом.

Золото и серебро химически инертны (золото к тому же не подвержено коррозии) и монеты из этих металлов могут сохраняться очень долго. Но в чистом виде и золото, и серебро слишком мягки, легко истираются и потому не годятся ни для каких изделий, в том числе и для монет (только очень редкие и очень дорогие золотые монеты имеют пробу «пять девяток»: 999,99; например, такие монеты номиналом от 10 до 100 евро были отчеканены в Австрии). Однако уже небольшие добавки других металлов (их называют лигатурными) придают изделиям из золота и серебра достаточную твердость. Чаще всего золото сплавляют с серебром и медью, а серебро — с медью. Такой сплав намного тверже чистого металла.

Содержание драгоценного металла в сплаве называется пробой. Пробы на золотых изделиях поя-

вились очень давно. Во Франции, например, — с 1275 г. В России они были введены указом Петра I в 1700 г.: проба выражалась числом долей чистого серебра или золота в 1 золотнике сплава (1 фунт = 96 золотников, 1 золотник = 96 долям = 4,266 г, 1 доля = 0,04443 г).

В 1926 г. в СССР была принята метрическая проба. Ее выражают в граммах драгметалла в 1 кг сплава; например, старой пробе 56 отвечает современная проба $(56/96)1000 = 583$. Кстати, на современных золотых изделиях обычно стоит проба не 583, а 585. Но это вовсе не значит, что золота в них стало больше. Разница в пробах 583 и 585 слишком незначительна и укладывается в допустимую погрешность в содержании драгметалла (ремедиум).

Дореволюционные золотые монеты достоинством 7,5, 10 и 15 рублей с профилем Николая II имели необычную для нас пробу $86 \frac{2}{5}$. Перевод на современную пробу дает $(86,4/96)1000 = 900$. То есть эти монеты (как и советские червонцы) содержат ровно 90% чистого золота. Такая же проба и у советских полтинников и рублей, чеканившихся в 20-е гг. Более высокая проба встречается редко и только у золотых монет, которые меньше подвергаются истиранию, так как не являются ходовыми. Например, заработная плата рабочего московской мануфактуры в середине XVIII века составляла, в зависимости от квалификации, 10–20 рублей в год. Понятно, что золотые монеты ему были ни к чему. В качестве примера высокопробных золотых монет можно привести 10-рублевые монеты, чеканившиеся при Елизавете Петровне и Екатерине II (старая проба 88, современная 917) и при Александре I (старая проба $94 \frac{2}{3}$, современная 986).

В некоторых странах до сих пор используют так называемую каратную пробу, изобретенную в Англии

примерно в 1300 г. Чистое золото соответствует 24 каратам (24 К).

Чтобы узнать содержание золота в сплаве, ювелиры используют пробирный камень — черный камень с отшлифованной матовой поверхностью. Изделием проводят по камню, а оставшийся штрих обрабатывают специальными растворами. Например, концентрированная азотная кислота полностью растворяет след от золотого сплава, если его проба меньше 333. Если штрих окрасился в коричневый цвет, проба золота — от 333 до 500, а если изменений не было — больше 500. Коричневый след — это мелкораздробленное золото, оставшееся после растворения других металлов (меди, серебра) в сплаве. С помощью смесей азотной и соляной кислот можно быстро определить приблизительное содержание золота в сплавах с пробой от 160 до 1000.

Для более точного определения пробы используют сравнение цвета штрихов, оставленных испытуемым изделием и специальной пробирной иглой. Таких игл существует множество, и отличаются они содержанием не только золота, но также меди и серебра. Дело в том, что даже при постоянной пробе (например, 585-й) золотые изделия могут сильно отличаться по цвету. Это зависит от вида и содержания лигатурного металла. Так, серебро, в зависимости от его содержания, придает сплаву белый, желтый или даже зеленоватый оттенок. Медь делает золото красноватым, а если меди в изделии 14,6%, то оно будет ярко-красным. Сплав, содержащий 9% серебра и 32,5% меди, имеет оранжевый цвет. Реже применяются другие лигатуры. Например, кадмий придает золоту зеленоватый оттенок, цинк — белый, а никель — бледно-желтый. Платина при содержании всего 8,4% делает золотой сплав

совершенно белым. «Белое золото» можно сделать также, сплавляя золото с серебром и палладием или с медью, никелем и цинком. А сплав золота с медью, серебром и цинком может практически не отличаться по цвету от чистого золота.

А что такое «червонное золото»? Химически чистое золото имеет желтый цвет. Червонный (т. е. красный цвет) придает золоту, например, медь при определенном ее содержании в сплаве. Так, в XX томе изданной в 1905 г. энциклопедии под редакцией Ю.Н. Южакова сказано: «Червонное золото — сплав золота с медью в отношении 9:1, употребляется для чеканки монет». О том же говорит и словарь В.И. Даля: «Красное золото — с медным сплавом; белое золото — с серебряным сплавом».

Другие металлы, кроме золота, серебра и меди, использовались для чеканки монет редко. Однако был в истории России период (с 1828 по 1845 г.), когда были выпущены для обращения платиновые монеты достоинством 3, 6 и 12 рублей, причем большими тиражами — всего было отчеканено почти 1,5 миллиона монет, что является уникальным явлением в мировой практике. Объясняется это добычей на уральских рудниках большого количества платины, которая не находила в те годы промышленного применения и потому стоила относительно недорого (известны случаи подделок золотых монет тяжелой платиной). Владельцы же рудников — Демидовы извлекали большую выгоду от продажи своей платины правительству. В 1845 г. по настоянию нового министра финансов чеканка платиновых монет была прекращена, а все монеты были срочно изъяты из обращения. Причины этой панической меры называют разные. По одной версии боялись подделки этих монет за границей (где платина была якобы дешевле) и их

тайный ввоз в Россию. Однако ни одной поддельной монеты среди изъятых из обращения не обнаружили. По другой версии, более правдоподобной, спрос на платину и ее цена в Европе выросли настолько, что металл в монетах стал дороже их номинала. Но тогда уже следовало бояться другого: тайного вывоза монет из России, их переплавки и продажу слитков... Интересно, что Майкл Фарадей на своей популярной лекции о платине, прочитанной в Лондоне 22 февраля 1861 г., показывал русские платиновые монеты. Проанализировав их состав, он нашел, что в монетах содержится 97% платины. Фарадей отдал должное российским мастерам, сумевшим отчеканить монеты из недостаточно очищенной и потому довольно хрупкой платины.

Необычный металл может оказаться в монетах по разным причинам. Например, в XVIII веке некоторые мелкие российские монеты были бронзовыми — из сплава меди и олова. Эти монеты чеканились из старых отслуживших свое бронзовых пушек. Похожая история случилась и в США во время Второй мировой войны, когда одноцентовые монеты чеканили из гильз артиллерийских снарядов. Только они были не бронзовые, а латунные.

В древности известны немногочисленные попытки использования для выделки монет других металлов, помимо трех основных — золота, серебра и меди. Так, в древней Византии, а также в средневековых Китае и Японии употребляли железные монеты. В последние годы Римской республики, а также в Китае IX–X вв. встречаются монеты из свинца, а на островах Сицилии, Яве, Борнео и Суматре — из олова. В древней Бактрии делали монеты из почти современного медно-никелевого сплава, содержащего 20% никеля. Этот состав был получен, конечно, не в ре-

зультате целенаправленных исследований, он просто соответствовал естественным рудным залежам.

Никель в качестве четвертого монетного металла появился только в XIX веке в США и Западной Европе. Этот металл был открыт в 1751 г., и 200-летие этого события было отмечено в Канаде выпуском никелевой пятицентовой монеты. Монеты из никеля красивые, блестят, как серебряные, устойчивы к истиранию и коррозии. В 1863 г. в Брюсселе были отчеканены для России образцы двухкопеечных никелевых монет. Однако заказ на массовую чеканку таких монет в Бельгию так и не поступил. Несмотря на достоинства, есть у этого металла и недостатки. Никель дорог — в несколько раз дороже меди, плавится лишь при 1466 °C (медь — почти на 400 °C ниже). Со временем обнаружилась еще одна неприятная особенность этого металла: у людей, имеющих дело с большим количеством никелевой монеты, например, у кассирш, нередко обнаруживалась повышенная чувствительность — никелевая аллергия, которая может проявляться, например, в виде кожного заболевания экземы. Интересно, что подвержены такой аллергии чаще всего женщины.

Поэтому обычно для чеканки монет используют медно-никелевый сплав. Но до сих пор американцы называют свои блестящие пятицентовые монетки «никелями» (*nickels*), хотя никеля в них только 25%, остальное — медь.

Очень легки, дешевы и хорошо смотрятся монеты из алюминия — пока они новые. Мягкий алюминий быстро истирается, и монеты становятся довольно неприглядными. Монеты из алюминия чеканили (а кое-где и сейчас чеканятся) в ГДР, Польше, Чехословакии, Албании, Венгрии, Монголии, Австрии, ряде других стран.

Из цинка чеканили монеты в Австрии, Швейцарии, Албании, Румынии, Бельгии. В сухом воздухе цинк устойчив, но во влажном плохо сопротивляется коррозии. В этом отношении значительно лучше сталь — сплав железа с небольшим количеством углерода. Из стали чеканили (и продолжают чеканить) монеты во многих странах. Стальные монеты стойки к истиранию, часто они содержат легирующие добавки хрома и никеля (нержавеющая сталь). Так, итальянские монеты достоинством 50 и 100 лир содержали 18,25% хрома. Столько же хрома было недавно в украинских копейках и пятачках. Хромом были покрыты одно время канадские пятицентовые монеты. Известно, что хромирование не только делает изделие привлекательным, но и предохраняет его от износа (технический хром — один из самых твердых металлов). Иногда чеканились монеты и из чистого железа, например, в Люксембурге и Финляндии (в 1940–1953 гг.). В 1999 г. в Гибралтаре появилась первая в мире монета из титана.

В 1982 г. в Италии придумали делать так называемые биметаллические монеты. Такие монеты в том же году начали чеканить в Ватикане и Сан-Марино. Прошло немного времени, и многие страны, в том числе и Россия, переняли это изобретение. А во Франции в 1992 г. выпустили триметаллическую монету! Внешнее кольцо и центральный диск у нее были светлые, из медно-никелевого сплава, а внутреннее кольцо — бронзовое. Экзотический для монет металл ниобий был использован в Австрии для центральной части биметаллической монеты достоинством 25 евро. Если ниобий погрузить в раствор электролита и сделать анодом, то на нем образуется пленка оксида. В результате интерференции света эта пленка будет окрашена в разные цвета — в за-

висимости от ее толщины. Этот эффект и был использован для австрийской монеты.

Широко используют для чеканки монет и сплавы меди с цинком (латунь и томпак), оловом или алюминием (бронзы), а также тройные сплавы Cu-Ni-Al, Cu-Ni-Zn (нейзильбер) и др.

Многие видели привезенные из стран Еврозоны новые монеты. Из чего они сделаны? Мелкие монеты достоинством 1, 2 и 5 центов отчеканены из стали, поэтому они притягиваются магнитом. Красный цвет им придает медь, которой плакированы монеты. Плакировка — способ покрытия одного металла тонким слоем другого, путем прокатки двух- или трехслойного пакета, составленного из этих металлов. Массовая доля меди у них составляет примерно 5,5%. Причин для выбора медного покрытия было несколько. Прежде всего, «медный» вид мелкой монеты привычен для европейцев с античных времен, когда в Риме чеканилось множество медных монет разных номиналов. В США и Англии с давних пор наиболее популярные монетки — пенни — чеканились из меди. Медь — единственный металл (кроме золота), цвет которого отличается от обычного «серого». Кроме того, медь — очень практичный для монет металл. Она достаточно тверда, легко прокатывается в тонкие листы, хорошо штамуется, что позволяет передавать на монетах самые тонкие детали, противостоит коррозии, имеет хороший внешний вид. Во время штамповки медные монеты приобретают дополнительную твердость, так что, по оценкам специалистов, такие монеты проживут лет тридцать. Так как медь не ржавеет, ее легко использовать вторично. Повторное использование меди и ее сплавов практиковалось еще в бронзовом веке. Полагают, что 80% всей меди, выплавленной в течение многих веков, до сих пор находится в использовании. Так что в евромонетах, без

сомнения, присутствует медь, побывавшая и в древнеримских монетах, и в монетах викингов, и в монетах германской и французской империй!

Электропроводность меди и некоторые другие ее свойства таковы, что этот металл оставляет свою уникальную «подпись» в торговых автоматах и машинах для подсчета и сортировки монет. Различные добавки в медных сплавах могут изменять электропроводность в широких пределах. Но для каждого сплава, используемого в монетах, эта электропроводность в точности известна, так что автомат легко на нее «настроить».

Наконец, при выборе меди учли, что монеты, переходя тысячи раз из рук в руки, могут быть разносчиками болезнетворных бактерий. Медь же обладает антибактериальными свойствами; кроме того, она не вызывает аллергических реакций.

Для монет достоинством 10, 20 и 50 центов, как альтернатива стандартному медно-никелевому, было решено использовать сплав, названный «скандинавским золотом», он же — «северное золото» (*Nordic Gold*). Новый сплав должен был удовлетворять нескольким требованиям: во-первых, быть похожим на золото и не темнеть со временем; во-вторых, быть ковким и пригодным для чеканки монет; в-третьих, быть устойчивым к истиранию при эксплуатации и, наконец, не вызывать аллергических реакций. Было перепробовано несколько различных сплавов; испытывали, насколько они устойчивы к разным материалам и веществам, включая пот. Наконец, остановились на комбинации, которая удовлетворяла всем условиям. Действительно, монетки выглядят точь-в-точь как золотые и не теряют своего вида в течение долгого времени. И здесь меди отведена ведущая роль: ее в сплаве 89%, остальное — алюминий и цинк (по 5%), с добавкой олова (1%).

Уже в первый год для выпуска в обращение 80 миллиардов евромонет потребовалось полторы тысячи тонн олова. А меди для них было заготовлено примерно 180 тысяч тонн — 2% всего потребления этого металла в Европе. Неудивительно, что на ряде заводов была налажена переработка старых монет, изъятых из обращения.

Специалисты позаботились о том, чтобы евромонеты были не только красивыми, но и безопасными — как для здоровья, так и с точки зрения возможных подделок: ведь новые монеты должны ходить на очень обширной территории. До введения евро четверть всего монетного металла в Европе составлял никель, который может вызвать аллергию. Поэтому в новых монетах никеля сравнительно немного.

Технология производства монет в 1 и 2 евро должна была обезопасить их от подделки. Для этого их сделали биметаллическими, причем использовалась особая технология выплавки металлов и засекреченный способ соединения двух компонентов монет и их чеканки. У этих монет центральная часть никелевая: она слабо притягивается даже очень сильным магнитом. Но так как никель может вызвать на руках экзему, он плакирован сплавом, содержащим 75% меди; остальное — никель (для монет в 1 евро) или 20% цинка и 5% никеля (для монет в 2 евро). Внешнее кольцо этих монет по составу «антисимметрично» внутреннему: 75% меди, 20% цинка, 5% никеля для 1 евро, 75% меди, 25% никеля для 2 евро. Оба сплава немагнитные.

В заключение — несколько слов о современных российских монетах. Рублевые и двухрублевые в 1997–2009 гг. чеканились из мельхиора — медно-никелевого сплава. С 2009 г. эти монеты стали чеканить из дешевой стали с никелевым покрытием, поэтому они притягиваются магнитом. Пятирублевые мо-

неты вначале чеканились из меди, покрытой мельхиором (это видно по красноватому цвету, «выглядывающему» на боковой части монеты — гурте). С 2009 г. эти монеты тоже стальные с никелевым покрытием. Монеты достоинством 10 рублей чеканят с 2009 г. из стали с латунным покрытием. Многие страны сэкономили (и продолжают экономить) на монетных металлах, о чем будет рассказано ниже.

Сколько стоит монета?

Этот странный на первый взгляд вопрос когда-то не вызывал недоумения: монета стоила столько, сколько стоил металл, из которого она изготовлена. Так, если в золотой «царской» десятке с портретом Николая II, чеканившейся в 1898–1911 гг. и весившей 8,6 г, было 7,74 г чистого золота, то такое количество золото и стоило тогда 10 рублей. Соответственно серебряные монеты «вмещали» в себя меньше денег, медные — еще меньше. Поэтому из серебра 900-й пробы чеканили (с 1886 г.) только рубли, полтинники и полуполтинники (25 копеек), из низкопробного серебра 500-й пробы — монеты достоинством от 5 до 20 копеек (такие монеты из серебра 900-й пробы были бы слишком маленькими), а из меди чеканили монеты достоинством $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3 и 5 копеек. И если положить рядом крошечный серебряный пятак и огромный по сравнению с ней медный пятак (обе монеты чеканились с 1867 г.), сразу видна разница между стоимостью серебра и меди. Аналогично за небольшую золотую монету нужно было выложить 10 рублевых общей массой 200 г! Золото дороже серебра и потому, что его в земной коре намного меньше (в 16 раз), и потому, что добывать его, как правило, труднее. Интересно, что в Древней Месопотамии (VIII век до н.э.)

золото ценилось дороже серебра в 13 раз. Примерно такое же соотношение было и в Древнем Египте и Греции. В Средние века это соотношение колебалось от 1:10 до 1:13, а в XVII веке увеличилось до 1:16 (после ввоза из Нового Света огромных количеств серебра оно относительно подешевело). Конечно, на это соотношение сильно влияли различные факторы, в основном – добыча этих металлов. Постепенно золото становилось все дороже относительно серебра: в 2017 году оно было уже в 75 раз дороже!

Чтобы медь стала полноценным монетным металлом, ее стоимость в монете когда-то тоже должна была соответствовать номиналу монеты. Так появились огромные медные пластины (их называют также платами); например, в Швеции при королеве Кристине (1632–1654) плата, соответствующая 10-далеровой серебряной монете, весила 19,5 кг! Российские платы были поменьше; так, медный рубль 1725–1726 гг. весил 1,64 кг (1/10 пуда), полтина — 0,82 кг, полполтины — 0,41 кг и т. д. Это были специальные выпуски, отчеканенные в очень небольшом количестве экземпляров. Однако выпускавшиеся с 1758 по 1810 г. огромными тиражами пятаки тоже весили немало — более 50 г! Большой вес медных денег приводил к значительным неудобствам. Вот яркий пример. В конце 1747 г. М.В. Ломоносов написал свою самую знаменитую оду, посвященную 6-летию восшествия на престол Елизаветы Петровны. Часто цитируют ее строки о том, что «может собственных Платонов и быстрых разумом Невтонов Российская земля рождать». Безудержные славословия Елизавете (впрочем, соответствующие жанру оды) настолько понравились императрице, что она повелела выдать автору 2000 рублей — огромную по тому времени сумму. Однако в казне в тот момент серебра не оказалось, а ассигна-

ции появились только при Екатерине II; пришлось выдать царский дар медью: Ломоносову доставили две подводы медных денег. Нетрудно подсчитать их вес. По именному указу 1730 г. из 1 пуда меди чеканили монет (деньги и полушки) на 10 руб. Значит, 2000 «медных» рублей весили 200 пудов, или 3,2 тонны! Если бы Ломоносов жил лет на 150 позже, его награда весила бы «всего» 640 кг, так как с 1867 г. из пуда меди медных монет чеканили уже на 50 рублей.

А вот еще один любопытный факт, касающийся медных монет и успехов химиков XVIII века. Чтобы не возить по российским просторам огромные массы денег, Екатерина II в 1763 г. приказала чеканить медные монеты для Сибири из «местной» меди, добываемой на Колывано-Воскресенском руднике. Там же располагался медеплавильный завод. Как показали химические анализы, медь из этого рудника содержала естественную примесь серебра (0,81%) и золота (0,036%). Их выделение из меди было в те времена малорентабельным, и правительство решило зачислить стоимость золота и серебра в стоимость сибирских медных денег. В результате из одного пуда колыванской меди чеканили «сибирских» монет на 25 рублей, тогда как общероссийские медные монеты чеканили в то время из расчета 16 рублей из пуда. Поэтому обычный российский пятак тех времен весит 51,19 г, а сибирский — «только» 32,76 г — разница существенная!

Поскольку у большинства правителей всегда были проблемы с деньгами, они нередко выпускали в обращение монеты, номинал которых был выше истинной стоимости металла в них. Примеры злоупотребления таким способом поправки государственных финансов можно найти уже в Древней Греции. Самый простой способ порчи монеты (кстати, это вполне официальный термин) — ее обрезание. Он особенно практиковался

в древности, когда монеты были неправильной формы, а их вес мог существенно различаться. В Афинах достиг совершенства еще один метод: железные, медные или свинцовые кружки обтягивали тонким серебряным или золотым листком. Но чаще всего применяли наиболее простой способ: к драгоценному металлу подмешивали менее ценный. В Риме порча монеты достигла крайних размеров в III в. н.э., когда «золотые» монеты содержали 82,7% меди, 16% серебра и лишь 1,3% золота. Сильнейшие злоупотребления в монетном деле совершались во многих европейских странах в Средние века. Итог известен — полное расстройство монетной системы. В России попытка насильственно приравнять по стоимости медные деньги серебряным вылилась в Московский «медный бунт» 1662 г.

Когда металл дороже денег

Сейчас номинал монеты (то, что на ней написано) не связан напрямую с ценой металла. Хотя если цена металла превышает номинал, становится невыгодной их чеканка. Понятно, что все страны стараются, чтобы металл, из которых чеканят монеты для обращения, был по возможности дешевле. Ведь монеты сейчас чеканят миллионами и даже миллиардами. Например, юбилейная американская 25-центовая монета, посвященная входу в США Вирджинии (она отчеканена в 2000 году), имела тираж более полутора миллиардов! Конечно, стремление использовать для монет как можно более дешевые металлы не относится к юбилейным и памятным монетам, которые предназначены для коллекционеров, а не для хождения по магазинам. Так, рыночная цена современных серебряных монет с номиналом 1, 2 и 3 рубля может превышать этот номинал во много сотен раз.

В старые времена цена металла (и в первую очередь — золота и серебра) в монете должна была соответствовать номиналу. Правители часто не выполняли этого требования, снижая содержание золота или серебра в монете и таким образом поправляли (хотя и ненадолго) свои финансовые дела. Нередки в истории и прямо противоположные случаи, когда стоимость металла превышала номинал монеты. Как правило, это связано с инфляцией и неповоротливостью чиновников, не прекращающих своевременно чеканить монеты, как говорится, себе в убыток. Так, в Италии в 70-е гг. XX века началась паника — из обращения почти исчезли мелкие монеты из алюминиево-магниевого сплава достоинством 1 и 2 и 5 лир. Расследование показало, что некоторые фирмы скупали эти дешевые монеты, металл которых стоил больше их номинала, и использовали их не по назначению — например, в качестве основы для пуговиц. Это было дешевле, чем штамповать пуговицы даже из недорогого алюминия. Диаметр этих монет тоже был подходящий: 17,2 мм (1 лира), 18,3 мм (2 лиры), 20,3 мм (5 лир), 23,3 мм (10 лир) — на любой вкус! В результате были приняты срочные меры по массовой чеканке монет. Так, если в 1970 г. пятилировых монет было отчеканено 3,1 миллиона, то в 1972 г. — 16,4 млн, а в 1973 г. — 28,8 млн! И хотя еще в 1976 г. лира соответствовала всего 0,0012 доллара США, т. е. на нее ничего нельзя было купить, массовая чеканка мелких монет продолжалась вплоть до 1993 г. — факт удивительный! Как бы в насмешку, на монете достоинством 1 лира был изображен рог изобилия.

В нашей стране выгодное добывание «изюма из булок» случалось по крайней мере трижды. После Отечественной войны 1812 г. резко выросла цена серебра и меди: за рубль серебром давали четыре рубля ассигнациями, а за пуд меди можно было получить от сорока

до пятидесяти рублей. В то же время согласно Манифесту от 29 августа 1810 г. из одного пуда меди вплоть до 1831 г. чеканили монет всех номиналов (деньга, одна и две копейки) на сумму 24 рубля. Этот вопиющий дисбаланс приводил к ежегодной переплавке на металл нескольких тысяч тонн медных монет!

Второй раз такая «утечка капиталов» произошла в конце XIX в., когда основным источником меди для монет стали уральские руды, содержащие примесь золота и серебра. В результате предприниматели стали вывозить из России медную монету для переработки металла на чистую (рафинированную) медь с одновременным получением золота и серебра в количествах, окупающих все расходы.

Последний подобный случай памятен многим. В результате гиперинфляции в начале 1990-х годов советские деньги очень быстро обесценились. Соответственно цена металлов, из которых были отчеканены монеты, стала существенно выше их номинала. Продавцы в магазинах собирали мелочь и продавали их дельцам на вес. А в рекордном экспорте цветных металлов Эстонией наряду с другими изделиями участвовала и советская монета. Да и в современной России себестоимость наших самых мелких монет заметно превышала их номинал.

С обесцениванием монет связаны и забавные случаи. В Абу-Даби, столице Объединенных Арабских Эмиратов, денежной единицей является дирхам (это арабское слово происходит от греческой монеты драхмы). Дирхам теоретически состоит из 100 филсов, но монета достоинством 1 филс последний раз была отчеканена в 1975 г. и давно вышла из употребления. На этом решило сыграть рекламное агентство, которое во время перерыва в футбольном матче на местном стадионе выкатило на поле новенький «мерседес» и пообещало отдать его

каждому, кто немедленно выложит три монеты по одному филсу. Такого среди тысяч болельщиков, естественно, не нашлось. Любопытно, что точно такой же прием был использован и во время футбольного матча в Бразилии. Только вместо старых монеток за автомобиль попросили предъявить фотографию... тещи! И в этом случае рекламная фирма в накладе не осталась.

В периоды гиперинфляции монеты обычно не выпускались: никакой монетный двор не поспел бы за ростом цен, а число нулей просто не уместилось бы на небольшом металлическом кружке. Так было после Первой мировой войны в Германии, России, других странах. Рекорд по темпам инфляции был поставлен в Венгрии. В 1925–1946 гг. денежной единицей страны был пенге (по-венгерски — звонкая монета). До 1939 г. монеты в 1 пенге чеканились из серебра 640-й пробы, затем — из алюминия. После войны в течение считанных месяцев пенге обесценился во много триллионов раз. Инфляция составляла ок. $4,19 \cdot 10^{16}$ (около 42 квадриллионов) процентов в месяц, то есть цены удваивались каждые 15 часов. На бумажных венгерских купюрах того времени (они выставлены в витрине нумизматического магазина в Будапеште) проставлен не только год, но и месяц и день выпуска! Печатаение таких банкнот, вероятно, стоило дороже, чем их номинал. С 1 августа 1946 г. в стране была введена новая денежная единица — форинт (от венгерского названия итальянского флорина), которая в ходу и в настоящее время.

Из новейших «достижений» — инфляция в африканской стране Зимбабве. В июле 2008 г. инфляция там достигла нескольких миллионов процентов. А Центробанк Зимбабве выпустил купюру номиналом 100 триллионов местных долларов.

С 2009 г. зимбабвийский доллар прекратил существование; для печатания банкнот уже не хватало бу-

маги: ему на смену пришел американский. В банках 35 квадриллионов ($35 \cdot 10^{12}$) долларов Зимбабве обменивали на 1 доллар США.

В нумизматике существует термин «военные деньги» — монеты военного времени, отличающиеся от соответствующих монет мирного времени более низкой пробой драгоценного металла или полной заменой одного металла другим. Вот типичный пример: во время Второй мировой войны в США резко увеличилась потребность меди для производства ружейных патронов и артиллерийских снарядов. В результате одноцентовые монеты в 1943 г. чеканились не из меди, а из стали и покрывались тонким слоем цинка. Такие монеты притягиваются магнитом. Внешне они, конечно, сильно отличаются от монет других годов выпуска. Выпущенные же по ошибке бронзовые центы этого года стоят более миллиона долларов!

Еще один пример. Пятицентовые монетки («никели») США до и после войны чеканились (и сейчас чеканятся) из медно-никелевого сплава. Но в декабре 1941 г. США вступили в войну, и американским военным потребовался также никель. Поэтому в 1942–1945 гг. никель в этих монетах заменили (в это трудно поверить) на серебро! И состав у них необычный: 56% меди, 35% серебра и 9% марганца.

Деньги из «военных» металлов чеканились во время мировых войн во многих странах — Австрии, Бельгии, Болгарии, Венгрии, Германии, Голландии, Дании, Канаде, Норвегии, Румынии, Швейцарии, Швеции... Сравнительно дорогие (и нужные для военных нужд) медь, никель и их сплавы заменяли на более дешевые: железо, цинк, алюминий. Военные деньги, как правило, были плохого качества: железные монеты легко ржавели, цинковые были недостаточно твердыми и также корродировали.

Однако и в мирное время существует четкая тенденция удешевлять монеты, по возможности не меняя их внешний облик. Причина одна: из-за инфляции стоимость металла начинает превышать номинал этих монет. В результате приходится отказываться от традиционных монетных металлов и искать им замену. Происходит это даже в такой богатой стране, как США. Там с 1965 г. стали чеканить 10-центовые монеты — «даймы» с профилем Рузвельта не из высокопробного (90%) серебра, а из медно-никелевого сплава, очень похожего на серебро, так что внешний вид монеты практически не изменился. Прошло немного времени, и появилась необходимость экономии и на меди: чеканка самой мелкой медной монеты США (1 цент, или «пенни» с изображением Линкольна) стала нерентабельной. В результате с осени 1982 г. металл этих монет изменился. И на этот раз «подмена» была сделана так искусно, что «простые люди» это даже не заметили. Но заметили химики!

В 1983 г. американский химик Дж. М. Миллер из г. Мадисона (штат Нью-Джерси) развлекался тем, что с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра анализировал состав разных монет. Этот метод позволяет проводить качественный и количественный анализ металлов и их сплавов без разрушения образца. Анализ показал, что центы, выпущенные до 1982 г., изготовлены из меди с добавкой 5% цинка. Каково же было удивление Миллера, когда, взяв новенькую монетку 1982 г., он обнаружил, что прибор показывает наличие практически чистой меди, хотя медь дороже цинка. Миллер навел справки и выяснил, что монетный двор США вовсе не работал себе в убыток. Как раз наоборот: новые центы только снаружи покрыты медью, внутри же они цинковые, а цинк дешевле меди. Внешне они не отличаются от старых, только немного легче. В результате общее содержание меди в центах снижено с 95 до

2,5% — солидная экономия для такого массового производства. Для определения содержания меди Миллер снимал медь с монеты электрохимически. Интересно, что в 1982 г. выпускались монеты обоих типов, а с 1983 г. — только цинковые с медным покрытием.

Прошло не так уж много времени, и чеканка даже цинковых монет стала нерентабельной — стоимость металла в них, хоть и незначительная, превысила номинал. А себестоимость пятицентовых монет достигла 7 центов. Опасаясь массовой переплавки монет на металл с целью извлечения выгоды, правительство США издало закон, карающий подобную деятельность большим штрафом и тюремным заключением. Правда, пока таких «умельцев» не обнаружено.

Во многих странах для экономии дорогой меди чеканят монеты из намного более дешевой стали и только сверху покрывают тонким слоем меди или медного сплава. Это позволяет использовать такие монеты для интересного химического эксперимента.

Монеты на уроках химии

Монеты, как старые, вышедшие из употребления, так и находящиеся в обращении, могут служить прекрасной иллюстрацией законов химии. Можно провести такой забавный опыт: слегка соскоблить надфилем краешек современного американского цента и положить его в разбавленную соляную или серную кислоту. В течение нескольких дней кислота будет все дальше и дальше проникать в монету, постепенно выедая ее цинковое нутро и не затрагивая оболочку, пока не останется легкий медный чехольчик. Точное взвешивание поможет определить толщину медного покрытия (конечно, для этого нужно измерить его площадь, что не так сложно).

А можно ли поступить наоборот — снять с этих монет тонкий наружный слой меди, оставив нетронутым цинковую начинку? Казалось бы, это невозможно: цинк намного активнее меди, так что любая кислота, растворяющая медь, намного быстрее будет реагировать с цинком. И как только в каком-то месте монеты обнажится цинк, дальше будет растворяться только он. Правда, если взять монету пинцетом, погрузить ее (в вытяжном шкафу!) в концентрированную азотную кислоту и немедленно промыть водой, немного меди растворится: $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Операцию нужно повторить несколько раз, пока не покажется цинк, после чего хорошо промыть монету водой и слегка отполировать ее (подойдет зубная паста).

Найти реагент, избирательно действующий в этих условиях только на медь, непросто. Известно, что одновалентная медь, в отличие от цинка, образует довольно прочные комплексные иодиды, а также нерастворимый иодид. Эксперимент показал, что этим свойством меди можно воспользоваться. Для этого нужно смешать концентрированные растворы иодида калия и сульфата меди (медного купороса). Образующийся в реакции $2\text{KI} + \text{CuSO}_4 = \text{CuI}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ иодид меди(II) неустойчив и тут же распадается: $2\text{CuI}_2 = 2\text{CuI} + \text{I}_2$. Белый иодид меди(I) растворяется в избытке иодида калия: $\text{CuI} + 2\text{KI} = \text{K}_2\text{CuI}_3$, а свободный иод с иодидом калия образует комплексный трииодид KI_3 бурого цвета. Если каплю полученного раствора нанести равномерно на поверхность монеты, она сразу же покроется тонким белым налетом CuI , а бурый раствор обесцветится — это металлическая медь прореагировала с трииодидом калия в растворе. Монету теперь нужно промыть, протереть чистой тряпочкой и повторить весь процесс несколько раз, пока не будет снята с поверхности почти вся медь. Так как цинк

тоже частично реагирует с KI_3 , лучше не доводить процесс до снятия всей меди.

Намного проще снять медь или медный сплав со стальных монет. Такие монеты выпускали (и сейчас продолжают выпускать) во многих странах. Покрытие наносят либо путем электролиза, либо плакированием — прокаткой стального листа между двумя тонкими листами из меди или ее сплава. Стальные монеты с латунным покрытием достоинством 1 рубль, 5 и 50 рублей чеканили в нашей стране в начале 1990-х годов (они сохранились во многих семьях). А в 2006 г. стальными стали и наши современные 10- и 50-копеечные монеты. С помощью магнита легко убедиться в том, что все эти монеты имеют стальную основу; видна сталь также на боковом ребре монеты — гурте. Это позволяет провести с такими монетами эффектный опыт: снять с них медный сплав, обнажив стальное нутро.

Положим монеты на несколько дней в плотно закрывающуюся баночку, зальем их водным раствором аммиака и добавим немного окислителя; лучше всего подходят соли пероксодисерной (надсерной) кислоты — надсульфат калия $K_2S_2O_8$ или аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ (перекись водорода не годится, так как в присутствии соединений меди она подвергается быстрому каталитическому разложению: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$). Довольно быстро раствор начнет окрашиваться в голубой, а потом — в красивый темно-синий цвет, что свидетельствует о растворении медного сплава: медь в присутствии окислителя и аммиака образует комплексные аммиакаты $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, тогда как на сталь аммиачный раствор не действует. Когда все покрытие растворится, останутся «железные» монеты довольно необычного вида, как это видно на фотографии; на ней рядом с обработанными химически расположены монеты в их первоначальном виде. Если аммиака в растворе недо-

статочно, а надсульфата, наоборот, — избыток, поверхность монеты покрывается черным слоем оксида меди.

Реакция может идти и без надсульфатов, но для этого необходимо присутствие в качестве окислителя кислорода воздуха: $2\text{Cu} + 8\text{NH}_4\text{OH} + \text{O}_2 = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Правда, такая реакция идет медленнее, да и аммиак из открытой посуды постепенно улетучивается. Кстати, эту реакцию иногда используют для очистки газов от примеси кислорода. Для этого медные стружки заливают раствором аммиака и пропускают через него газ. Кислород окисляет медь, а оксид меди немедленно растворяется, так что поверхность стружек остается чистой и реагирует с новыми порциями кислорода. Соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ образуется и при растворении в аммиаке гидроксида меди; темно-синий раствор называется реактивом Швейцера и используется для растворения целлюлозы и нитроцеллюлозы.

Вообще факт растворения меди в водном аммиаке известен очень давно. Реакцию изучали многие химики, среди них и именитые, в их числе Марселен Бертло и его ученик Пеан де Сен Жиль во Франции, Христиан Шенбейн в Германии и др. Они установили, в частности, что в ходе реакции окисляется не только медь, но и аммиак, на его окисление расходуется треть поглощенного кислорода; при этом аммиак превращается в газообразный азот или соли азотистой и азотной кислот. Реакция ускоряется с повышением температуры, в присутствии солей аммония, и особенно сильно — при контакте меди с более благородными металлами.

Если стальная монета покрыта не чистой медью, а ее сплавом с цинком (латунь), с оловом или с алюминием (бронза), в ходе опыта идут реакции и с этими металлами. Так, цинк образует аммиакат $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, стабильность которого лишь немногим уступает аналогичному соединению меди. Алюминий переходит в гидрок-

сид, не растворимый в избытке аммиака; белые хлопья этого соединения хорошо видны при обработке российских монет. Если же в сплаве присутствует олово, оно в условиях реакции окисляется до оксида олова(IV).

Если взвесить с достаточной точностью монеты до и после снятия покрытия, можно определить его толщину. Для этого необходимо знать плотность сплава (например, для латуни — около $8,8 \text{ г/см}^3$), а также площадь монеты (ее легко определить с помощью штангенциркуля). Вот какие результаты получились с определением толщины покрытия для разных монет (как видно, многие страны экономят на металле, выпуская стальные монеты, покрытые медью или медным сплавом).

Страна	Номинал	Масса монеты, г		Толщина покрытия, микрометры
		С покрытием	Без покрытия	
Россия	1 рубль, 1992	3,215	2,934	53
	5 рублей, 1992	4,149	3,777	55
	50 рублей, 1993	5,180	4,718	27
	10 копеек, 2006	1,879	1,724	36
	50 копеек, 2006	2,769	2,567	38
Англия	1 пенни, 1993	3,487	3,294	27
Чехия	10 крон, 1993	7,547	7,063	47
Словакия	1 крона, 1994	3,833	3,368	29
Германия	2 пфеннига, 1991	2,908	2,536	70
	5 пфеннигов, 1989	2,999	2,673	70

Конечно, площадь поверхности монет и их масса определяются не очень точно (потому что даже новые монеты могут несколько различаться по массе), однако несколько измерений с монетами каждого вида показали, что толщина покрытия может быть опре-

делена с точностью до нескольких микрометров. Об этом же свидетельствуют очень близкие результаты, полученные для однотипных монет (1 и 5 рублей, 10 и 50 копеек, 2 и 5 пфеннигов).

Вышедшие из употребления или испорченные монеты можно использовать в качестве образцов для качественного (а иногда — и количественного) анализа на занятиях химических кружков, на олимпиадах по химии. Именно так поступили на экспериментальном туре Российской химической олимпиады 1996 г., которая проходила в Самаре. Каждому участнику олимпиады, выполнявшему задания для 11-го класса, была выдана точная навеска кусочка «серебряных» монет (10, 15, 20 копеек), которые были в обращении в СССР с 1961 по 1991 г. Требовалось определить, какие металлы входят в состав сплава (их два) и установить количественное содержание каждого компонента. Работа предполагала растворение кусочка монеты в азотной кислоте (концентрация около 30%) при нагревании (естественно, в вытяжном шкафу). Избыток азотной и азотистой кислот (последняя образуется в ходе реакции $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$) удаляли добавлением 0,2 г мочевины с последующим кипячением до прекращения выделения газов. (Известно, что мочевина в этих условиях полностью окисляется, например: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{HNO}_2 = 2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.) В оставшемся голубом растворе медь легко определить качественно по ее выделению на обезжиренном гвозде. Присутствие никеля доказывают с помощью диметилглиоксима (реактив Чугаева), который дает с ионами Ni^{2+} розово-красный осадок; реакцию удобно проводить на полоске фильтровальной бумаги. Для количественного определения меди участники олимпиады использовали реакцию ее ионов с избытком иодида калия. В ходе реакции ионы меди окисляют иодид до иода (при избытке ионов I^- образуется

триодид: $I_2 + I^- = I_3^-$), а сами восстанавливаются: $2Cu^{2+} + 5I^- = 2CuI + I_3^-$. Выделившийся иод титровали раствором тиосульфата: $I_3^- + 2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 3I^-$.

На уроках химии монеты нашли и совершенно неожиданное применение. Уже упоминавшийся любознательный Миллер, конечно, обратил внимание на то, что масса новых центов существенно уменьшилась — примерно с 3,1 до 2,5 г. Этот факт навел американских преподавателей химии на мысль ввести в план школьных занятий интересный эксперимент. Практическая неотличимость на вид новых и старых центов делает их уникальным учебным пособием для демонстрации явления изотопии в химии и изотопного анализа. Действительно, старые (медные) и новые (цинковые) центы можно рассматривать как отличающиеся массой изотопные разновидности одного и того же «элемента». В таком случае путем взвешивания кучи нерассортированных монет можно определить содержание в ней каждого «изотопа», если известно общее число монет и масса каждой разновидности.

Наши монетные дворы — Московский и Санкт-Петербургский тоже, оказывается, чеканят время от времени разные «изотопные разновидности» монет. Причина та же — подорожание металла. Так, в 1992 г. были выпущены медно-никелевые монеты достоинством 10 и 20 рублей, но уже скоро из-за инфляции их выпуск стал слишком накладным (металл стал стоить дороже денег), и в 1993 г. эти монеты стали стальными. Причем они настолько похожи на прежние, что отличить их можно разве с помощью магнита.

А с 50-рублевыми монетами смена металла произошла в течение одного 1993 г. — вместо медного сплава они стали стальными с тонким латунным покрытием. Последние «изотопные» разновидности отчеканили совсем недавно. В 2006 г. 10- и 50-

копеечные монеты, которые с 1997 г. делали из медно-цинкового сплава, стали чеканить из стали, покрытой томпаком — медно-алюминиевым сплавом (из томпака чеканили и «медные» советские монеты с 1926 по 1957 г.).

Посмотрим, как на примере монет можно продемонстрировать принцип изотопного анализа в химии. Для сравнения те же выкладки проведены для двух природных изотопов хлора: ^{35}Cl и ^{37}Cl .

Изотопы хлора	«Изотопные» разновидности монет А и Б
Атомная масса ^{35}Cl ~35 г/моль (более точно 34,968852)	Масса монеты типа А: a г
Атомная масса ^{37}Cl ~37 г/моль (более точно 36,965903)	Масса монеты типа Б: b г
Масса вещества для анализа m г	Масса всех монет «для анализа» m г
Средняя молярная масса (получена экспериментально) 35,5 г/моль (более точно 35,4527)	Средняя масса монеты (получена экспериментально) M г
Масса всех атомов ^{35}Cl m_{35}	Масса всех монет типа А m_A
Масса всех атомов ^{37}Cl $m_{37} = m - m_{35}$	Масса всех монет типа Б: $m - m_A$
Количество вещества ^{35}Cl $v_{35} = m_{35}/35$	Количество монет типа А: $v_A = m_A/a$
Количество вещества ^{37}Cl $v_{37} = (m - m_{35})/37$	Количество монет типа Б: $v_B = (m - m_A)/b$
Общее количество вещества $v = v_{35} + v_{37} = (2m_{35} + 35m)/35 \cdot 37$	Общее число монет $v = v_A + v_B = [(b - a)m_A + am]/ab$
Средняя рассчитанная молярная масса $M = m/v = 35 \cdot 35m / (2m_{35} + 35m)$, откуда $m_{35} = 35m(37 - M)/2M$	Средняя рассчитанная масса одной монеты $M = m/v = abm / [(b - a)m_A + am]$, откуда $m_A = am(b - M) / M(b - a)$
Массовая доля ^{35}Cl в смеси $a = m_{35}/m = 35(37 - M)/2M \approx 0,74$ (более точно 0,7577)	Массовая доля монет типа А: $a = m_A/m = a(b - M) / M(b - a)^*$

Изотопы хлора	«Изотопные» разновидности монет А и Б
Атомная (молярная) ^{35}Cl в смеси $B = v_{35}/v =$ $= (37 - M)/2 \approx 0,77$ (более точно $0,7774$)	Доля монет (по их числу) типа А: $B = v_A/v =$ $= (b - M)/(b - a)$

*Эту формулу можно записать и как $a(M - b)/M(a - b)$, если окажется, что $b > a$.

С теорией мы разобрались и теперь понятно, как химики определили из эксперимента долю каждого из изотопов хлора в их смеси. Точно такие же выкладки применимы и к монетам. Различие в массах «изотопных» разновидностей гривенников и полтинников 2006 г. (1,9 и 1,85 г для 10 коп. и 2,9 и 2,75 г для 50 коп.) невелико — всего 2,7 и 5,5% (у хлора разница составляет 5,4%, а у американских центов — целых 19,3%). Тем не менее точное взвешивание нерассортированной кучи монет дает возможность рассчитать, сколько в них монет каждого сорта — по массе, либо по числу монет, если подсчитано общее число монет. Если монеты рассортировать по годам (это легко сделать с помощью магнита), можно проверить правильность проведенных выкладок. С хлором, увы, такой «фокус» с магнитом не проходит, и для разделения изотопов используются сложные и дорогостоящие методы (правда, некоторые из них могут использовать разное отклонение тяжелых и легких ионов хлора в магнитном поле).

А вот еще один очень красивый опыт с американскими центами (впервые его предложили канадские преподаватели химии). На уроках химии учащимся раздают по три одноцентовые монетки и специальный картонный конвертик с отверстиями по диаметру монет, заклеенными с двух сторон целлофаном. Пер-

вую монету сразу кладут в конверт — она служит образцом. Две другие монеты кладут в фарфоровую чашечку с концентрированным раствором щелочи и порошком или мелкими гранулами цинка на дне и осторожно нагревают на водяной бане (использование защитных очков на уроках химии в американских школах является абсолютно обязательным!). Довольно скоро медные монеты становятся «серебряными» — они покрываются тонким блестящим слоем цинка. С помощью щипцов монеты осторожно вынимают из чашечки и промывают водой. Одну из них высушивают и кладут в конверт, а вторую, держа за гурт (ребро монеты) щипцами, вносят на несколько секунд в верхнюю часть пламени газовой горелки. Происходит настоящее чудо: «серебряная» монета мгновенно превращается в «золотую»! Не такой ли опыт показывали средневековые шарлатаны, превращавшие на глазах у изумленной публики «серебряные» монеты в «золотые»? (Правда, им проще было амальгамировать золотую монету, то есть покрыть ее тонким слоем ртути, а затем сильно нагреть: при высокой температуре ртуть быстро испаряется.) Полученную «золотую» монету сразу же охлаждают водой, чтобы предотвратить окисление ее поверхности. И третья монета занимает оставшееся место в конверте, который заклеивается и остается у учащегося, чтобы он мог рассказать дома, какие у них в школе замечательные уроки химии.

Почему монета из «серебряной» становится «золотой», объяснить просто: при высокой температуре атомы цинка движутся (диффундируют) внутрь поверхности меди, образуя сплав меди с цинком — латунь, по цвету очень напоминающий золото. Следует только учесть, что цинк при высокой температуре летуч, и если монету перегреть, он начнет испаряться

с поверхности, а латунь будет окисляться, так что опыт не получится. А вот объяснить, почему цинк в щелочной среде осаждается на меди, намного сложнее. Даже сотрудник Центральной технической школы в Торонто (Канада) А.Т. Натан, описавший этот эксперимент с центами, не знал ответа. Чтобы объяснить это необычное явление, группа американских химиков из Буффало (штат Нью-Йорк) провела специальное научное исследование, объяснение которого далеко выходит за рамки школьной программы.

Опыт одинаково хорошо получается с центами, выпущенными как до, так и после 1992 г. С нашими «медяками» (алюминиевая бронза до 1961 г. или медно-цинковый сплав для монет 1961–1991 гг.) опыт тоже получается, хотя и не так хорошо, в отличие от медных монет царской чеканки или выпусков 1924–1925 гг. Можно, конечно, взять просто кусочки чистой меди, но это не так интересно.

С образовавшимся латунным слоем, а также с любыми другими латунными изделиями можно провести и такой опыт: протравить поверхность смесью концентрированной азотной кислоты (30%) и пероксида водорода (70%) — под микроскопом будут видны красивые кристаллы. Большие кристаллы цинка часто видны и на оцинкованной жести.

Расследование

В криминалистике расследование — это скрупулезное собирание фактов, в том числе и самых незначительных, опрос множества свидетелей, логические заключения следователя о том, какие факты между собой связаны, а какие нет... Химик тоже изучает факты (какие вещества реагируют друг с другом, что при этом получается), в том числе и малозначительные (влияние на реакцию небольших изменений внешних условий), опрашивает «свидетелей» (химиков, проводивших исследование ранее и описавшие полученные результаты), делает логические заключения. В этой главе рассказано о нескольких случаях поиска — конечно, не преступника, а причины того или иного явления в химии.

Молекулярные минералы — почему так мало?

Сначала — определение из словаря. «Минерал (от лат. *minera* — руда) — физически и химически индивидуализированное тело, возникшее в результате естественных физико-химических процессов в земной коре; большинство минералов — твердые кристаллические соединения, приблизительно однородные по химическому составу и физическим свойствам; являются составными частями руд, горных пород и других геологических тел». Сходное определение дается и в «Химической энциклопедии»: в ней к минералам причислены природные твердые тела с «характерным химическим составом, кристаллической структурой и свойствами».

Обратим внимание на слова «индивидуализированное тело», «однородные по химическому составу», «характерный химический состав». То есть такие природные вещества, как битум или асфальт, мы не рассматриваем.

Теперь о слове «молекулярный». Известно, что все кристаллические тела можно отнести к одному из нескольких типов кристаллической решетки, в зависимости от природы химических связей между атомами (молекулами). К первому, самому распространенному в природе типу, относятся ионные кристаллы. Ионная кристаллическая решетка состоит из ионов противоположного знака, чередующихся в ее узлах. Типичный пример — поваренная соль, в кубической решетке которой располагаются ионы Na^+ и Cl^- . Связь между ионами осуществляется за счет кулоновского взаимодействия. Ионные кристаллы хрупки и обладают сравнительно высокой температурой плавления благодаря прочности ионной связи.

Например, энергия, необходимая для разрыва всех связей и атомизации кристалла, равна около 765 кДж/моль для NaCl, 1020 кДж/моль для LiF и почти 3500 кДж/моль для CaO.

Металлы и их сплавы образуют атомную решетку с металлической связью. В таких кристаллах часть электронов может передвигаться по всему объему металла («электронный газ»). Эти электроны обеспечивают и проводимость, и связь между атомами. Результатом является высокая электропроводность и пластичность большинства чистых металлов. Соответственно энергия их кристаллической решетки ниже, чем у ионных кристаллов: 86 кДж/моль для натрия, 132 кДж/моль для магния, 250 кДж/моль для серебра, 302 кДж/моль для меди, 350 кДж/моль для железа и хрома...

В атомных решетках атомы связаны друг с другом ковалентной или металлической связью. Типичный пример вещества с ковалентной атомной решеткой является алмаз. Ковалентные связи между атомами прочные, соответственно прочны и атомные кристаллические решетки. Так, для алмаза энергия кристаллической решетки равна 715 кДж/моль.

В кристаллах, особенно сложного состава, могут сочетаться разные типы связи. Кристаллы минералов в большинстве своем ионно-ковалентные (львиная доля кислородных соединений), чисто ионные (например, галогениды) или же характеризуются смешанным ковалентно-металлическим типом связи (сульфиды и их аналоги).

Наконец, в узлах молекулярной кристаллической решетки находятся нейтральные группы соединенных между собой атомов — молекулы. В кристаллах такие группы соединены между собой слабыми ван-дерваальсовыми связями. Молекулярные решетки

образуют немногие простые вещества (например, галогены и халькогены), а также практически все кристаллизующиеся органические соединения — за исключением полимеров и солей органических кислот. Поэтому молекулярные кристаллы, как правило, обладают низкой твердостью и невысокой температурой плавления. Например, иод плавится при $113\text{ }^\circ\text{C}$, глюкоза — при $146\text{ }^\circ\text{C}$, сахароза — при $185\text{ }^\circ\text{C}$. По тепловому эффекту плавления молекулярных кристаллов можно судить и об энергии их кристаллических решеток. Так, для льда эта величина равна всего лишь $6,0\text{ кДж/моль}$, для иода — $15,8\text{ кДж/моль}$, для бензола — $10,0\text{ кДж/моль}$, для сахарозы $12,6\text{ кДж/моль}$. Исключительно слабы кристаллические решетки двухатомных газов (O_2 , N_2 , HCl , CO , NO и др.), поэтому эти газы затвердевают лишь при очень низких температурах, при которых энергия теплового движения становится меньше энергии кристаллической решетки. Так, чтобы разрушить кристаллическую решетку твердого азота требуется всего $0,72\text{ кДж/моль}$.

Разительное отличие свойств молекулярных и ионных кристаллов легко продемонстрировать на примере двух галогенидов алюминия: AlF_3 (ионная решетка) возгоняется при $1280\text{ }^\circ\text{C}$, а AlCl_3 (молекулярная решетка) — всего при $193\text{ }^\circ\text{C}$!

Теперь понятно, почему в природе молекулярных минералов — кот наплакал. Трудно представить себе условия, при которых из сложнейших смесей природных органических соединений, например, из нефти, выкристаллизовались бы индивидуальные органические соединения. Например, гексадекан или какой-либо порфирин. Во-первых, процентное содержание индивидуальных веществ в природных смесях очень мало. Во-вторых, слабость кристаллической решетки

не оставила бы таким минералам никаких шансов на выживание в течение геологического времени, даже если бы они каким-то чудом появились. Значит, остаются в основном неорганические вещества. А среди них, как указывалось, подавляющее большинство относится к ионным, ковалентным и ионно-ковалентным соединениям.

Какие же минералы относятся к молекулярным? Казалось бы, набери в поисковой строке «молекулярные минералы», и читай в свое удовольствие, например, геологические сайты. Но не тут-то было. При вводе этих слов (в кавычках) выпали всего две ссылки — но лишь на «молекулярные материалы»! Совсем другой результат дал поиск по «*molecular minerals*» — 728 ссылок в *Google*! Но радоваться было рано: оказывается, так называются минеральные соли, входящие в различные БАДы, так что это были всего лишь рекламные сайты.

И все же — какие молекулярные минералы известны? Начнем с неорганических. И первым среди них следует, конечно, назвать, хоть и со значительной натяжкой, замерзшую воду — лед. В земных условиях стабильна только одна кристаллическая модификация льда (ее называют лед-I). Почему с натяжкой? Потому, что в кристаллах льда все молекулы воды связаны друг с другом водородными связями. Но все же в кристаллической решетке льда легко выделить индивидуальные молекулы H_2O . В них каждый атом кислорода связан ковалентными связями с двумя атомами водорода и еще двумя связями с двумя соседними молекулами воды (эти связи длиннее).

Ромбическая сера (α -сера). Желтые кристаллы, плотность 2,07, плавятся при 112,8 °С, но выдерживание выше 95,4 °С переводит эту модификацию

в β-серу с другой кристаллической решеткой. Кристаллы самородной серы могут достигать значительных размеров — известны образцы размером около 60 см.

Сенармонтит, α-модификация оксида сурьмы(III) Sb_2O_3 , образует октаэдры кубической системы плотностью 5,19, кристаллическая решетка соответствует решетке алмаза, в узлах которой находятся молекулы Sb_4O_6 , между центрами тяжести которых 0,483 нм. Каждая молекула представляет собой кислородный октаэдр, в который вставлен тетраэдр из атомов сурьмы. Расстояния O–Sb 0,222 нм. Выше 572 °С устойчива β-модификация (минерал валентинит), имеющая ромбическую решетку и плотность 5,7.

Реальгар As_4S_4 . Оранжево-красные кристаллы с моноклинной решеткой. Другая решетка у парареальгара, минерала желтого цвета с тем же составом.

Арсенолит, оксид мышьяка(III), кристаллическая решетка, как у α- Sb_2O_3 (сенармонтита), между центрами тяжести молекул As_4O_6 0,478 нм, расстояние между атомами O–As 0,201 нм. Другая кристаллическая решетка у клаудетита, диморфного оксида мышьяка(III), имеющего слоистую структуру.

Каломель Hg_2Cl_2 , «роговая ртутная руда», тяжелый (плотность 7,15) минерал с тетрагональной решеткой, при нагревании выше 384 °С возгоняется (в запаянной трубке плавится при 525 °С, превращаясь в красно-коричневую жидкость). В кристаллической решетке линейные молекулы вытянуты в параллельные друг другу линейные цепочки. В каждой цепочке расстояние Hg–Hg 0,254 нм, Hg–Cl 0,251 нм, Cl–Cl 0,332 нм, т. е. молекулы явно отделены друг от друга. В отличие от сулемы ($HgCl_2$) и других растворимых солей ртути, которые в виде минералов неизвестны, кало-

мель не ядовита, поскольку не растворяется в воде (а также в спирте, эфире или ацетоне).

И все же органические минералы кристаллического строения в природе встречаются, хотя и редко (а некоторые — очень редко). Это мочеви́на (карбамид, амид угольной кислоты $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) и ацетамид (амид уксусной кислоты CH_3CONH_2), флагстаффит (терпингидрат, кристаллогидрат *цис*-терпина $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3$ — лекарственное средство!), кладноит (имид фталевой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NH}$), гуанин (2-амино-6-гидроксипурин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$), урицит (2,6,8-тригидроксипурин $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$), гелит (антрахинон $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$). А также ряд природных кристаллических углеводов: раватит (фенантрен $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$), фихтелит (диметилизопропилпергидрофенантрен $\text{C}_{19}\text{H}_{34}$), хартит (дитерпеновый углеводород $\text{C}_{20}\text{H}_{34}$), динит ($\text{C}_{20}\text{H}_{36}$), идриалит (диметилбензфенантрен $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$), кратохвилит (флуорен, *о,о'*-дифениленметан $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$), карпатит (коронен $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$), эвенкит (тетракозан *н*- $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$), симонеллит (1,1-диметил-7-изопропил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен $\text{C}_{19}\text{H}_{24}$), филлоретин (ретен, 7-изопропил-1-метилфенантрен $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$).

Все эти минералы отличаются низкими значениями плотности (1,0–1,13) и твердости (не выше 1½). Все природные молекулярные кристаллы образуются при низких температурах (не выше 200–250°C) и сравнительно низких давлениях, в низкотемпературных гидротермальных и поверхностных условиях, низкотемпературных фумаролах и их аналогах при угольных пожарах (пример последних — кладноит и гелит). Несколько особняком стоит очень интересный минерал красного цвета абелсонит (абельсонит), найденный в штате Юта. С химической точки зрения это порфириновое производное никеля $\text{NiC}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4$. Его плотность достигает 1,48.

Иногда ошибочно относят к молекулярным кристаллам минерал меллит, который встречается в ископаемых углях. Его название происходит от греч. «мелисса» — мед: минерал имеет медово-желтый цвет, недаром его называют также медовым камнем. С химической точки зрения меллит — это алюминиевая соль меллитовой (бензолгексакарбоновой) кислоты, меллат алюминия, кристаллогидрат состава $Al_2[C_6(COO)_6] \cdot 18H_2O$. Связь между катионом Al и меллатным анионом типично ионная. Похожие кристаллические структуры имеют и другие минералы, представляющие собой соли органических кислот, например, уэвеллит и уэдделлит — оксалаты кальция $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ и $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$, оксаммит — оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$.

О вкусах — с химической точки зрения

Из пяти отпущенных человеку органов чувств вкус — далеко не самый важный. Со зрением человек получает до 90% информации. По слуху («гремит где-то: гроза приближается»), по запаху («что-то гарью пахнет!») он может определить опасность, хотя, конечно, до собачьего слуха и нюха человеку далеко. Малыши путем осязания быстро узнают опасность прикосновения к горячим предметам. А вот без вкусовых ощущений прожить, наверное, можно; конечно, любители поесть — гурманы с этим не согласятся.

На вкус и на цвет товарищей нет

Разнообразиие вкусов огромно; их, вероятно, не меньше, чем различных цветов (художники различают тысячи оттенков цветовой гаммы). И так же, как белый

свет можно «разложить» на составные части, так и любой вкус является комбинацией сладкого, соленого, кислого и горького (некоторые исследователи прибавляют к этим основным четырем еще жгучий, пряный и охлаждающий вкус). Но чтобы почувствовать все богатства вкусовых ощущений, необходимо сочетание вкуса и запаха. Это особенно заметно, когда у человека сильный насморк: при исключении обоняния самая вкусная еда и лучшие напитки утрачивают для человека всю свою прелесть. Физиологи обнаружили даже, что если человек с завязанными глазами и зажатым носом (чтобы не чувствовать запаха пищи) будет жевать сладкий лук или яблоко, он сможет их не различить. Для обозначения сочетания вкуса и запаха в некоторых языках существуют специальные слова (например, *flavour* в английском, что примерно соответствует нашему термину «букет» по отношению к винам).

Вкусовые раздражения воспринимают особые вкусовые сосочки на языке — у взрослого человека их приблизительно 9000. Их число уменьшается с возрастом, особенно после 45 лет. У ребенка весь язык покрыт вкусовыми сосочками, у взрослого они расположены на ограниченной площади. (А вот у кошек вкусовых сосочков мало, поэтому привлекательность пищи они определяют в основном по запаху.) Каждый из этих сосочков содержит около сотни специализированных вкусовых клеток-рецепторов. Так что язык взрослого человека содержит около миллиона клеток, «специализирующихся» на вкусовых ощущениях. От этих клеток отходят нервные окончания, передающие сигналы в мозг. Вкусовые клетки живут недолго — всего 10 дней и постоянно заменяются новыми. Чувствительность вкусовых рецепторов довольно низкая по сравнению с рецепторами, ответственными за обоняние.

Вкусовые сосочки и соответственно вкусовые рецепторы расположены лишь в определенных местах языка на сравнительно небольшой площади. Так, на сладкое реагирует передняя часть языка, на соленое — его боковые поверхности, на кислое — тоже боковые поверхности, только расположенные дальше, а на горькое — средняя часть основания языка. При этом заметная часть верхней поверхности языка и вся его нижняя поверхность совершенно лишены вкусового чувства. Чтобы выяснить это, отдельные части языка смазывали кисточкой, смоченной определенным «эталонным» веществом. При этом можно было наблюдать интересное явление — «борьбу» вкусов, когда на одну часть языка воздействовали кислым веществом, а на другую — горьким. В этом опыте человек попеременно ощущал то один вкус, то другой, но, в отличие от цвета, «среднего» между кислым и горьким вкусом не бывает! Интересно, что у кошек почти нет рецепторов сладкого вкуса, поэтому, в отличие от собак или лошадей они сладкое не любят. Не исключено, что предрасположенность человека к сладкому и нелюбовь к горькому появились в процессе эволюции: сладкий вкус типичен для полезных спелых плодов, а горький типичен для многих ядовитых растений (к сожалению, не для всех).

Чтобы вещество имело какой-либо вкус, оно должно быть хотя бы немного растворимо в воде — иначе оно не сможет подействовать на вкусовые клетки. Недаром расположенные между сосочками железы выделяют жидкость, которая эти сосочки непрерывно промывает.

У разных цветов (красный, оранжевый...) есть своя числовая характеристика — частота колебаний световой волны (или длина волны). Для вкуса же подобной количественно характеристики нет — ведь для

него единственный «измерительный прибор» — язык человека. Можно, однако, привести «типичные образцы» вкусов. Тогда образцом горького будет хинин, сладкого — сахароза (обычный свекловичный или тростниковый сахар), соленого — хлорид натрия (поваренная соль), кислого — любая кислота с «безвкусным» анионом. У большинства же других веществ вкус определяется сочетанием четырех «основных вкусов» разной интенсивности.

Аналогия вкуса и цвета не исчерпывается разложением их на «спектральные составляющие». Как существуют дальтоники, не различающие некоторые цвета (чаще всего — зеленый и красный), причем эта болезнь наследственная, так и по вкусовым ощущениям людей можно разделить на определенные группы, которые также определяются наследственностью. Проведенные в США в 1932 г. опыты с растворами фенилтиомочевины $C_6H_5-NH-CS-NH_2$ дали удивительный результат. Оказалось, что в среднем из ста испытуемых двадцать вообще не чувствуют вкус этого соединения, остальным же его раствор даже при умеренных концентрациях кажется нестерпимо горьким. Это свойство проявляется у многих соединений, молекулы которых, подобно фенилтиомочевине, содержат группу атомов $-NH-C=S$.

Вкусовая чувствительность к фенилтиомочевине у разных людей отличается исключительно сильно. Так, в 1955 г. был описан случай, когда один пробующий уловил горечь этого соединения при концентрации в растворе всего лишь 0,01 мг/л, в то время как другие не обнаружили то же вещество, когда его было 2,5 г/л, т. е. 250 тысяч раз больше! Установлено, что это явление также обусловлено наследственностью.

Бывают еще более удивительные вещества, имеющие для разных людей несколько «разных вкусов».

Например, бензоат натрия — натриевая соль бензойной кислоты (C_6H_5COONa) одним кажется сладковатой, другим кислой, третьим горькой, а некоторым вообще безвкусной. Как рассказывают, некий химик любил шутить, предлагая группе своих знакомых на пробу раствор этой соли (она достаточно безвредна; раньше бензойную кислоту применяли для консервирования, да и брусника обязана этой кислоте тем, что может долго храниться, не плесневея). Так вот, после дегустации, как правило, разгоралась перебранка: каждый в компании не мог понять, почему окружающие не хотят говорить правду...

Бензоат натрия — далеко не единственное соединение, обладающее более чем «двумя вкусами». Подобное свойство обнаружено, например, у маннита — вещества класса сахаров, которое в свободном виде содержится в кожуре апельсинов; у креатина — вещества, постоянно содержащегося в мышечной ткани животных. Интересно, что, имея всего три–четыре подобных вещества, можно разделить всех людей на группы, отличающиеся определенными наследственными признаками. Таким образом, известная поговорка «На вкус и на цвет товарищей нет» находит строгое научное подтверждение!

Теперь, вероятно, не покажутся удивительными рассказы путешественников в Юго-Восточную Азию, например в Таиланд. Там растет удивительное растение дурьян (оно же дуриан). Это тропическое дерево семейства баобабовых, родина которого — полуостров Малакка, на котором расположена Малайзия и часть Таиланда. Масса плодов этого дерева достигает 3 кг, а сочные их части употребляются жителями тропиков в пищу. Плоды содержат вещества, запах и вкус которых для одних — райское наслаждение, для других — хуже рвотного. Причем запах этот на-

столько стойкий, что от него не спасает тщательная упаковка плода в три плотно завязанных полиэтиленовых пакета!

Горькое, соленое, кислое

Чувствительность языка неодинакова к «разным вкусам». На первом месте чаще всего стоят вещества горькие. Это именно тот случай, когда ложка дегтя портит бочку меда. Действительно, вкус таких горьких веществ, как хинин и стрихнин, отчетливо воспринимается при разведении 1:100000 и более (это примерно чайная ложка вещества, разведенная в полутонне воды!). Хинин — белое кристаллическое вещество, впервые выделенное из коры южно-американского хинного дерева. Оно используется как одно из самых эффективных средств против малярии. В очень малых количествах хинин добавляют к некоторым горчащим напиткам типа тоника, которые хорошо утоляют жажду. Обнаружить хинин в тонике можно не только по вкусу, но и по яркому светло-голубому свечению напитка под лучами ультрафиолетовой лампы.

Когда хинин используют в качестве лекарства, порошок этого нестерпимо горького вещества обычно заключают в капсулы из желатина. Человек глотает капсулу, не ощущая никакого вкуса; потом в пищеварительном тракте желатин растворяется, и лекарство попадает в кровь. Однако описаны случаи, когда после приема хинина в капсулах, исключаящих непосредственный контакт лекарства с языком, люди жаловались на горький вкус во рту. Объясняли это удивительное явление тем, что, попав в кровь, хинин возбуждал вкусовые нервы «изнутри языка».

С химической точки зрения хинин относится к классу алкалоидов — природных соединений, содержа-

щих один или несколько атомов азота в молекуле. Алкалоиды содержатся в некоторых растениях, откуда их можно выделить. К алкалоидам относятся и многие горькие и очень горькие вещества — кофеин, никотин, стрихнин. Известно более тысячи алкалоидов, и многие из них не только горькие, но и очень ядовитые (стрихнин, кураре). Возможно, ощущение их горького вкуса выработалось у человека в процессе эволюции как защитная реакция против отравления.

Из простых неорганических солей горьким вкусом обладают CsCl , RbBr , CsBr , KI , RbI , CsI , MgSO_4 . Многие знакомы со вкусом последнего вещества из этого списка: сульфат магния содержится в морской воде, а в чистом виде его используют в медицине (обладает слабительным и желчегонным действием). Фармацевты так это вещество и называют: «горькая соль», хотя до хинина ей далеко.

Эталонем соленого вкуса служит хлорид натрия. Правда, его «стандартный» соленый вкус не вполне постоянен. Так, в присутствии сахара или при повышенной температуре он ослабляется, а в присутствии кислот — усиливается. Соленым вкусом (правда, не совсем «чистым» и часто имеющим небольшой горьковатый привкус) обладают и многие другие соли, например, хлорид калия KCl . Интересно, что крысам и кроликам хлорид натрия кажется более соленым, чем хлорид калия, а кошкам — наоборот. Конечно, кошка сама не расскажет о своих вкусовых ощущениях. Зато можно узнать, при какой концентрации хлорида натрия или калия животное откажется от питья и таким образом определить его чувствительность к данному веществу.

Явственно соленый вкус (с горьковатым привкусом) обнаруживают многие неорганические соли — LiCl , NH_4Cl , KCl , RbCl , LiBr , NaBr , NH_4Br , LiI , NaI , NaNO_3 , KNO_3 ,

Na_2SO_4 . Сульфат натрия содержится во многих природных минеральных водах, в том числе в знаменитой карлсбадской. Под названием «глауберова соль» он также применяется в медицине как слабительное.

Понятно, что кислым вкусом обладают кислоты; их вкус обусловлен ионами водорода H^+ , который они отщепляют в водном растворе. Некоторые кислоты широко используются в пищевой промышленности. Уксус (разбавленный раствор уксусной кислоты, пищевая добавка E260) добавляют в маринады, салаты. Фосфорную кислоту (пищевая добавка E338) в небольших количествах добавляют к напиткам типа «Фанты» — для улучшения их вкусовых качеств и создания кислой среды, которая препятствует размножению микроорганизмов. С этой же целью некоторые сухие вина насыщают сернистым газом (пищевая добавка E220): образующаяся в растворе слабая сернистая кислота H_2SO_3 обладает не только консервирующим, но и антиокислительным действием. Сильным антиокислителем является аскорбиновая кислота и ее соли (пищевые добавки E300 — E303). Все эти кислоты имеют явный кислый вкус. А вот очень плохо растворимая в холодной воде сорбиновая (2,4-гексадиеновая) кислота (пищевая добавка E200) практически безвкусная. Зато она является совершенно безвредным веществом, предохраняющим продукты от плесени. Недаром не плесневеют ягоды рябины, в которых содержится производное сорбиновой кислоты (оно называется лактоном и в горячей воде превращается в сорбиновую кислоту). Кстати, эта кислота и получила название благодаря рябине (на латыни *sorbus*).

Кислы на вкус также соли, которые при растворении в воде реагируют с ней (гидролизуются) и образуют ионы водорода. Примером может служить хлорид алюминия; при его гидролизе образуется соляная

кислота: $\text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl}$. Многие кислые (с химической точки зрения) соли и вкус имеют кислый. Например, кислый фосфат натрия NaH_2PO_4 при растворении в воде диссоциирует с образованием ионов водорода: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$.

Некоторые соли и кислоты имеют «двойной вкус». Например, бромид калия и иодид аммония — соленые и горькие одновременно, а лимонная кислота имеет и кислый, и сладкий вкус. Последнее легко объясняется тем, что при диссоциации лимонная кислота образует «кислый» катион H^+ и «сладкий» кислотный остаток.

Слаще сладкого

Из сладких веществ, несомненно, самое известное — обыкновенный пищевой сахар (сахароза). В настоящее время две трети мировой продукции сахара (более 60 млн тонн) — это тростниковый сахар, тогда как на долю сахарной свеклы приходится примерно 35 млн тонн. Рафинированная, 99,9%-ная сахароза — одно из самых многотоннажных чистых органических соединений, выпускаемых промышленностью. А суммарный годовой урожай сахарного тростника, приближающийся к миллиарду тонн (!), значительно превышает урожай любой другой сельскохозяйственной культуры.

Сахарозу используют как стандарт сладости при сравнении различных сладких веществ, которых тоже известно множество. Обычно поступают так: готовят сладкий раствор известной концентрации, а затем разбавляют его водой до тех пор, пока не перестанет чувствоваться сладковатый привкус. Одного человека для таких испытаний, вообще говоря, недостаточно — ведь вкусовая чувствительность у разных людей может быть неодинаковой, поэтому получают усреднен-

ные данные, полученные членами специальной комиссии экспертов. Опытный дегустатор может почувствовать присутствие сахарозы в воде при очень малой ее концентрации — около 10 ммоль/л, или примерно 3,5 г/л (0,35%-ный раствор). Интересно, что такие сластены, как пчелы, в тысячи раз менее чувствительны к сахару, чем человек: они не считают сладким даже раствор, содержащий в литре 20 г сахара (т. е. 2%-ный). Этот странный на первый взгляд факт становится понятным, если учесть, что в цветочном нектаре сахаров содержится куда больше — от 40 до 70%. И пчела просто не отвлекается на малопитательные продукты.

Сахароза — дисахарид, так как ее молекула содержит остатки двух моносахаридов — глюкозы и фруктозы (они образуются при нагревании подкисленного раствора сахарозы, когда она гидролизуется). Фруктоза — самый сладкий из природных сахаров, она в 1,7 раза слаще сахарозы, а вот глюкоза, вопреки распространенному мнению, в 1,3 раза менее сладкая, чем обычный сахар. Но если химически заменить в молекуле сахарозы три гидроксильные группы OH на атомы хлора, получится вещество, в 2000 раз слаще сахарозы! Однако для пищевых целей оно не годится. Еще один широко распространенный дисахарид — молочный сахар, или лактоза (от лат. *lactis* — молоко), содержится в молоке в количестве 4–5%; лактоза втрое менее сладкая по сравнению с сахарозой.

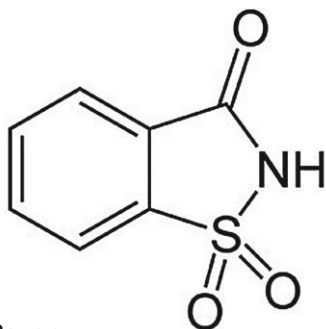
Сладким вкусом обладают и некоторые двухатомные спирты (то есть содержащие две группы OH) — гликоли (это название происходит от греческого *glykys* — сладкий; тот же корень в словах глицерин, глюкоза, глицин и др.). Например, сладкий вкус имеет этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, но он ядовитый. Менее ядовит трехатомный спирт глицерин $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})$

CH_2OH , его даже добавляют в небольших количествах в ликеры. Сладкий вкус типичен и для α -аминокислот, например, глицина (аминоуксусной кислоты $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$).

В диетическом питании широкое распространение получили сорбит (это слово тоже происходит от латинского названия рябины) и ксилит (от греческого *xylon* — дерево). Восстановление глюкозы в сорбит осуществляется в промышленных масштабах: это одна из стадий при синтезе витамина С. Сладость сорбита в «сахарозных единицах» равна 0,5, тогда как у ксилита она вчетверо выше. У этих веществ ощущение сладкого вкуса сохраняется дольше, чем у сахарозы, одновременно они немного «холодят» язык. С химической точки зрения сорбит и ксилит, собственно, и не сахара вовсе, а многоатомные спирты, наподобие глицерина. Поэтому сорбит и ксилит не требуют для усвоения инсулина и используются в продуктах, которые могут употреблять больные сахарным диабетом. Используют сорбит и ксилит в качестве подсластителей пищи также люди, соблюдающие диету, так эти вещества малокалорийны. С целью снизить потребление калорий широко используются также синтетические вещества — сахарин, аспартам и др.

Сахарин — самый старый и наиболее известный пищевой заменитель сахара, он слаще его в сотни раз: чтобы почувствовать вкус сахара, достаточно добавить 1 чайную ложку этого вещества в 300-ведерную бочку воды! Впервые сахарин синтезировали в 1878 г. американские химики Айра Ремсен и Константин Фальберг. А случилось это так. В лаборатории профессора Ремсена работал молодой эмигрант из России Фальберг. Он занимался синтезом некоторых производных толуолсульфамида $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-NH}_2$. Как-то он сел обедать, не вымыв как следует руки,

и неожиданно почувствовал во время еды сладкий вкус во рту. Поняв, в чем дело, он пришел в лабораторию и начал проверять на вкус все реагенты подряд, с которыми работал. Одно из веществ действительно оказалось необычайно сладким. Это было циклическое производное сульфида бензойной кислоты $C_6H_4(COOH)SO_2NH_2$. Вещество назвали сахарин. Сахарин не усваивается организмом и в небольших дозах безвреден, однако по вкусу он заметно отличается от сахара, так как слегка горчит.



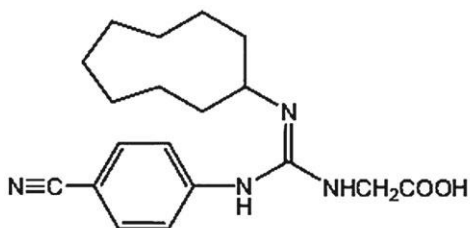
Сахарин

В 1884 г. другой американский химик, Дж. Берлинерблау (интересно, что в переводе с немецкого эта фамилия означает «берлинская лазурь»), тоже случайно получил еще одно сладкое вещество — 4-этокси-фенилмочевину $C_2H_5O-C_6H_4-NH-CO-NH_2$. Вещество назвали дульцином, что означает «сладкий» (от итальянского *dolce*); оно было в 200 раз слаще сахара и применялось в течение полувека, пока не было доказано, что оно вредно для здоровья. До синтеза сахарина и дульцина считалось, что сладкими могут быть только природные соединения, поэтому никому не приходило в голову пытаться такие вещества синтезировать в лаборатории.

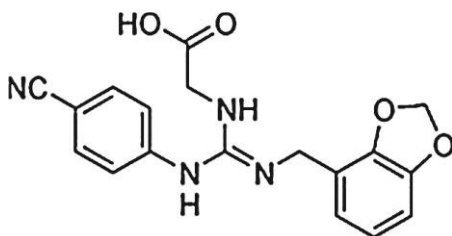
Сравнительно недавно в качестве малокалорийных сладких агентов применялись родственные сахарину циклогексилсульфаматы (сокращенно — цикламаты) натрия или кальция, которые представляют собой соли циклогексилсульфаминовой кислоты *цикло*- $C_6H_{11}-NH-SO_3H$. Цикламаты куда менее сладки, чем сахарин, но все же в несколько десятков раз слаще сахара. Организмом они тоже не усваиваются.

В 1969 г. американские химики Р. Мазур и Дж. Шлаттер обнаружили (и тоже случайно — везет же сладким веществам на случайности!), что у метилового эфира L-альфа-аспартил-L-фенилаланина очень сладкий вкус. Это вещество — дипептид, т. е. построено из двух остатков аминокислот, строение которого не очень сложно: $CH_3OOC-CH(CH_2C_6H_5)-NH-CO-CH(NH_2)-CH_2-COOH$. Вещество получило известность под торговым названием «аспартам». Аспартам не только слаще сахара (в 180 раз), но и усиливает его сладкий вкус, особенно в присутствии лимонной кислоты. Сладки и многие из производных аспартама, некоторые из них в несколько тысяч раз слаще сахара. Самым сладким из подобных веществ оказался дипептид, построенный из остатков двух аминокислот — аспарагиновой $HOOC-CH(NH_2)-CH_2-COOH$ и аминомалоновой $HOOC-CH(NH_2)-COOH$, а также фенхилового спирта (он содержится в скипидаре); его химическое название — метилфенхильный эфир L-альфа-аспартиламиномалоновой кислоты. Это вещество в примерно в 33 000 раз слаще сахарозы. Рекорд же в настоящее время принадлежит двум веществам, имеющим почти одинаковую сладость и сходную структуру: оба они — производные гуанидина $(NH_2)_2C=NH$). Это сукроновая кислота и лугдунам, которые слаще обычного сахара в 200 000 раз! Здесь для получения сладкого вкуса

придется разводить чайную ложку вещества уже в 200 м³ или в нескольких больших железнодорожных цистернах воды!



Сукроновая кислота



Лугдунам

Очень редко сладким вкусом обладают простые неорганические соединения. Сладки, например, некоторые соли серебра. А элемент бериллий раньше назывался глицинием, потому что его соли сладкие. Ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$ по той же причине раньше называли «свинцовым сахаром». Эти соединения очень ядовиты. Кажется странным, зачем пробовать на вкус ядовитые соединения. Сейчас, прежде чем отважиться взять что-либо в рот, химики (вместе с медиками) проводят массу испытаний на животных — не будет ли от вещества хотя бы малейшего вреда? Но так было не всегда. Еще в первой половине XIX века при описании новых веществ было при-

нято среди прочих свойств указывать и вкус. Поэтому нет ничего удивительного в том, что было установлено даже, какова на вкус синильная кислота!

Теории вкуса

Ученые давно пытаются выяснить «химию вкуса»: как именно передается вкусовое ощущение, почему данное вещество обладает именно этим вкусом, а не другим. Однако до создания стройной теории вкусовых ощущений пока еще, видимо, далеко. Ведь такая теория должна не только предсказывать вкус конкретного вещества, но и служить руководством к синтезу новых химических соединений с заранее заданным вкусом. Пока же существуют лишь частные теории, позволяющие с большим или меньшим успехом объяснять отдельные опытные данные. В соответствии с самой распространенной теорией вкус данного вещества связан с определенным пространственным расположением атомов в его молекуле. Эта структура должна соответствовать структуре белкового вещества — вкусового рецептора, который находится в специализированной вкусовой клетке. Это похоже на то, как ключ подходит к замку. Например, было установлено, что если в молекуле вещества-ключа расстояние между определенными «зубчиками» равно 0,3 нм (нанометр — миллиардная часть метра), то такой «ключ» хорошо подходит к белковой молекуле-рецептору, которая ответственна за сладкий вкус. Соответственно вещество будет сладким. Однако известно множество веществ, молекулы которых не имеют указанных «зубчиков», а вещества все же сладкие. Почему это так, пока в точности неизвестно. Интересно, что в молекулах некоторых горьких веществ расстояние между соответствующими

«зубчиками» равно 0,15 нм, т. е. вдвое меньше, чем у многих «сладких» молекул.

Как указывалось, многие альфа-аминокислоты сладкие. А вот гамма-аминомасляная кислота $H_2NCH_2CH_2CH_2COOH$, у которой аминогруппа H_2N удалена от карбоксильной группы $COOH$, безвкусна (эта кислота, сокращенно ГАМК, играет исключительно важную роль в функционировании нервных клеток). На вкус влияет даже пространственное расположение атомов в молекулах веществ одного и того же строения. Например, все так называемые правые α -аминокислоты (в природе они почти не встречаются) сладкие, тогда как левые α -аминокислоты (их молекулы зеркально симметричны правым) могут быть сладкими, горькими или безвкусными. Это также согласуется с важностью формы молекулы для возможности ее связывания с белком-рецептором. Действительно, если изготовить зеркально-симметричную копию любого ключа, он замок уже не откроет...

В 1997 г. американский преподаватель химии из Миннесоты Пол Стейн поставил интересный эксперимент. Были приготовлены шесть сильно разбавленных растворов, содержащих от 1,14 до 36,7 мг искусственного пищевого подсластителя аспартама в 50 мл воды. Затем несколько десятков студентов пробовали на вкус каждый из растворов и по своим ощущениям сладости оценивали его в баллах — от 0 до 5. Перед каждым испытанием надо было прополоскать рот чистой водой, чтобы смыть с языка остатки предыдущего раствора. Результаты получились очень интересными. Субъективная оценка сладости не увеличивалась плавно с концентрацией раствора: сначала баллы росли быстро, а затем все медленнее. Объяснить это можно так. По мере роста концентрации аспартама его молекулы связываются со все большим числом

вкусовых рецепторов языка, которые отвечают за распознавание сладкого вкуса. Соответственно усиливается ощущение сладости. Но когда аспартама становится достаточно много, почти все вкусовые рецепторы оказываются «заняты», так что дальнейшее увеличение концентрации уже мало отражается на сладости раствора. Едва заметный сладкий вкус чувствовался у растворов с концентрацией аспартама примерно 0,003%. Таким образом, кстати, можно определить, во сколько раз аспартам слаще сахара (для него сладкий вкус можно почувствовать лишь при концентрации примерно 0,35%).

Создание единой теории вкусовых ощущений осложняется многими обстоятельствами. Прежде всего, вещества, с химической точки зрения совершенно различные, могут иметь практически одинаковый вкус. И наоборот, близкие по строению вещества на вкус могут быть разными. Например, сладкий вкус имеют очень похожие молекулы моносахаридов глюкозы, фруктозы и галактозы (от греч. *galaktos* — молоко). А вот распространенный в природе трисахарид рафиноза — соединение глюкозы, фруктозы и галактозы на вкус совсем не сладкий. В то же время совершенно не похожий по строению на глюкозу 2-амино-4-нитро-1-пропоксibenзол исключительно сладок: он слаще сахарозы в 4000 раз! (Это довольно простое производное бензола для пищевых целей, увы, не годится, так как оно обладает ярко выраженной местной анестезирующей способностью — попросту говоря, от него сильно немеет язык и вся полость рта.) Но достаточно ввести в эту молекулу малейшие изменения — например, поменять местами любые два заместителя в кольце или переставить хоть один из них в другое положение, как вещество становится абсолютно безвкусным.

На вкус могут влиять различные факторы. Например, язык, как и другие части тела, обладает осязательным чувством; прекрасно различает он также холодное и горячее. Сочетание чисто вкусового и осязательного ощущений создает то, что называют вяжущим, мучнистым, острым, терпким, жгучим вкусом. Так, вещества, содержащиеся в черном перце, действуют на болевые нервные окончания на языке, что вызывает чувство сильного и длительного жжения. Такое же жжение испытывал каждый, кому хоть раз в салате вместе со сладким перцем попадал стручок жгучего. Это действуют на язык пиперин, содержащийся в черном перце (на латыни — *Piper nigrum*), и капсаицин, содержащийся в жгучих плодах красного стручкового перца (на латыни — *Capsicum*). Влияет на вкус и температура: сильно охлажденный язык (с помощью очень холодного мороженого) или сильно нагретый (очень горячим чаем) в значительной степени теряет вкусовые ощущения.

Известно много других фактов, с трудом поддающихся теоретическому объяснению. Например, некоторые вещества способны резко изменять вкусовые ощущения. Еще в прошлом веке ботаники описали африканский кустарник, красные плоды которого местные жители называли «чудодейственными». У пожевавшего эти плоды человека изменяются вкусовые ощущения — у уксуса появляется приятный винный вкус, а лимонный сок превращается в сладкий напиток. Некоторые вещества, которые усиливают тот или иной вкус, специально добавляют в пищу. Они так и называются — усилители вкуса. Например, глутаминовая кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ и ее натриевая соль (пищевые добавки E620 и E621) придают мясной вкус различным блюдам, даже если в них вообще нет мяса. Известны и вещества, вообще отби-

вающие вкусовые ощущения — как у человека, так и у животных. К ним принадлежат, например, некоторые тиолы — вещества, в молекулах которых имеется тиольная группа $-S-H$ (*theion* по-гречески сера). Небольшие количества солей меди и цинка возвращают вкус, что неудивительно, так как ионы этих металлов способны прочно связываться с тиолами, образуя солеобразные соединения.

Другая нерешенная проблема — каким образом мозг расшифровывает всю гамму «вкусовых сигналов», которые приходят к нему по нервам от языка. В общем, нерешенных проблем в такой важной для человека области, как вкусовые ощущения, так много, что с 1974 г. издается специальный журнал *Chemical Senses and Flavor*, посвященный в основном хеморецепторам — специфическим клеткам и нервным окончаниям, ответственным за вкус и запах.

«Ряд активности металлов Бекетова» — миф или реальность?

В учебниках химии при изложении темы «Кислоты» в том или ином виде упоминается так называемый «вытеснительный ряд металлов», составление которого часто приписывается Бекетову. Например, в самом распространенном некогда учебнике для 8-го класса Г.Е. Рудзитиса и Ф.Г. Фельдмана (с 1989 по 1995 г. он был издан общим тиражом 8,3 млн экз.) говорится следующее. На опыте легко убедиться, что магний быстро реагирует с кислотами (на примере соляной кислоты), несколько медленнее — цинк, еще медленнее — железо, а медь с соляной кислотой не реагирует. «Аналогичные опыты были проделаны рус-

ским ученым Н.Н. Бекетовым, — пишут далее авторы учебника. — На основе опытов он составил вытеснительный ряд металлов: K, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb (H), Cu, Hg, Ag, Pt, Au. В этом ряду все металлы, стоящие до водорода, способны вытеснять его из кислот». Сообщается также, что Бекетов — «основоположник физической химии. В 1863 г. составил вытеснительный ряд металлов, который называется по имени ученого». Далее учащимся сообщают, что в ряду Бекетова металлы, стоящие левее, вытесняют металлы, стоящие правее, из растворов их солей. Исключение составляют самые активные металлы. Аналогичные сведения можно найти и в других школьных учебниках и пособиях, например: «Русский химик Н.Н. Бекетов исследовал все металлы и расположил их по химической активности в «вытеснительный ряд» (ряд активности) и т.п.

Здесь может возникнуть несколько вопросов.

Вопрос первый. Неужели до опытов Бекетова (т. е. до 1863 г.) химики не знали, что магний, цинк, железо и ряд других металлов реагируют с кислотами с выделением водорода, а медь, ртуть, серебро, платина и золото этим свойством не обладают?

Вопрос второй. Неужели химики до Бекетова не замечали, что одни металлы могут вытеснять другие из растворов их солей?

Вопрос третий. В книге В.А. Волкова, Е.В. Вонского, Г.И. Кузнецова «Выдающиеся химики мира. Биографический справочник» (М.: Высшая школа, 1991) сказано, что Николай Николаевич Бекетов (1827–1911) — «русский физикохимик, академик... один из основоположников физической химии... Исследовал поведение органических кислот при высоких температурах. Синтезировал (1852) бензуреид и ацетуреид. Выдвинул (1865) ряд теоретических положений о зависимости

направления реакций от состояния реагентов и внешних условий... Определял теплоты образования оксидов и хлоридов щелочных металлов, впервые получил (1870) безводные оксиды щелочных металлов. Используя способность алюминия восстанавливать металлы из их оксидов, заложил основы алюминотермии... Президент Русского физико-химического общества...». И — ни слова о составлении им «вытеснительного ряда», вошедшего (в отличие, например, от уреидов — производных мочевины) в школьные учебники, изданные многомиллионными тиражами!

Вряд ли следует порицать авторов биографического справочника в забвении важного открытия русского ученого: ведь и Д.И. Менделеев, которого уж никак нельзя упрекнуть в непатриотизме, в своем классическом учебнике «Основы химии» тоже ни разу не упоминает «вытеснительного ряда» Бекетова, хотя 15 раз ссылается на различные его работы.

Чтобы ответить на все эти вопросы, нам придется совершить экскурс в историю химии, разобраться в том, кто и когда предложил «ряд активности металлов», какие эксперименты провел сам Н.Н. Бекетов и что же представляет собой его «вытеснительный ряд».

На первые два вопроса ответить можно так. Конечно, и выделение водорода из кислот металлами, и различные примеры вытеснения ими друг друга из солей было известно задолго до рождения Бекетова. Например, в одном из руководств шведского химика и минералога Торнберна Улафа Бергмана, изданном в 1783 г., рекомендуется при анализе полиметаллических руд вытеснять из растворов свинец и серебро с помощью железных пластинок. При проведении же расчетов на содержание железа в руде следует учитывать ту его часть, которая перешла в раствор из пластинок. В том же руководстве Бергман пишет:

«Металлы можно вытеснить из растворов их солей другими металлами, при этом наблюдается некоторая последовательность. В ряду цинк, железо, свинец, олово, медь, серебро и ртуть цинк вытесняет железо и т. д.». И, конечно, не Бергман впервые обнаружил эти реакции: подобные наблюдения восходят еще к алхимическим временам. Самый известный пример такой реакции использовали еще в Средние века шарлатаны, публично демонстрировавшие «превращение» железного гвоздя в красное «золото», когда опускали гвоздь в раствор медного купороса. Сейчас эту реакцию демонстрируют на уроках химии в школе.

В чем же заключается сущность новой теории Бекетова? До появления химической термодинамики протекание реакции в том или ином направлении химии объясняли понятием «сродства» одних тел к другим. Тот же Бергман, основываясь на известных реакциях вытеснения, развивал с 1775 г. «теорию избирательного сродства». Согласно этой теории, химическое сродство между двумя веществами при данных условиях остается постоянным и не зависит от относительных масс реагирующих веществ. То есть, если тела А и В соприкасаются с телом С, то соединяться с С будет то тело, которое обладает к нему большим сродством. Например, железо имеет большее сродство к кислороду, чем ртуть, и поэтому именно оно будет в первую очередь окисляться им. Предполагалось, что направление реакции определяется исключительно химическим сродством реагирующих тел, причем реакция идет до конца. Бергман составил таблицы химического сродства, которыми химики пользовались до начала XIX века. В эти таблицы вошли, в частности, различные кислоты и основания.

Почти одновременно с Бергманом французский химик Клод Луи Бертолле развивал другую теорию. Хи-

мическое сродство также связывалось с «притяжением» тел друг к другу, однако выводы делались другие. По аналогии с законом всемирного притяжения Бертолле считал, что и в химии притяжение должно зависеть от массы реагирующих тел. Поэтому ход реакции и ее результат зависят не только от химического сродства реагентов, но и от их количеств. Например, если тела А и В могут реагировать с С, то тело С распределится между А и В сообразно их сродствам и массам, и ни одна реакция не дойдет до конца, так как наступит равновесие, когда одновременно сосуществуют АС, ВС и свободные А и В. Очень важно, что распределение С между А и В может изменяться в зависимости от избытка А или В. Поэтому при большом избытке тело с малым сродством может почти полностью «отобрать» тело С от своего «соперника». Но если один из продуктов реакции (АС или ВС) удаляется, то реакция пройдет до конца и образуется только тот продукт, который уходит из сферы действия.

Свои выводы Бертолле сделал, наблюдая за процессами выпадения осадков из растворов. Эти выводы звучат на удивление современно, если не считать устаревшей терминологии. Однако теория Бертолле была качественной, она не давала способов измерить величины сродства.

Дальнейшие успехи теории были основаны на открытиях в области электричества. Итальянский физик Алессандро Вольта в конце XVIII века показал, что при соприкосновении различных металлов возникает электрический заряд. Проводя опыты с различными парами металлов и определяя знак и величину заряда одних металлов по отношению к другим, Вольта установил «ряд напряжений»: Zn, Pb, Sn, Fe, Cu, Ag, Au. Используя пары разных металлов, Вольта сконструировал гальванический элемент, сила которого была тем

больше, чем дальше отстояли друг от друга члены этого ряда. Причина этого в те годы была неизвестна. Правда, еще в 1797 г. немецкий ученый Иоганн Вильгельм Риттер предсказал, что в ряду напряжений металлы должны стоять в порядке уменьшения их способности соединяться с кислородом. В случае цинка и золота этот вывод не вызывал сомнений; что же касается других металлов, то надо отметить, что их чистота была не очень высока, поэтому «ряд Вольты» не всегда соответствует современному.

Теоретические воззрения на природу происходящих при этом процессов были весьма смутными и часто противоречивыми. Знаменитый шведский химик Йенс Якоб Берцелиус в начале XIX века создал электрохимическую (или же дуалистическую, от лат. *dualis* — двойственный) теорию химических соединений. В соответствии с этой теорией предполагалось, что каждое химическое соединение состоит из двух частей — положительно и отрицательно заряженных. В 1811 г. Берцелиус, исходя из химических свойств известных ему элементов, расположил их в ряд так, что каждый член в нем был электроотрицательным по отношению к предшествующему и электроположительным по отношению к последующему. В сокращенном варианте к электроотрицательным элементам были отнесены следующие (в нисходящем порядке):

O, S, N, Cl, Br, S, Se, P, As, Cr, B, C, Sb, Te, Si.

Затем следовал переходный элемент — водород, а за ним — электроположительные элементы (в порядке увеличения этого свойства):

Au, Pt, Hg, Ag, Cu, Bi, Sn, Pb, Cd, Co, Ni, Fe, Zn, Mn, Al,
Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K.

Этот ряд, если переписать все металлы в обратном порядке, весьма близок к современному.

Некоторые различия в порядке расположения металлов в этом ряду объясняются, вероятно, недостаточной очисткой веществ во времена Берцелиуса, а также некоторыми другими свойствами металлов, которыми руководствовался Берцелиус. По Берцелиусу, чем дальше отстоят элементы друг от друга в этом ряду, тем больше в них противоположные электрические заряды и тем более прочные химические соединения они друг с другом образуют.

Теория дуализма Берцелиуса в середине XIX века была господствующей. Ее несостоятельность показали основатели термохимии французский ученый Марселен Бертло и датский исследователь Юлиус Томсен. Они измеряли химическое сродство работой, которую может произвести химическая реакция. На практике ее измеряли по тепловому эффекту реакции. Эти работы привели к созданию химической термодинамики — науки, которая позволяла, в частности, рассчитывать положение равновесия в реагирующей системе, в том числе равновесие в электрохимических процессах. Теоретическую основу ряда активности (и ряда напряжений) в растворах заложил в конце XIX века немецкий физикохимик Вальтер Нернст. Вместо качественной характеристики — «сродства» или «способности» металла и его иона к тем или иным реакциям появилась точная количественная величина, характеризующая способность каждого металла переходить в раствор в виде ионов, а также восстанавливаться из ионов до металла на электроде. Такой величиной является стандартный электродный потенциал металла, а соответствующий ряд, выстроенный в порядке изменения потенциалов, называется рядом стандартных электродных потенциалов. (Стандартное состояние

предполагает, что концентрация ионов в растворе равна 1 моль/л, а давление газов равно 1 атм; чаще всего стандартное состояние рассчитывают для температуры 25 °С.)

Стандартные потенциалы наиболее активных щелочных металлов были рассчитаны теоретически, поскольку измерить их экспериментально в водных растворах невозможно. Для расчета потенциалов металлов при разных концентрациях их ионов (то есть в нестандартных состояниях) используют уравнение Нернста. Электродные потенциалы определены не только для металлов, но и для множества окислительно-восстановительных реакций с участием как катионов, так и анионов. Это позволяет теоретически предсказывать возможность протекания разнообразных окислительно-восстановительных реакций в различных условиях. Следует отметить также, что в неводных растворах потенциалы металлов будут другими, так что последовательность металлов в ряду может заметно измениться. Например, в водных растворах потенциал медного электрода положителен (+0,24 В) и медь расположена правее водорода. В растворе же ацетонитрила CH_3CN потенциал меди отрицателен (-0,28 В), то есть медь расположена левее водорода. Поэтому в этом растворителе идет такая реакция: $\text{Cu} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2$.

Теперь настало время, чтобы ответить на третий вопрос и выяснить, что же именно изучил Бекетов и к каким выводам он пришел.

Один из виднейших русских химиков Н.Н. Бекетов после окончания (в 1848 г.) Казанского университета работал некоторое время в Медико-хирургической академии в лаборатории Н.Н. Зинина, затем в Петербургском университете, а с 1855 по 1886 г. — в Харьковском университете. Вскоре после получения

в 1857 г. университетской кафедры химии Бекетов отправился на год за границу «с назначением сверх получаемого содержания тысячи рублей в год» — по тем временам это была крупная сумма. Во время пребывания в Париже он опубликовал (на французском языке) результаты своих выполненных ранее в России исследований о вытеснении некоторых металлов из растворов водородом и о восстановительном действии паров цинка. На заседании Парижского химического общества Бекетов доложил работу о восстановлении SiCl_4 и BF_3 водородом. Это были первые звенья в цепи исследований, посвященных вытеснению одних элементов другими, которые Бекетов начал в 1856 и закончил в 1865 г.

Уже за границей Бекетов обратил на себя внимание. Достаточно процитировать слова Д.И. Менделеева, с которым Бекетов встретился в Германии: «Из русских химиков за границей я узнал Бекетова... Савича, Сеченова. Это все... такие люди, которые делают честь России, люди, с которыми рад-радехонек, что сошелся».

В 1865 г. в Харькове была издана диссертация Бекетова «Исследование над явлениями вытеснения одних элементов другими». Эта работа была переиздана в Харькове в 1904 г. (в сборнике «В память 50-летия ученой деятельности Н.Н. Бекетова») и в 1955 г. (в сборнике «Н.Н. Бекетов. Избранные произведения по физической химии»).

Ознакомимся с этим трудом Бекетова более подробно. Он состоит из двух частей. В первой части (в ней шесть разделов) весьма подробно излагаются результаты экспериментов автора. Первые три раздела посвящены действию водорода на растворы солей серебра и ртути при различных давлениях. Бекетову казалось чрезвычайно важной задача выяснения места водорода в ряду металлов, а также зависимость

направления реакции от внешних условий — давления, температуры, концентрации реагентов. Он проводил опыты как в растворах, так и с сухими веществами. Химикам было хорошо известно, что водород легко вытесняет некоторые металлы из их оксидов при высоких температурах, но неактивен при низких температурах. Бекетов выяснил, что активность водорода увеличивается с повышением давления, что он связал с «большей густотой» реагента (сейчас сказали бы — с более высоким давлением, то есть концентрацией газа).

Изучая возможность вытеснения металлов водородом из растворов, Бекетов поставил ряд довольно рискованных экспериментов. Впервые в истории химии Бекетов применил давления, превышающие 100 атмосфер. Опыты он проводил в темноте, в запаянных стеклянных трубках с несколькими изгибами (коленами). В одно колено он помещал раствор соли, в другое — кислоту, а в конец трубки — металлический цинк. Наклоняя трубку, Бекетов заставлял цинк падать в кислоту, взятую в избытке. Зная массу растворившегося цинка и объем трубки, можно было оценить достигаемое давление водорода. В некоторых опытах Бекетов уточнил давление по степени сжатия воздуха жидкостью в тонком капилляре, припаянном к трубке. Вскрытие трубки всегда сопровождалось взрывом. В одном из опытов, в котором давление достигало 110 атм, взрыв при вскрытии трубки (оно проводилось в воде под опрокинутым цилиндром) вдребезги разбил толстостенный цилиндр, объем которого в тысячу раз превышал объем трубки с реагентами.

Опыты показали, что действие водорода зависит не только от его давления, но и от «крепости металлического раствора», то есть от его концентрации. Восстановление серебра из аммиачного раствора AgCl начи-

нается еще до полного растворения цинка при давлении около 10 атм — прозрачный раствор буреет (сначала на границе с газом, потом по всей массе), а через несколько дней на стенках оседал серый порошок серебра. При атмосферном давлении реакция не наблюдалась. Восстанавливалось серебро также из нитрата и сульфата, а на ацетат серебра водород действовал и при атмосферном давлении. Из солей ртути при высоком давлении выделялись шарики металла, а вот нитраты меди и свинца восстановить не удалось даже при высоком давлении водорода. Восстановление меди наблюдалось только в присутствии серебра и платины при давлениях до 100 атм. Платину Бекетов использовал для ускорения процесса, т. е. как катализатор. Он писал, что платина более способствует вытеснению некоторых металлов, чем давление, так как водород на поверхности платины «подвергается большему притяжению и должен иметь наибольшую плотность». Сейчас мы знаем, что адсорбированный на платине водород активируется за счет его химического взаимодействия с атомами металла.

В четвертом разделе первой части Бекетов описывает опыты с углекислым газом. Он изучал его действие на растворы ацетата кальция при разных давлениях; обнаружил, что обратная реакция — растворение мрамора в уксусной кислоте при определенном давлении газа прекращается даже при избытке кислоты.

В последних разделах экспериментальной части Бекетов описал действие паров цинка при высокой температуре на соединения бария, кремния, алюминия (последний элемент он называет глинием, как это было принято в те годы). Восстанавливая цинком тетрагидрид кремния, Бекетов впервые получил достаточно чистый кристаллический кремний. Он установил также, что магний восстанавливает алюминий из

криолита (фтороалюминат натрия «собственного приготовления») и кремний из его диоксида. В этих опытах была также установлена способность алюминия восстанавливать барий из оксида и калий — из гидроксида. Так, после прокаливания алюминия с безводным оксидом бария (с небольшой добавкой хлорида бария для понижения температуры плавления) образовался сплав, состоящий, по результатам анализа, на 33,3% из бария, остальное — алюминий. В то же время многочасовое прокаливание алюминия с растертым в порошок хлоридом бария не привело ни к каким изменениям.

Не совсем обычная реакция алюминия с КОН проводилась в изогнутом ружейном стволе, в закрытый конец которого помещались куски КОН и алюминий. При сильном накаливании этого конца появлялись пары калия, которые конденсировались в холодной части ствола, «откуда добыты несколько кусочков мягкого металла, горящего фиолетовым пламенем». Позднее сходным образом были выделены рубидий и цезий.

Вторая часть труда Бекетова посвящена теории вытеснения одних элементов другими. В этой части Бекетов сначала проанализировал многочисленные экспериментальные данные — как собственные, так и проведенные другими исследователями, в том числе «бреславским профессором Фишером», а также Дэви, Гей-Люссаком, Берцелиусом, Велером. Особо отмечены «несколько интересных фактов осаждения металлов мокрым путем», обнаруженных английским химиком Уильямом Одлингом. При этом случаи вытеснения одних элементов другими «мокрым путем», т. е. в растворах, и «сухим путем», т. е. при прокаливании реагентов, Бекетов рассматривает совместно. Это было логично, так как невозможно экспериментально про-

вести реакции в водных растворах с участием щелочных и щелочноземельных металлов, поскольку они активно реагируют с водой.

Затем Бекетов излагает свою теорию, призванную объяснить различную активность элементов. Расположив все металлы в ряд по их удельному весу (т. е. по плотности), Бекетов обнаружил, что он довольно хорошо согласуется с известным «вытеснительным рядом». «Следовательно, — делает вывод Бекетов, — место металла... в вытеснительном ряде может быть довольно верно определено и, так сказать, заранее предсказано его удельным весом». Некоторая неопределенность наблюдается только между «соседними по удельному весу металлами». Так, калий — обычно «более энергичный» элемент и, например, вытесняет натрий из NaCl при прокаливании, хотя калий и более летуч. Однако известны и обратные процессы, например, натрий может вытеснять калий из его гидроксида и ацетата. «Что касается отношения первой щелочной группы ко второй и отношения металлов второй группы между собой, то они еще мало исследованы», — пишет Бекетов.

Бекетов встретился и с более серьезными затруднениями. Например, ему удалось восстановить цинк алюминием из раствора ZnCl_2 и не удалось — из раствора ZnSO_4 . Кроме того, алюминий «совершенно не восстанавливал из растворов железо, никель, кобальт, кадмий». Бекетов объяснил это тем, что алюминий «действует преимущественно на воду», и предполагал, что эти реакции должны пойти в отсутствие воды — «сухим путем». Действительно, в последующем Бекетов обнаружил такие реакции и фактически открыл алюминотермию.

Другое затруднение заключалось в том, что некоторые металлы выпадали из «правила удельных весов».

Так, медь (плотность 8,9) в ряду активности расположена не до, а после свинца (плотность 11,4 — значения плотностей у Бекетова немного отличаются от современных). Такая «аномалия» заставила Бекетова попытаться все же вытеснить более активный свинец менее активной медью. Он помещал медные пластинки в горячие насыщенные растворы хлорида свинца — нейтральные и кислые, в аммиачный раствор оксида свинца, нагревал медь с сухими оксидом и хлоридом свинца. Все опыты были неудачны и Бекетов был вынужден признать «отступление от общего правила». Другие «аномалии» касались серебра (плотность 10,5) и свинца, а также серебра и ртути (плотность 13,5), поскольку и свинец, и ртуть восстанавливают «более легкое» серебро из растворов его солей. Аномалию с ртутью Бекетов объяснил тем, что этот металл жидкий и потому его активность выше, чем следует из «правила удельных весов».

Бекетов распространил свое правило и на неметаллы. Например, в ряду хлор (плотность жидкого хлора 1,33), бром (плотность 2,86), иод (плотность 4,54) самый легкий элемент одновременно и самый активный (фтор был получен Муассаном только 20 лет спустя). То же наблюдается и в ряду O, S, Se, Te: кислород — самый активный и довольно легко вытесняет остальные элементы из их соединений с водородом или с щелочным металлом.

Бекетов объяснил свое правило по аналогии с механикой: удельный вес связан с массой частиц (то есть атомов) и с расстоянием между ними в простом веществе. Зная плотности металлов и их относительные атомные массы, можно рассчитать относительные расстояния между атомами. Чем больше расстояние между ними, тем легче, по Бекетову, атомы разъединяются в химических процессах. С этим же связано и взаим-

ное «сродство» различных элементов, и способность вытеснять друг друга из соединений. Рассчитав относительное расстояние между атомами в разных металлах и приняв за эталон калий, Бекетов получил следующие значения: К — 100, Na — 80, Ca — 65, Mg — 53, Al — 43 и т. д. — вплоть до платины.

Дальнейшее краткое изложение теории Бекетова, касающееся относительной прочности химических соединений (а именно с этим связана способность одних элементов вытеснять другие), можно найти в учебнике Д.И. Менделеева «Основы химии» (цитируется по изданию 1947 г. с использованием современной терминологии):

«...Проф. Н.Н. Бекетов в сочинении «Исследования над явлениями вытеснения» (Харьков, 1865), предложил особую гипотезу, которую мы изложим почти словами автора.

Для алюминия оксид Al_2O_3 прочнее галогенидов $AlCl_3$ и AlI_3 . В оксиде соотношение $Al:O = 112:100$, для хлорида $Al:Cl = 25:100$, для иодида $Al:I = 7:100$. Для серебра оксид Ag_2O (соотношение 1350:100) менее прочен, чем хлорид ($Ag:Cl = 100:33$), а иодид наиболее прочен ($Ag:I = 85:100$). Из этих и подобным им примеров видно, что наиболее прочны те соединения, у которых массы соединяющихся элементов становятся почти одинаковыми. Поэтому существует стремление больших масс соединяться с большими, а малых с малыми, например: $Ag_2O + 2KI$ дают $K_2O + 2AgI$. По той же причине при повышенных температурах разлагаются Ag_2O , HgO , Au_2O_3 и тому подобные оксиды, составленные из неравных масс, тогда как оксиды легких металлов, а также вода разлагаются не так легко. Самые термостойкие оксиды — MgO , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 приближаются к условию равенства масс. По той же причине HI разлагается легче, чем

HCl. Хлор не действует на MgO и Al_2O_3 , но действует на CaO , Ag_2O и т. п.

Для понимания истинных отношений средств, — делает заключение Менделеев, — еще далеко недостаточно и тех дополнений к механической теории химических явлений, которые дает Бекетов. Тем не менее в его способе объяснения относительной прочности многих соединений видна весьма интересная постановка вопросов первостепенной важности. Без подобных попыток невозможно объять сложные предметы опытных знаний».

Итак, не умаляя заслуг замечательного химика, следует признать, что хотя теория Н.Н. Бекетова сыграла заметную роль в развитии теоретической химии, приписывать ему установление относительной активности металлов в реакции вытеснения водорода из кислот и соответствующего «ряда активности металлов» не следует: его «механическая теория химических явлений» осталась в истории химии как один из многочисленных ее этапов.

Почему же в некоторых книгах Бекетову приписывают то, что он не открывал? Эта традиция, как и многие другие, появилась, вероятно, в конце 40-х — начале 50-х гг. XX века, когда в СССР свирепствовала кампания борьбы с «низкопоклонством перед Западом», а все более или менее заметные открытия в науке авторы просто обязаны были приписывались исключительно отечественным ученым и даже цитирование зарубежных авторов считалось крамолой (именно в те годы родилась шутка о том, что «Россия — родина слонов»). Например, М.В. Ломоносову приписывали открытие закона сохранения энергии, который был открыт только в середине XIX века. Вот конкретный пример изложения истории науки тех времен. В книге Владимира Орлова «О смелой мысли»

(М.: Молодая гвардия, 1953) изобретения в области электричества описываются такими словами: «Иностранцы разорили колыбель электрического света... Замечательное русское изобретение похитили американцы... Эдисон в Америке жадно принялся усовершенствовать русское изобретение... Зарубежные ученые калечат электрическую лампу, созданную гением русских людей... Американские империалисты опозорили электричество... Вслед за ними югославские фашисты опозорили электрический свет...» и т. д. и т. п. Отдельные отголоски тех недоброй памяти времен, видимо, и остались в некоторых учебниках, и от них следует избавляться. Как говорил один из историков химии, «Ломоносов достаточно велик, чтобы не приписывать ему чужие открытия».

«Свеча горела...»

Явления, наблюдающиеся при горении свечи, таковы, что нет ни одного закона природы, который при этом не был бы так или иначе затронут.

Майкл Фарадей. *История свечи*

Этот рассказ посвящен «экспериментальному расследованию». Главное в химии — эксперимент. В лабораториях всего мира поставили и продолжают ставить миллионы разнообразных экспериментов, однако крайне редко профессиональный исследователь делает это так, как некоторые юные химики: а вдруг получится что-нибудь интересное? Чаще всего у исследователя есть четко сформулированная гипотеза, которую он стремится либо подтвердить, либо опровергнуть экспериментально. Но вот опыт закончен, результат получен. Если с гипотезой он не согласует-

ся, значит, она неверна (конечно, если эксперимент поставлен грамотно, и он несколько раз воспроизводится). А если согласуется? Значит ли это, что гипотеза верна и ее пора переводить в категорию теории? Начинаящий исследователь порой так и считает, но опытный с выводами не спешит, а прежде крепко думает, нельзя ли объяснить полученный результат как-нибудь иначе.

Примеров того, как подобное думанье полезно, история химии знает тысячи. Следующие три рассказа как раз посвящены тому, как опасно бывает полагать, что «удачный» эксперимент доказывает верность гипотезы.

Иногда на уроках показывают такой опыт. В тарелку с водой пускают плавать небольшой деревянный или пенопластовый кружок, на котором укреплена горящая свеча. На кружок со свечой опускают перевернутую стеклянную банку и ставят ее в таком положении на дно тарелки. Через некоторое время свеча гаснет, и часть банки заполняется водой. Этот опыт должен якобы показать, что лишь пятая часть воздуха (кислород) поддерживает горение. Действительно, на первый взгляд похоже, что вода поднялась примерно на пятую часть, хотя более точные измерения обычно не проводят.

На первый взгляд опыт прост и достаточно убедителен: ведь кислорода в воздухе действительно 21% по объему. Однако с точки зрения химии в нем не все в порядке. Действительно, свечи делают из парафина, а парафин состоит из предельных углеводородов состава $C_n H_{2n+2}$ с 18–35 атомами углерода. Уравнение реакции горения можно в общем виде записать так: $C_n H_{2n+2} + (3n + 1)/2 O_2 \rightarrow nCO_2 + (n + 1)H_2O$. Так как n велико, то коэффициент перед кислородом очень близок к $1,5n$ (для $n = 18$ разница между $(3n + 1)/2$

и $1,5n$ составит менее 2%, для $n = 30$ она будет еще меньше). Таким образом, на 1,5 объема израсходованного кислорода выделяется 1 объем CO_2 . Поэтому даже если весь кислород из банки (его там 0,21 по объему) израсходуется, то вместо него после сгорания должно выделиться $0,21:1,5 = 0,14$ объема углекислого газа. Значит, вода вовсе не должна заполнить пятую часть банки!

Но верно ли это рассуждение? Ведь углекислый газ, как известно, хорошо растворяется в воде. Может быть, он весь «уйдет в воду»? Однако процесс растворения этого газа очень медленный. Это показали специальные опыты: чистая вода в перевернутую банку, наполненную CO_2 , за час почти не поднимается. Эксперимент же со свечой продолжается менее минуты, поэтому даже при условии полного израсходования кислорода вода должна войти в банку всего на $0,21 - 0,1 = 0,07$ ее объема (около 7%).

Но и это не все. Оказывается, свеча «сжигает» в банке далеко не весь кислород, а лишь малую часть его. Анализ воздуха, в котором погасла свеча, показал, что в нем все еще содержится 16% кислорода (интересно, что примерно до такого же уровня снижается содержание кислорода в нормальном выдохе человека). Значит, вода практически вовсе не должна заходить в банку! Опыт, однако, показывает, что это не так. Как же его объяснить?

Самое простое предположение — горящая свеча нагревает воздух, его объем увеличивается, и часть воздуха выходит из банки. После охлаждения воздуха в банке (это происходит достаточно быстро) давление в ней понижается, и в банку под действием внешнего атмосферного давления заходит вода. В соответствии с законом идеальных газов (а воздух в первом приближении можно считать идеальным га-

зом), чтобы объем воздуха увеличился на $1/5$, его температура (абсолютная) также должна увеличиться на $1/5$, т. е. повыситься с 293 К ($20\text{ }^\circ\text{C}$) до $1,2 \cdot 293 = 352\text{ К}$ (около $80\text{ }^\circ\text{C}$). Не так уж много! Нагрев воздуха пламенем свечи на 60° вполне возможен. Осталось только проверить экспериментально, выходит ли воздух из банки во время опыта.

Первые эксперименты, однако, это предположение как будто не подтвердили. Так, в серии опытов, проведенных с широкогорлой банкой объемом $0,45\text{ л}$, не было заметно никаких признаков «выбулькивания» воздуха из-под края банки. Другое неожиданное наблюдение: вода в банке, пока горела свеча, почти не заходила. И лишь после того, как свеча гасла, уровень воды в перевернутой банке быстро поднимался. Как это объяснить?

Можно было предположить, что пока свеча горит, воздух в банке нагревается, но при этом увеличивается не его объем, а давление, что и препятствует засасыванию воды. После прекращения горения воздух в банке остывает, его давление падает и вода поднимается вверх. Однако это объяснение не годится. Во-первых, вода — не тяжелая ртуть, которая не дала бы воздуху выходить из банки при небольшом увеличении давления. (Ртутный затвор использовали когда-то все физики и химики, изучавшие газы.) Действительно, вода в $13,6$ раза легче ртути, а высота водяного затвора между краем банки и уровнем воды в тарелке мала. Поэтому даже небольшое повышение давления неизбежно вызвало бы пробулькивание воздуха через затвор.

Еще серьезнее второе возражение. Даже если уровень воды в тарелке был бы большим и вода не выпускала бы из банки нагретый воздух, находящийся под повышенным давлением, то после остывания воздуха

в банке и его температура, и давление вернулись бы к исходным. Так что не было бы никаких причин для воздуха заходить в банку.

Загадку удалось разрешить только изменив небольшую деталь в ходе эксперимента. Обычно банку «надевают» на свечу сверху. Так, может быть, в этом и кроется причина странного поведения воздуха в банке? Горящая свеча создает восходящий поток нагретого воздуха, и когда банка движется сверху, горячий воздух вытесняет из банки более холодный еще до того, как край банки коснется воды. После этого температура воздуха в банке, пока свеча горит, уже мало изменяется, вот воздух и не выходит из нее (а также не заходит внутрь). А после прекращения горения и остывания горячего воздуха в банке давление в ней заметно понижается, и внешнее атмосферное давление загоняет в банку часть воды.

Чтобы проверить это предположение, в нескольких опытах банку надевали на свечу не сверху, а сбоку, почти касаясь краем банки пламени, после чего быстрым движением вниз ставили банку на дно тарелки. И сразу же из-под края банки начинали бурно выходить пузыри воздуха! Естественно, после прекращения горения свечи вода засасывалась внутрь — примерно до того же уровня, что и в предыдущих опытах.

Так что данный опыт со свечой никак не может иллюстрировать состав воздуха. Зато он еще раз подтверждает мудрое высказывание великого физика, вынесенное в эпиграф.

Золотой шар Менделеева

В начале 1990-х годов на киностудии Центрнаучфильм снимался научно-популярный фильм о золоте. Автор сценария и оператор Е.Г. Покровский в поиске

интересных сюжетов побывал в Алмазном фонде в Московском Кремле. Там его внимание привлек находящийся в витрине шар из золота. Сотрудник Фонда сказал, что шар этот весит два пуда и сделан он по заказу Д.И. Менделеева. Однако с какой целью изготовлен шар, он сказать не мог. Пришлось кинооператору обращаться за помощью к химику, который провел небольшое расследование. И вот что выяснилось.

Положением Государственного совета Российской Империи 8 июня 1863 г. в Петербурге было учреждено Депо образцовых мер и весов с целью «сохранения в государстве единообразия, верности и взаимного соответствия мер и весов». К обязанностям Депо относилось: хранение основных образцов (прототипов) единиц веса и меры, принятых в России, а также копий с образцов иностранных единиц веса и меры; изготовление точных копий с основных образцов для разных областей и губерний и их периодическая проверка; испытание и выверка различных измерительных приборов; составление сравнительных таблиц русских и иностранных мер и установление наибольших погрешностей, допускаемых в образцовых мерах.

В 1892 г. министр финансов С.Ю. Витте предложил Д.И. Менделееву занять пост ученого хранителя мер и весов в Депо. Менделеев принял предложение и энергично взялся за новое для него дело. Вскоре Депо было преобразовано в Главную палату мер и весов; Менделеев оставался ее управляющим в течение последних 15 лет своей жизни. За эти годы им были выполнены важные исследования в области метрологии — науки, задачей которой является создание эталонов физических единиц и разработка методик точных измерений. Под руководством Менделеева были изготовлены российские эталоны метра, литра, килограмма, а также старых мер — фунта, аршина и др. Целью Менделеева был

переход страны на метрическую систему мер, что было осуществлено лишь в 1918 г.

Для проведения в Палате точных измерений ускорения свободного падения на широте Петербурга необходимо было с высокой точностью измерить период колебаний маятника известной длины. Длина маятника l , ускорение силы тяжести g и период колебаний T связаны соотношением $T = 2\pi \sqrt{l/g}$. Это соотношение точно выполняется для идеального (математического) маятника, у которого размах колебаний небольшой, нить можно считать невесомой, груз — точечным, а сопротивлением воздуха можно пренебречь. Чтобы реальный маятник был близок к идеальному, он должен быть изготовлен из тяжелого материала и подвешен на длинной тонкой нити. Так, знаменитый маятник, который французский физик Жан Бернар Леон Фуко (1819–1868) подвесил в 1851 г. под куполом огромного зала Парижского Пантеона, представлял собой латунный шар массой 28 кг, а проволока, на которой он висел, имела длину 67 м. Многочисленные зрители видели, что при раскачивании маятника он совершал медленные (с периодом около 17 секунд) колебания. Удивительно было то, что плоскость его колебаний сама собой менялась со временем: при каждом новом размахе острие шара прочерчивало на песке, насыпанном под маятником, новую полосу.

Еще более впечатляющим по размерам был маятник, установленный в марте 1931 года в Ленинграде в здании Исаакиевского собора, где в то время находился Государственный антирелигиозный музей. Когда вблизи крайней точки размаха маятника ставили сбоку спичечный коробок, маятник уже после нескольких качаний сбивал его. Так наглядно демонстрировалось вращение Земли: пол с коробком поворачивался вместе с земным шаром, а плоскость колебания маятника

оставалась постоянной. Легко рассчитать, что если бы маятник был на полюсе, то при размахе его колебаний 12 м крайняя точка размаха за сутки описала бы окружность длиной примерно 36 м; при этом ее смещение за 1 час составляло бы $36/24 = 1,5$ м, а за минуту — $150/60 = 2,5$ см. Так что коробок, поставленный даже в 10 см от острия в его крайней точке, был бы сбит уже через 4 минуты. Петербург значительно ближе к полюсу, чем Париж (они расположены на широте 60 и 49 градусов соответственно), а маятник был длиннее, чем у Фуко, поэтому кажущееся «отклонение» плоскости колебаний маятника в Исаакиевском соборе проявлялось более отчетливо.

Менделеев решил в качестве груза для маятника использовать золото — металл с очень высокой плотностью ($19,3$ г/см³). По заказу Менделеева был изготовлен массивный полированный (для уменьшения сопротивления воздуха) золотой шар. При массе 2 пуда (32 кг) его радиус был равен всего 7,3 см. Поскольку в здании Палаты не было высоких залов, Менделеев, чтобы удлинить нить подвеса, приказал пробить перекрытия на нескольких этажах, да еще выкопать яму в подвале. Если с помощью секундомера определить время 100 колебаний такого маятника с точностью 0,2 с, то время одного колебания будет определено с точностью 0,002 с, и если одно колебание (при длине подвеса 10 м) длится около 6 с, то точность определения периода составит $0,002/6$, или 0,033%. С такой же точностью (около 3 мм) можно измерить и длину нити, и тогда можно с высокой точностью измерить ускорение силы тяжести g в данной географической точке.

Сильно ли меняется g в разных точках земного шара? Максимальное значение ($9,83$ м/с²) — на полюсах, минимальное ($9,78$ м/с²) — на экваторе. Однако

даже в одной точке значение g может немного изменяться со временем. Это связано с различными процессами, происходящими в недрах земного шара. Изменения настолько малы, что для их надежного определения необходима очень чувствительная аппаратура — маятником Фуко или Менделеева тут не обойтись. Приборы с необходимой точностью (они называются баллистическими лазерными гравиметрами) появились в 70-х гг. XX в., и они вызвали настоящую революцию в гравиметрии — науке о земном поле силы тяжести. Так, с их помощью было установлено, что в 1977 г. на станции Ледово под Москвой g было равно $9,81551345 \text{ м/с}^2$ (точность — десятиллионная доля процента!). С 1975 г. сотрудники Института физики Земли имени О.Ю. Шмидта Российской академии наук вели точные измерения ускорения силы тяжести в трех точках земного шара — в Потсдаме (Германия), под Москвой и в Новосибирске, то есть вдоль линии протяженностью 5000 км на значительной части Евразии. Оказалось, что в течение трех лет сила тяжести монотонно снижалась во всех трех пунктах со скоростью примерно $0,0000001 \text{ м/с}^2$ в год, или 10 мкгал/год (микрогал — миллионная часть внесистемной единицы гала, названной в честь Галилео Галилея; $1 \text{ гал} = 1 \text{ см/с}^2$). Какими конкретно процессами в земных глубинах вызваны эти изменения, еще предстоит выяснить.

Химия и жизнь

«Широко распространяет химия руки свои в дела человеческие... Куда ни посмотрим, куда ни оглянемся, везде обращаются пред очами нашими успехи ее приложения», — писал 250 лет назад Михаил Васильевич Ломоносов. Эти слова великого ученого не только не устарели, но и стали за прошедшие годы еще актуальнее. Трудно представить себе жизнь современного человека без достижений химии, без химических производств.

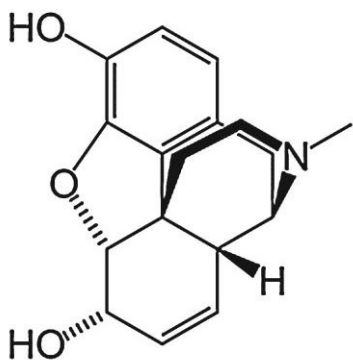
Вот как образно рассказала об этом главный редактор журнала «Химия и жизнь» Любовь Николаевна Стрельникова. «Как-то на одной из лекций, которые я читаю студентам четвертого курса факультета журналистики, я спросила: “Зачем нам нужна нефть, вокруг которой столько шума?” Я пригласила самого смелого из студентов “на сцену”, и этого молодого человека мы стали с его согласия виртуально раздевать. Извлекли из карманов пластмассовую ручку, флешку, кредитные карты, очки, плеер, мобильный телефон, блистер с таблетками. Потом очередь дошла до пиджака, рубашки... Причем на пиджаке мы рассматривали этикетку, где обозначен состав материала. Далее мы обследовали аудиторию, в которой проходила лекция. Химические волокна, пластмассы и прочие материалы, из которых сделана наша комфортная среда обитания, лекарства, парфюм... Все это сделано из продуктов переработки нефти. Мы живем в мире, который строят химики».

Обратим внимание на «блистер с таблетками» в кармане студента. (Кстати, *blister* по-английски — пузырь; в авиации так называют куполообразный выступ из прозрачной пластмассы в корпусе самолета. А новое значение этого слова — полимерная прозрачная упаковка с отделениями для таблеток.) Одно из главных достижений химиков (в содружестве с учеными других специальностей) — синтез новых лекарственных средств, не существующих в природе. О том, с какими трудностями приходилось при этом сталкиваться — первый рассказ этой главы.

«Сито» для лекарств

Трудности синтеза новых лекарств во многом связаны с тем, что нет однозначной зависимости между химическим строением лекарственного средства

и его биологическим действием. Иногда малейшие изменения структуры молекулы приводят к полному исчезновению или сильному изменению биологической активности. И наоборот, нередко почти одинаковая активность наблюдается у веществ совершенно разной химической природы. Например, если в молекуле морфина — сильного наркотика заменить один из атомов водорода в группе OH на метильную группу CH_3 , то получится сравнительно безвредное вещество кодеин.

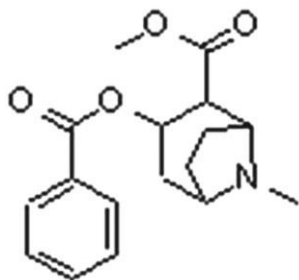


Морфин

Один из самых сильных канцерогенов — 3,4-бензпирен, а имеющий тот же состав 1,2-бензпирен (в нем чуть иначе расположены бензольные кольца) вообще не проявляет канцерогенных свойств. То же относится и к двум изомерным нафтиламинам: сравнительно безвредный α -изомер (1-нафтиламин) — полупродукт в синтезе красителей, гербицидов и пигментов; β -изомер (2-нафтиламин) — канцероген, и когда это выяснилось, его применение для синтеза красителей было запрещено.

А вот пример другого рода. Природный алкалоид кокаин раньше применяли для местного обезболивания. Однако кокаин обладает вредным побочным действием,

поэтому в медицинской практике его давно заменили синтетическим аналогом, который назвали новокаином (т. е. «новым кокаином»). Эти молекулы совершенно различны по своей структуре: молекула новокаина $\text{para-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ намного проще.



Кокаин

Подобные факты были известны давно. Поэтому еще в начале XX века немецкий биохимик Пауль Эрлих начал искать новые биологически активные вещества методом скрининга (от англ. *screening* — просеивание). Суть метода заключается в том, что множество различных химических соединений, в том числе вновь синтезированные, подвергаются проверке на биологическую активность в надежде на то, что рано или поздно на «сите» блеснет самородок — вещество с нужными свойствами. В науке такая стратегия называется методом проб и ошибок. Сами же ученые не без ехидства называют этот способ «методом научного тыка».

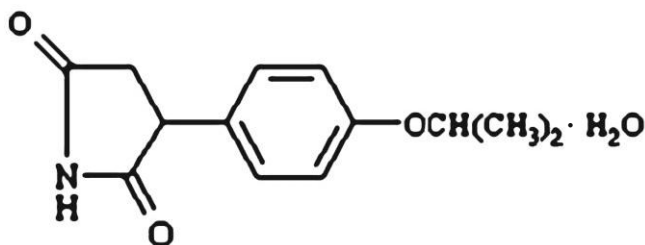
Эрлих в поиске эффективного лекарства от сифилиса синтезировал 605 веществ, не давших никакого результата. И лишь следующий мышьяксодержащий «препарат 606», полученный в 1909 г. и названный впоследствии сальварсаном, обладал нужными свойствами — он оказался летальным для микроорганиз-

мов, вызывающих сифилис и ряд других сходных заболеваний. Например, одной инъекции сальварсана было достаточно, чтобы вылечить человека от похожей на сифилис тропической кожной болезни — фрамбезии. Тем не менее, считают, что Эрлиху повезло: он вполне мог найти то, что искал и после проверки еще тысяч веществ!

Химическую структуру сальварсана установили позднее. Вначале ему приписывалось строение 3,3'-диамино-4,4'-дигидроксиарсенобензола, потом было доказано, что это полимер амингидроксибензилмышьяка. Сальварсан уже давно не используется, так как против сифилиса имеются значительно более эффективные и менее ядовитые средства, в том числе антибиотики. Однако именно с сальварсана, который использовали в течение нескольких десятилетий, началась современная эра химиотерапии. А Пауль Эрлих по праву считается ее основателем.

Метод скрининга не потерял своего значения и спустя десятилетия после работ Эрлиха. По статистике, новый фармацевтический препарат получается лишь в одном случае из 25 тысяч — если действовать методом проб и ошибок. Но есть и иной принцип, который приводит к цели намного быстрее. Это целенаправленный синтез, который включает и накопленные за много десятилетий знания, и собственный опыт, и интуицию исследователя. Опытный специалист, взглянув на структурную формулу вещества, с высокой достоверностью скажет, какого действия следует ожидать от этого соединения — сосудорасширяющего или, скажем, обезболивающего. Известно также, какие группы и радикалы усиливают эффект, какие — ослабляют. И тем не менее введение в практику каждого нового фармакологического препарата требует огромных усилий множества исследователей,

химиков, биологов, врачей, фармакологов. И на это уходят годы. Примером может служить синтезированный отечественными химиками в Институте тонкой органической химии противосудорожный препарат пуфемид — 3-(*пара*-изопропоксифенил)сукцинамид. Первые синтезы были проведены в 1965 г., а статья «Новый отечественный противоэпилептический препарат пуфемид» появилась в «Химико-фармацевтическом журнале» лишь в 1983 г. Потому-то лекарства зачастую так дороги...



Пуфемид

Сюрпризы грамицидина

Все знают, что в названии «витамин С» буква «С» читается как русская «ц» и только малограмотный человек может сказать «витамин эс». Видимо, по аналогии название некогда распространенного антибиотика грамицидина С также произносят «грамицидин це». Однако это неверно: буква С в этом названии должна произноситься как «эс». История появления этого лекарственного средства, а также других антибиотиков интересна и драматична.

Когда говорят «антибиотик», чаще всего вспоминают пенициллин. Его открытие в середине XX века знаменовало собой новую эпоху в борьбе с болезнетворными

микроорганизмами. Пенициллин и другие антибиотики спасли от неминуемой смерти миллионы людей. Однако мало кто знает, что история антибиотиков по сути намного древнее. Еще в Библии было описано применение грибов и плесени для обработки инфицированных ран. В начале 70-х гг. XIX века врач и публицист Вячеслав Авксентьевич Манасеин (1841–1901) и дерматолог Алексей Герасимович Полотебнов (1838–1908) установили антибактериальные и лечебные свойства зеленой плесени. В частности, Манасеин в 1871 г. опубликовал в «Военно-медицинском журнале» статью «Об отношении бактерий к зеленому кистевнику *Penicillum glaucum*». Российские медики применяли плесень для лечения гнойных ран и хронических язв. Но несовершенство химических методов не позволило в то время выделить из плесени действующее начало.

В 1928 г. шотландский бактериолог и биохимик Александр Флеминг (он приобрел известность еще в 1922 г. благодаря открытию фермента лизоцима), заметил, что оставленная им на несколько дней культура стафилококковых бактерий покрылась плесенью. Однако вместо того, чтобы просто выбросить испорченный препарат, Флеминг начал внимательно его разглядывать: он заметил, что вокруг каждого пятнышка плесени располагаются чистые области, где культура бактерий исчезла. Он понял, что в этих областях присутствует какое-то вещество, выделяемое плесневыми грибами, которое обладает сильным антибактериальным действием. Так Флеминг открыл пенициллин. Это название происходит от рода грибов *Penicillum* (их около 250 видов). Флеминг использовал активный раствор пенициллина для лечения ран. Но выделить действующее начало в чистом виде ему тогда не удалось: антибиотик быстро терял свои свойства при любых попытках его выделения и очистки.

Задача была решена лишь десятилетие спустя английским биохимиком Эрнстом Борисом Чейном, немцем по происхождению, эмигрировавшем из Германии в 1933 г. Он применил необычную для того времени методику сублимационной сушки: водный раствор препарата был заморожен до -40°C , и при этой температуре из него был в вакууме испарен лед. Полученные таким способом кристаллы пенициллина оказались стойкими и сохраняли свое действие в течение длительного времени. Исследовал терапевтические свойства очищенного пенициллина и впервые применил его с лечебной целью английский патолог австралийского происхождения Х.У. Флори. К 1940 г. была создана реальная возможность для массового использования пенициллина в качестве лекарства. Оказалось, что он губителен не только для стафилококков, но также для пневмококков, менингококков и многих других микробов. В США, которые в декабре 1941 г. вступили в войну с Японией, в исключительно короткие сроки были построены огромные предприятия по производству пенициллина для нужд армии. К 1945 г. была разработана технология, которая позволяла получать полтонны продукта в месяц. Несмотря на все усилия немецкой и японской разведок, им так и не удалось узнать секрет получения нового средства.

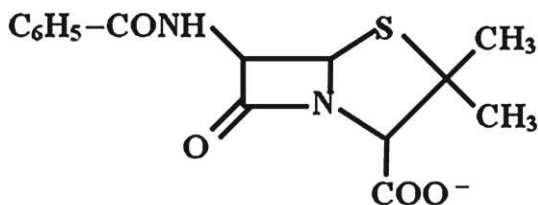
Справедливости ради следует сказать, что первым антибиотиком, выделенным в чистом виде, был не пенициллин, а тиротрицин, полученный в 1939 г. американским ученым Р. Дюбо из культуры почвенной споры аэробной палочки *Bacillus brevis*. Однако он оказался токсичным и не нашел практического применения.

Ученые, открывшие и выделившие пенициллин в чистом виде, приобрели всемирную известность:

Флеминг и Флори были возведены в пэры Британии, стали членами научных обществ и академий разных стран, Флори был также награжден золотой медалью имени М.В. Ломоносова АН СССР. Флеминг же был выбран почетным вождем племени кайова в Северной Америке. В 1945 г. Флеминг, Чейн и Флори получили Нобелевскую премию по физиологии и медицине «за открытие пенициллина и его терапевтического эффекта при лечении разных инфекционных заболеваний» (официальная формулировка протокольного решения шведского Каролинского медико-хирургического института, который присуждает премии в этой области).

В нашей стране исследования пенициллина микробиологом Зинаидой Виссарионовной Ермольевой (в будущем — академика Академии медицинских наук) увенчались в 1942 г. выделением пенициллина из культуры *Penicillium crustorum*. После войны по разработанному Ермольевой методу было организовано производство пенициллина на заводах в разных городах страны. Ее заслуги были в 1943 г. отмечены Государственной премией. Ермольева первой получила также отечественный стрептомицин (в 1947 г.), интерферон, ряд других препаратов.

Детальное изучение пенициллина показало, что это не одно вещество, а группа близких по химическому строению соединений. Наиболее ценным оказался природный бензилпенициллин, который в течение многих лет широко применялся в медицинской практике. В 1958 г. химики научились «снимать» с него бензильную группу $C_6H_5CH_2$ и присоединять взамен ее другие органические группы. Некоторые из этих полусинтетических веществ, не имеющих аналогов среди природных соединений, обладали более высокой антимикробной активностью.



Бензидпенициллин

Успешное применение пенициллина и его производных способствовало поиску других антибиотиков в царстве грибов. Было, например, известно, что в одном грамме почвы содержатся миллионы бактерий, плесеней и других микроорганизмов. Знали также, что туберкулезные палочки, попадая в почву, быстро погибают. Еще в 1932 г. отечественный микробиолог Н.А. Красильников обнаружил у некоторых обитающих в почве лучистых грибов — актиномицетов способность, подобно пенициллину, уничтожать микробов. Он впервые выделил актиномицеты в отдельный класс и в 1939 г. описал антибиотик актиномицетного происхождения.

В годы войны в работу включился американский микробиолог З.А. Ваксман, который совершил в медицине открытие не меньшего значения, чем Флеминг. Однако если Флемингу помог случай, открытие Ваксмана было совершенно закономерным. Зельман Абрахам Ваксман, преподаватель Национального сельскохозяйственного колледжа, родился в небольшом поселке на Украине и первоначальное образование получил в России. В 1910 г. он эмигрировал в США и с 1914 г. занимался изучением почвенных микроорганизмов, в частности, актиномицетов. С 1938 г. начал систематические испытания различных актиномицетов на способность образовывать антимикробные вещества. Уже в 1940 г. Ваксман выделил антибиотик

актиномицин, но он оказался слишком токсичным для человека.

Ваксман продолжил поиск микроорганизмов, образующих антибиотики (он ввел в употребление и сам термин «антибиотик» от греческого слова *bios* — жизнь и приставки *anti*, означающей противодействие). В 1943 г. он выделил из актиномицетов вида *Streptomyces griseus* новый антибиотик стрептомицин, который обладал широким спектром антимикробного действия. Он оказался весьма эффективным в отношении микобактерий туберкулеза, а также большинства грамотрицательных и некоторых грамположительных микроорганизмов. (Заметим, кстати, что термины «грамотрицательный» и «грамположительный» с единицей массы никак не связаны: они названы так по фамилии датского врача Ганса Христиана Грама, который в 1884 г. изобрел способ различать два вида микроорганизмов по способности только одного вида после специальной обработки окрашиваться красителем.) Стрептомицином лечили бруцеллез, чуму, другие тяжелые болезни, против которых до этого не существовало специфических средств терапии.

Особенно впечатляющим было действие стрептомицина на больных туберкулезным менингитом, который ранее в 100% случаев заканчивался смертью больного в течение 20 дней. В нашей стране в 1946 г. с помощью стрептомицина впервые была вылечена от этой страшной болезни 9-летняя девочка, причем антибиотик был доставлен самолетом из США. Выздоровливающую девочку в московской клинике посетил и Ваксман. И в этом нет ничего удивительного. Еще в период войны между союзниками СССР, США и Великобританией были налажены многосторонние связи по сотрудничеству в медицине. Так, в 1943 г. СССР посетил один из творцов пенициллина Флори с наме-

рением помочь в выпуске антибиотика. Флори был сторонником безвозмездного обмена между союзниками достижениями в области медицины, хотя в правительственных кругах стран-союзниц далеко не все разделяли эту точку зрения.

В 1952 г. Зельман Ваксман был удостоен Нобелевской премии «за открытие стрептомицина — первого антибиотика, эффективно действующего против туберкулеза». Однако в начале 50-х гг. Ваксмана ждал тяжелый удар: его бывший студент и соавтор научных публикаций о стрептомицине Альберт Шац подал на него в суд с требованием «поделиться»; более того, Шац, вероятно, инициировал письмо, направленное в Нобелевский комитет вице-президентом Национального сельскохозяйственного колледжа Э.С. Рейнталером, в котором содержалась неслыханная просьба — пересмотреть решение о награждении. В ответном письме президент Нобелевского комитета Х. Бергstrand указал, что многочисленные американские ученые, которым было предложено представить кандидатуры на Нобелевскую премию, назвали Ваксмана, и никто из них не назвал Шаца. Любопытно, что Бергstrand написал также о том, что в английском переводе шведского текста с положением о Нобелевских премиях допущена ошибка: если в работе, которая награждается премией, участвовало несколько лиц, то премия не «должна быть», а «может быть» присуждена им совместно...

Широкие исследования почвенных грибов с целью получения антибиотиков были начаты в годы войны и в Москве — в Институте малярии, в лаборатории, которой руководил биолог профессор Георгий Францевич Гаузе. Для лечения раненых необходимо было как можно скорее получить чудодейственный препарат. Жена Гаузе биохимик Мария Георгиевна Бражни-

кова очень ярко описала атмосферу поисков, в которых сама участвовала как сотрудник лаборатории: «Все столы лаборатории были заставлены стеклянными плоскими тарелочками, так называемыми чашками Петри. На других столах были расставлены штативы с пробирками, наполненными землей. Пробы собирали повсюду — во дворах, огородах, на свалках, в лесах и полях Подмоскovie. Карманы сотрудников были полны маленькими сверточками с землей. Землю приносили в лабораторию, пересыпали в пробирки и в каждую пробирку наливали немного воды, чтобы получилась земляная каша. В чашки Петри наливали питательную среду, содержащую мясной бульон и сахар. Каплю взвеси, содержащую тысячи опасных микробов (отдельно приготовленных стафилококков), помещали на поверхность застывшей питательной среды, а затем на ту же поверхность наносили каплю земляной каши из пробирки. Засеянные таким образом чашки выдерживали в термостате при определенной температуре. За это время на поверхности студня выростали десятки различно окрашенных точек — желтые колонии стафилококков вперемешку с желтыми, красными, синими, белыми, прозрачными, круглыми, зубчатыми, бахромчатыми колониями почвенных микробов. Вокруг некоторых колоний почвенных микробов можно было ясно различить «зону пустыни». Эти почвенные микробы ограждали себя, выпуская в окружающую среду какое-то вещество, которое подавляло все живое».

В 1942 г. из культуры бактерий, обитающих на огородных почвах Подмоскovie, был, наконец, выделен в кристаллическом виде первый оригинальный отечественный антибиотик, который называли грамицидином С. Это название отражает действие антибиотика преимущественно на грамположительные бактерии,

а *caedo* на латыни — убивать (этот же корень в словах пестицид, бактерицид, стрептоцид, геноцид и др.). Буква же «С» в названии антибиотика означала «советский», чтобы отличить его от «просто» грамицидина, открытого ранее в США. А почвенные бактерии, синтезирующие антибиотик, получили название *Bacillus brevis* var. *G.-B.*; последние буквы — признание заслуг Гаузе и Бражниковой.

Анализы, проведенные отечественными биохимиками А.Н. Белозерским (будущим академиком, вице-президентом Академии наук) и Т.С. Пасхиной, показали, что грамицидин С — белок. Для установления его строения требовалось очень серьезное химическое исследование. С этой целью в рамках тогдашнего сотрудничества союзников Минздрав СССР в 1944 г. передал образец нового антибиотика в дружественную Великобританию, в расположенный в Лондоне Листеровский медицинский институт. Там им занялся известный биохимик Ричард Синг.

Первые же опыты привели к неожиданному результату. Любой белок — это соединенные последовательно с помощью пептидных связей NH—CO молекулы аминокислот. Поэтому с одного конца цепочки в белке должна быть аминогруппа NH₂, а с другого — кислотная группа COOH. Так вот, аминогруппы в грамицидине С были, а вот кислотных групп не было! Единственное объяснение этого странного факта заключалось в том, что молекула грамицидина С не линейная, а циклическая, так что концевые группы NH₂ и COOH соединяются друг с другом, замыкая кольцо. Присутствие же аминогрупп объяснить было просто, так как некоторые из аминокислот (аспарагин, глутамин, лизин и др.) имеют в молекуле по две аминогруппы.

Когда раствор грамицидина С нагрели в присутствии соляной кислоты, он распался на отдельные ами-

нокислоты. Здесь ученых ждал второй сюрприз: грамицидин С оказался очень простым белком, так как содержал всего пять различных аминокислот (для сравнения — яичный альбумин, основной компонент яичного белка, содержит 20 разных аминокислот, а его молекулярная масса в десятки раз больше, чем у грамицидина). Среди аминокислот, найденных в грамицидине, была очень редко встречающаяся в природных белках аминокислота орнитин — 2,5-аминопентановая кислота $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. В орнитине две аминогруппы, одна из которых в белковой молекуле остается свободной. Орнитин — некодируемая аминокислота, для которой природа не предусмотрела своего «шифра» в генетическом коде. Она образуется (одновременно с мочевиной) в результате гидролиза кодируемой аминокислоты — аргинина, входящей в состав белка: $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{—NH}(\text{CH}_2)_3\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Присутствие в природной белковой молекуле орнитина было третьим сюрпризом, который грамицидин преподнес ученым. Остальные четыре аминокислоты (пролин, валин, лейцин и фенилаланин) были самыми обычными составными частями природных белков.

Р. Синг нашел, что всех аминокислот в грамицидине С содержится поровну. Не представляло труда подсчитать минимальное значение молекулярной массы грамицидина С: она равна 117 (валин) + 131 (лейцин) + 165 (фенилаланин) + 132 (орнитин) + 115 (пролин) — 90 (5 молекул H_2O) = 660 — 90 = 570. (При образовании белковой молекулы из отдельных аминокислот происходит отщепление молекул воды; образование кольцевой цепочки из пяти молекул аминокислот сопровождается отщеплением пяти молекул воды.)

Последний сюрприз ждал ученых, когда они независимыми физическими методами определили, что

молекулярная масса грамицидина С примерно вдвое больше рассчитанной по простейшей химической формуле. Объяснение оказалось простым — каждая аминокислота входит в молекулу грамицидина дважды, т. е. кольцевая молекула содержит не 5, а 10 остатков аминокислот.

Теперь надо было установить точное строение циклической молекулы, то есть в каком порядке аминокислоты соединены друг с другом. Эту трудоемкое исследование Синг провел в 1947 г. с группой коллег из английского города Лидса. Оказалось, что если грамицидин С не греть сильно с соляной кислотой (когда она распадается на отдельные аминокислоты), а проводить реакцию при температуре тела человека (37 °С), то она идет медленно, в течение многих недель, и при этом молекула постепенно расщепляется на отдельные фрагменты из двух или трех связанных друг с другом аминокислот. Эти фрагменты были разделены с помощью хроматографии на бумаге. Вот какие «кусочки» обнаружили в растворе: Вал-Орн, Орн-Лей, Фен-Про, Лей-Фен, Вал-Орн-Лей, Фен-Про-Вал, Про-Вал-Орн (этими буквами сокращенно обозначают аминокислоты). Дальнейшая работа очень похожа на игру в домино: «кусочки» нужно правильно состыковать друг с другом, при этом должно получиться замкнутое кольцо. Легко проверить, что сделать это можно одним-единственным способом; например, фенилаланин должен быть с одной стороны связан с лейцином, с другой — с пролином. В результате было окончательно выяснено строение этого необычного антибиотика:

Вал-Орн-Лей-Фен-Про-Вал-Орн-Лей-Фен-Про

Любопытно, что в анализах кристаллической структуры грамицидина С участвовала будущий британский

премьер-министр Маргарет Тэтчер, незадолго до того защитившая диссертацию по химии.

Грамицидин С имел существенные преимущества перед американским «тезкой»: у него был более простой аминокислотный состав, более широкий спектр антибактериального действия и более высокая стойкость к внешним воздействиям. Еще во время войны обнаружили, что грамицидин С подавляет рост гнeрoдных микробов, убивая стрептококков, стафилококков, пневмококков, возбудителей анаэробной инфекции; его начали применять для лечения гнойных ран, ожогов, язв, фурункулов, воспалительных заболеваний уха и горла, а также при лечении пролежней, язв, остеомиелита, флегмон, карбункулов, фурункулов и т.п. Под торговым названием Граммидин грамицидин С и сейчас применяется в медицинской практике.

В 1970-е гг. из образцов некоторых почв были выделены новые виды актиномицетов, которые вырабатывали полиены — вещества, в которых чередуются несколько простых и двойных связей углерод-углерод (полиены придают цвет, в частности, каротину). Некоторые полиены также обладают сильной бактерицидной активностью.

Поскольку микроорганизмы вырабатывают устойчивость к антибиотикам, приходится постоянно изыскивать все новые и новые, а также модифицировать их или полностью синтезировать (так называемые полусинтетические и синтетические антибиотики). В настоящее время описано более 6 тысяч только природных антибиотиков, однако широко применяется только сотая их часть. Кроме них, описано еще 100 тысяч (!) полусинтетических антибиотиков, однако лишь немногие из них обладают всем комплексом нужных свойств. При определении их эффективности учитывают не только антимикробную активность, но и ско-

рость выработки устойчивости к ним микроорганизмов и ряд других факторов.

Большинство антибиотиков получают микробиологическим синтезом с использованием специально разработанных питательных сред. «Химиками» в них работают актиномицеты, плесневые грибы и бактерии. Природные антибиотики, в том числе бензилпенициллин, цефалоспорин, рифамицин, используют в основном для получения полусинтетических производных. Чисто синтетических антибиотиков немного. К ним принадлежит широко известный левомицетин. По своему строению антибиотики принадлежат к самым разным классам химических соединений: среди них можно найти аминсахара, антрахиноны, гликозиды, лактоны, феназины, пиперазины, хиноны, пиридины, терпеноиды... Так что не следует удивляться, что антибиотиков известно так много. В будущем для создания новых антибиотиков с заранее заданными свойствами будут использоваться в основном методы генной инженерии.

Когда молекула «смотрится в зеркало»

Так называлась статья, опубликованная в одном из американских химических журналов. На обложке журнала в качестве иллюстрации к этой статье был помещен необычный рисунок. В зеркало смотрится добродушно виляющий хвостом пес, на боку которого изображена химическая формула одного из лекарственных средств — пенициллина. Отражение же этого пса в зеркале было нарисовано в виде страшного зверя с оскаленной клыкастой пастью и вставшей дыбом шерстью. На его боку тоже была нарисована

формула вещества, которая была просто зеркальным отображением первой. И действие «правого» и «левого» пенициллина на человека отличалось так же, как и эти два рисунка.

Почему же фактически одно и то же вещество имеет такие разные качества? Объясняется это особым свойством некоторых веществ, которое тесно связано с их оптической активностью.

Поляризация света и оптическая активность

В начале XIX века английский физик, астроном и врач Томас Юнг показал, что свет можно рассматривать как волну. Французский физик Огюстен Френель выяснил, что световые волны — поперечные: колебания в них происходят перпендикулярно направлению движения (как у волн на поверхности воды: волна бежит вперед, а пробка на воде колеблется вверх-вниз). В обычном свете колебания напряженности электрического и магнитного поля происходят хаотично, во всех направлениях. Но, пройдя через некоторые кристаллы, например кальцита (исландского шпата), свет приобретает особые свойства: волны в нем колеблются только в одной плоскости. Образно говоря, луч такого света подобен шерстяной нитке, которую продернули через узкую щель между двумя острыми лезвиями бритвы. Чтобы объяснить такое свойство, французский физик Этьен Луи Малюс предположил, что свет состоит из частиц с двумя полюсами — «северным» и «южным», и в свете, прошедшем через кристалл, все полюсы повернуты в одну сторону. Поэтому он назвал такой свет поляризованным. Теория Малюса не подтвердилась, однако название осталось. Глаз человека не может отличить обычный

свет от поляризованного, однако это легко сделать с помощью простейших оптических приборов — поляриметров; ими пользуются, например, фотографы: поляризационные фильтры помогают избавиться от бликов на фотографии, которые возникают при отражении света от поверхности воды.

Выяснилось, что при прохождении поляризованного света через некоторые вещества плоскость поляризации поворачивается. Впервые это явление обнаружил в 1811 г. французский физик Франсуа Доминик Араго у кристаллов кварца. Природные кристаллы кварца имеют неправильное, асимметричное строение, причем они бывают двух типов, которые отличаются по своей форме, как предмет от своего зеркального изображения. Эти кристаллы вращают плоскость поляризации света в противоположных направлениях; их назвали право- и левовращающими. Направление вращения легко определить с помощью простого прибора — поляриметра.

В 1815 г. другой французский физик Жан Батист Био и немецкий физик Томас Зеебек установили, что некоторые органические вещества (например, сахар или скипидар) также обладают этим свойством, причем не только в кристаллическом, но и в жидком, растворенном и даже газообразном состоянии. Так было доказано, что оптическая активность может быть связана не только с асимметрией кристаллов, но и с каким-то неизвестным свойством самих молекул. Оказалось, что, как и в случае кристаллов, некоторые химические соединения могли существовать в виде как право-, так и левовращающих разновидностей, причем самый тщательный химический анализ не мог обнаружить между ними никаких различий! Такие разновидности назвали оптическими изомерами. Существует и третий тип изомеров — оптически неактивные. Это

обнаружил в 1830 г. шведский химик Йенс Якоб Берцелиус: виноградная кислота оптически неактивна, а винная кислота точно такого же состава обладает в растворе правым вращением. Позднее была открыта и не встречающаяся в природе «левая» винная кислота — антипод правовращающей.

Открытие Пастера

Оптическую активность кристаллов физики связывали с их асимметричностью; полностью симметричные кристаллы, например кубические кристаллы поваренной соли, оптически неактивны. Причина же оптической активности молекул долгое время оставалась совершенно загадочной. Первое открытие, проливавшее свет на это явление, сделал в 1848 г. никому тогда не известный Луи Пастер. Еще в студенческие годы Пастер заинтересовался химией и кристаллографией, работая под руководством физика Ж.Б. Био и видного французского химика Жана Батиста Дюма. После окончания Высшей нормальной школы в Париже молодой (ему было всего 26 лет) Пастер работал лаборантом у Антуана Балара. Балар был уже известным химиком, который за 22 года до этого прославился открытием нового элемента — брома. Своему ассистенту он дал тему по кристаллографии, не предполагая, что это приведет к выдающемуся открытию.

В ходе исследования Пастер получил кислую натриевую соль оптически неактивной виноградной кислоты, $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COONa}$, насытил раствор аммиаком и медленным выпариванием воды получил красивые призматические кристаллы натриево-аммониевой соли $\text{NH}_4\text{OOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COONa}$. Кристаллы эти оказались асимметричными, одни из них были как бы зеркальным отражением других:

у половины кристаллов одна характерная грань находилась справа, а у других — слева. Вооружившись увеличительным стеклом и пинцетом, Пастер разделил кристаллы на две кучки. Их растворы, как и следовало ожидать, обладали противоположным оптическим вращением. Пастер на этом не остановился. Из каждого раствора он выделил исходную кислоту, которая, как мы помним, была неактивной. Каково же было его удивление, когда оказалось, что один раствор — это известная правовращающая винная кислота, а другой — такая же кислота, но вращающая влево! То есть из оптически неактивной виноградной кислоты Пастер получил две оптически активные кислоты, причем все три кислоты имели одинаковый состав.

Воспоминания очевидцев свидетельствуют о невероятном нервном возбуждении молодого ученого, охватившем его в эту минуту; поняв, что он только что наблюдал, Пастер выбежал из лаборатории и, встретив лаборанта физического кабинета, бросился к нему и, обняв, воскликнул: «Я только что сделал великое открытие!» А заключалось оно в том, что давно известная неактивная виноградная кислота — это просто смесь равных количеств также известной «правой» винной кислоты и ранее не известной «левой». Именно поэтому смесь не обладает оптической активностью. Для такой смеси двух изомерных соединений, вращающих плоскость поляризации света в разные стороны, стали применять название рацемат (от латинского *racemus* — виноград; *acidum racemicum* — виноградная кислота), а два антипода получили название энантиомеров (от греч. *enantios* — противоположный). Пастер ввел для них обозначения L- и D-изомеров (от латинских слов *laevus* — левый и *dexter* — правый). В 1956 г. были введены обозначения S (от лат. *sinister* — левый) и R (лат. *rectus* — правый). Однако по традиции широко

используются и старые обозначения (например, для сахаров и аминокислот). Следует отметить, что эти буквы указывают лишь на строение молекулы («правое» или «левое» расположение определенных химических групп) и не обязательно совпадают с направлением оптического вращения; последнее обозначают знаками плюс и минус, например, D(-)-фруктоза, D(+)-глюкоза.

Помимо «пинцетного», Пастер открыл еще два метода разделения рацемата на два антипода. Биохимический метод основан на избирательной способности некоторых микроорганизмов усваивать только один из изомеров. Например, грибковая плесень *Penicillium glaucum*, растущая на разбавленных растворах виноградной кислоты или ее солей, «поедает» только правый изомер, оставляя левый без изменения.

Третий способ разделения рацематов был чисто химический. Но для него требовалось заранее иметь оптически активное вещество, которое при взаимодействии с рацемической смесью «выбирало» бы из нее только один энантиомер. Например, оптически активное основание при взаимодействии с виноградной кислотой давало оптически активную соль, из которой можно было выделить один из энантиомеров винной кислоты.

Работа Пастера, доказывающая возможность «расщепления» оптически неактивного соединения на антиподы — энантиомеры, первоначально вызвала у многих химиков недоверие. Даже сам Био не поверил своему ассистенту, пока собственноручно не повторил его опыта и не убедился в правоте Пастера. Эта и последующие работы Пастера приковали к себе пристальное внимание химиков. Вскоре Жозеф Ле Бель с помощью третьего пастеровского метода расщепил несколько спиртов на оптически активные антиподы. Иоганн Вислиценус установил, что существу-

ют две молочные кислоты: оптически неактивная, образующаяся в скисшем молоке (ее назвали молочной кислотой брожения), и правовращающая, которая появляется в работающей мышце (она получила название мясо-молочной кислоты).

Подобных примеров становилось все больше, и требовалась теория, объясняющая, чем же отличаются друг от друга молекулы антиподов. Такую теорию создал молодой голландский ученый Якоб Вант-Гофф. Согласно этой теории молекулы, как и кристаллы, могут быть «правыми» и «левыми», являясь зеркальным отражением друг друга. Простейший пример был такой. Атом углерода в органических соединениях четырехвалентен, четыре химические связи направлены от него под равными углами к вершинам тетраэдра. Если все атомы или группы атомов, находящиеся в вершинах тетраэдра и связанные с центральным атомом углерода, будут разными, то возможны две разные структуры, которые не совмещаются друг с другом вращением в пространстве. Если же хотя бы два атома из четырех будут одинаковыми, молекулы будут полностью идентичными (это легко проверить с помощью модели из четырех спичек и цветного пластилина). Подобные структуры, которые отличаются друг от друга как правая рука от левой, получили название хиральных (от греч. *heir* — рука).

Если в веществе поровну «правых» и «левых» молекул, оно будет оптически неактивным. Это и есть рацемат. Именно такие вещества получаются в колбе в результате обычного химического синтеза. И только в живых организмах, при участии несимметричных агентов (например, ферментов) образуются несимметричные соединения. Конечно, тут же возник вопрос о том, как же появились на Земле первые оптически активные химические соединения, например, та же

природная правовращающая винная кислота, или «асимметричные» микроорганизмы, питающиеся только одним из энантиомеров. Ведь в отсутствие человека некому было осуществлять направленный синтез оптически активных веществ, некому было разделять кристаллы на правые и левые! Однако подобные вопросы оказались настолько сложными, что ответа на них нет и поныне. Например, никто не знает, почему почти все природные аминокислоты, из которых построены белки, относятся к L-ряду (*S*-конфигурация), а их антиподы только изредка встречаются у некоторых антибиотиков.

Теория Вант-Гоффа далеко не сразу завоевала признание. Об этом может свидетельствовать отзыв на его статью выдающегося немецкого химика-экспериментатора Адольфа Кольбе, именем которого названы несколько органических реакций. В язвительной до неприличия статье, опубликованной в мае 1877 г., он писал:

«Побежденная пятьдесят лет тому назад, натурфилософия снова выпущена псевдоестествоиспытателями из чулана, предназначенного для хранения отбросов человеческого ума. Нарядив эту кокетку в модные одежды и покрыв лицо ее белилами и румянами, они хотят провести ее в порядочное общество, в котором для нее нет места. Кому эти опасения покажутся преувеличенными, пусть прочтет недавно вышедшие фантастические сочинения Вант-Гоффа о расположении атомов в пространстве... Некому доктору Вант-Гоффу, занимающему должность в Утрехтском ветеринарном училище, очевидно, не по вкусу точные химические исследования. Он счел более приятным сесть на Пегаса (вероятно, взятого напрокат из ветеринарного училища) и поведать в своей «Химии в пространстве» о том, как представляются ему, взобравшемуся

благодаря смелому полету на химический Парнас, атомы, расположенные во Вселенной».

К счастью, Кольбе оказался в явном меньшинстве, и теория Вант-Гоффа, заложившая основы современной стереохимии, завоевала общее признание, а ее создатель в 1901 г. стал первым лауреатом Нобелевской премии по химии.

Жиральные лекарства

Химики часто относятся к энантиомерам, как к одному соединению, поскольку их химические свойства идентичны. Однако их биологическая активность может быть совершенно различной. Это стало очевидным после трагической истории с талидомидом — лекарственным средством, которое широко назначалось в 60-е годы XX века беременным женщинам как эффективное снотворное и успокаивающее. Однако со временем проявилось его ужасное побочное тератогенное действие (это слово происходит от греч. *teratos* — чудовище и *genes* — рождающийся): на свет стало появляться все больше младенцев с врожденными уродствами, в том числе без рук и ног. Лишь в конце 80-х годов выяснилось, что причиной несчастий был только один из энантиомеров талидомида — его правовращающая форма. К сожалению, такое различие в действии лекарственных форм раньше не было известно, и продававшийся талидомид был неразделенной рацемической смесью обоих антиподов.

В настоящее время многие лекарственные средства выпускаются в виде оптически чистых соединений. Их получают тремя методами: разделением рацемических смесей, модификацией природных оптически активных соединений (углеводов, аминокислот, терпенов, молочной и винной кислот и др.) и прямым син-

тезом. Последний также требует хиральных исходных веществ, поскольку любые другие традиционные методы синтеза дают оба энантиомера в равных пропорциях — рацемат. Разделять рацематы или прямо синтезировать только один оптически активный энантиомер сложно, и это одна из причин очень высокой стоимости некоторых лекарств. Неудивительно, что из многих сотен синтетических хиральных лекарственных препаратов, выпускаемых во всем мире, примерно лишь десятая часть является оптически чистыми. В то же время из сотен препаратов, полученных из природного сырья, таковых почти 99%.

Необходимость в оптически чистых энантиомерах объясняется тем, что только один из них обладает требуемым терапевтическим эффектом, тогда как второй антипод может вызвать нежелательные побочные эффекты или даже быть токсичным. Бывает и так, что каждый энантиомер обладает своим специфическим действием. Так, *S*(-)-тироксин («левотроид») — это природный гормон щитовидной железы Т4. А правовращающий *R*(+)-тироксин («декстроид») понижает содержание холестерина в крови. Некоторые производители придумывают для подобных случаев торговые названия-палиндромы («перевертыши»), например, Darvon и Novrad.

Разное биологическое действие «правых» и «левых» изомеров проявляется не только среди лекарственных средств, но также во всех случаях, когда хиральное соединение взаимодействует с живыми организмами. Яркий пример — аминокислота лейцин: ее правовращающий изомер сладкий, а левовращающий — горький. Другой пример. Карвон — вещество с очень сильным ароматом (человеческий нос способен почувствовать его при содержании в воздухе всего 17 миллионных долей миллиграмма в литре).

Карвон выделяют из тмина, в масле которого его содержится около 60%. Однако точно такое же соединение с тем же строением молекул находится в масле кудрявой мяты — там его содержание достигает 70%. Каждый согласится с тем, что запах мяты и тмина вовсе не одинаковы. Оказалось, что на самом деле карвонов два — «правый» и «левый».

Чем же объясняется различное биологическое действие энантиомеров? Человек, как большинство живых организмов, — существо хиральное. Асимметрично и его тело, и молекулы биологически активных веществ, из которых оно состоит. Например, различие в запахе двух антиподов показывает, что клетки-рецепторы в носу, ответственные за восприятие запаха, также содержат хиральные молекулы. Молекулы хиральных лекарств, взаимодействуя с определенными хиральными центрами организма, например, ферментами, могут действовать по-разному в зависимости от того, каким именно энантиомером является лекарство. «Правильное» лекарство подходит к своему рецептору, как ключ к замку и запускает желаемую биохимическую реакцию. Действие же «неправильного» антипода можно уподобить попытке открыть замок зеркальным аналогом правильного ключа или позвать правой рукой левую руку своего гостя. Если лекарство — рацемат, то один из энантиомеров может в лучшем случае оказаться неактивным, в худшем — вызвать совершенно нежелательный эффект. Вот несколько примеров.

Наиболее тщательно действие энантиомеров было изучено на примере антикоагулянта варфарина (антикоагулянты препятствуют свертыванию крови). Варфарин очень близок по строению к другому лекарственному средству — фепромарону, отличаясь от него на одну группу CH_2 . Действие обоих веществ

основано на блокировании витамина К. Было показано, что $S(-)$ -изомер варфарина почти в 5 раз активнее, чем его $R(+)$ -антипод, и во столько же раз быстрее выводится из организма. Но самым интересным оказалось взаимодействие варфарина с другими хиральными лекарствами. Так, противовоспалительное средство бутадион блокирует метаболизм S -варфарина, но ускоряет метаболизм его R -формы, способствуя выводу вещества из организма.

Применяющийся для наркоза кетамин может у 50% пациентов вызвать побочные эффекты в виде возбуждения, бреда и т.п., причем это присуще в основном только $R(-)$ -изомеру, а также рацемату.

Подобные примеры можно продолжить. Разрабатываются новые способы получения оптически чистых изомеров. Так, известная химическая фирма *Merck* разработала способ производства препарата метилдофа, понижающего артериальное давление. В раствор, содержащий оба изомера, вводят затравку — небольшой кристаллик нужного энантиомера, и он вызывает кристаллизацию только идентичного ему изомера. Но, оказывается, экономически не всегда имеет смысл синтезировать чистые изомеры. Например, для широко применяющегося анальгетика ибупрофена под действием ферментов в организме возможна изомеризация терапевтически неактивной $R(-)$ -формы в активный $S(+)$ -изомер, поэтому в данном случае можно использовать значительно более дешевый рацемат.

Вернемся теперь к формуле, изображенной на собаке и волке. Пеницилламин (3,3-диметилцистеин $\text{HS}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$) — довольно простое производное аминокислоты цистеина $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$. Это вещество применяют при острых и хронических отравлениях медью, ртутью, свинцом, другими

тяжелыми металлами, так как оно обладает способностью давать прочные комплексы с ионами этих металлов; образующиеся комплексы удаляются почками. Применяют пеницилламин также при различных формах ревматоидного артрита, в ряде других случаев. При этом применяют только *S*-форму препарата, так как *R*-изомер токсичен и может привести к слепоте.

«Сжигание жира» с химической точки зрения

Легко ли «сбросить» лишние килограммы? Этот вопрос волнует многих людей, даже молодых. Можно ли доверять рекламе, которая обещает быстро и намного похудеть? Лишний вес — проблема не только эмоциональная. Если подняться на 5-й этаж без лифта или успеть добежать до стоящего на остановке автобуса для человека проблема — это уже серьезно. Причем с возрастом отрицательные последствия лишнего веса только нарастают, так что беречь свою фигуру надо с молодости.

А теперь конкретно: можно ли быстро похудеть? Например, со скоростью 5 кг в месяц? Оказывается, можно. И даже еще быстрее. В американском издании Книги рекордов Гиннеса приведен такой факт. Цирковая актриса-толстушка Селеста Гейер (настоящее ее имя Долли Димплс), весившая 553 фунта и названная за свой вес «фэт-леди», смогла за 14 месяцев похудеть до 152 фунтов, т. е. почти на 182 кг! Это означает, что она худела со средней скоростью 13 кг в месяц, или 426 г в сутки, или 18 г/час! Как же ей это удалось?

Чтобы ответить на этот вопрос, поговорим сначала об энергетическом балансе организма, то есть приходе и расходе энергии. Каждый человек должен хотя бы приблизительно представлять, сколько энергии

поступает в его организм с пищей (а других источников энергии у него нет) и сколько расходуется в течение суток. С первым вопросом, пожалуй, проще: подробные данные о составе и калорийности пищевых продуктов можно найти в справочниках, книгах по домоводству и кулинарии, научно-популярных журналах. На этикетках продуктов питания сейчас печатают сведения не только об их составе, но и о калорийности. И хотя в науке принята единица энергии джоуль, энергетическую ценность пищевых продуктов (как правило, в расчете на 100 г) по традиции приводят в калориях (точнее, в тысячах калорий — килокалориях, т.к. калория — слишком мелкая единица). Например, 100 г сливочного мороженого — это примерно 180 ккал, а 100 г молочного шоколада — 550 ккал. Возможно, использование старых единиц связано и с термином «калорийность» продукта, поскольку слова «джоулиность» пока не придумали. Пересчитать одни единицы в другие довольно просто даже в уме, если использовать приближенное равенство $1 \text{ ккал} = 4 \text{ кДж}$ (точнее, 4,18).

Конечно, продукты питания снабжают человека не только энергией, но и «строительным материалом», так как ткани организма постоянно обновляются. Кроме того, для жизнедеятельности организма необходимы минеральные соли (их часто неправильно называют «минералами»), клетчатка, витамины. Основные компоненты питательных веществ — жиры, белки и углеводы. Максимальное количество энергии дают жиры, минимальное — белки. Однако белки в основном расходуются не на получение энергии, а на создание новых тканей взамен «отработавших». Углеводы же дают энергию быстрее всего. Недаром хорошее подспорье для спортсмена при длительных нагрузках — раствор глюкозы.

Энергетическую ценность пищевых продуктов можно определить в лаборатории путем сжигания известного количества продукта в чистом кислороде; реакцию проводят в специальном приборе — калориметре, в котором энергия сгорания расходуется на нагрев определенного объема воды. Точное измерение повышения температуры воды дает возможность рассчитать теплоту сгорания (т. е. энергетическую ценность) данного продукта.

Остановимся теперь подробнее на расходе энергии. Он, конечно, сильно зависит от пола, веса, а главное — образа жизни. Например, мужчины, занятые на тяжелой физической работе (шахтеры, лесорубы, бетонщики и т. п.), тратят в день около 4500 ккал энергии и должны поэтому хорошо и калорийно питаться, чтобы возместить энергопотери. А, например, работа женщины, не связанная с большими физическими нагрузками (секретарь, бухгалтер и т. п.), требует поступления в организм лишь около 2100 ккал в сутки. Но даже во сне человек расходует энергию на поддержание постоянной температуры своего тела (попросту — на обогрев), на механическую работу различных органов и на синтез новых химических соединений. Это так называемый основной обмен, который составляет для взрослого человека среднего возраста около 1500 ккал в сутки; в единицах мощности это соответствует примерно 70 Вт ($1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж/с}$). Конечно, это значение сильно зависит от пола, возраста и особенностей организма. При этом на скелетные мышцы приходится около четверти всех энергозатрат организма, столько же — на печень, на сердце — 9% и т. д. При умственном труде и малоподвижном образе жизни суточные энергозатраты обычно не превышают 2000–2500 ккал. И если вес человека со временем не меняется, то примерно столько же энергии поступает в его организм

в результате «химической переработки» продуктов питания.

Давным-давно, в ходе эволюции, природа позаботилась о том, чтобы излишние «калории» в пище (а когда-то они доставались нашим предкам с трудом и нерегулярно) организм откладывал «про запас»; именно жировые прослойки позволяют запасти максимум энергии на единицу массы. Вот где скрывается ресурс для желающих похудеть: надо просто уменьшить поступление «калорий» с пищей и увеличить их расход!

Теперь начнем считать. Например, человек хочет за месяц похудеть на 5 кг. Потеря 1 г жира соответствует примерно 9 ккал дополнительно потраченной энергии. «Дополнительно» — это значит, что кроме обычных энергозатрат необходимо изыскивать дополнительные. А можно ли, как иногда обещает реклама, с помощью таблеток «сжечь жир» без этих дополнительных усилий? Химики еще во времена Лавуазье установили: чтобы сжечь какое-либо вещество, в том числе и жир, необходимо затратить определенное количество кислорода. При этом неважно, где происходит «сгорание» — в лабораторном приборе или в клетках организма, куда кровь доставляет из кишечника нужные питательные вещества, а из легких — кислород. Разница лишь в том, что в клетках организма питательные вещества «сгорают» не так, как в калориметре: процесс идет при температуре тела, через много промежуточных стадий. Но, как установил еще в 1840 г. Г.И. Гесс, теплота сгорания, как и любой другой реакции, не зависит от ее механизма. А главное — в теле человека питательные вещества «сгорают» медленно. Иначе даже не очень сытный обед вызвал бы сильнейший нагрев организма! Подсчитать калорийность обеда непросто, а вот одна плитка шоколада — это более

500 ккал. И если эта энергия у съевшего шоколад человека массой 50 кг выделилась бы сразу, она нагрела бы его тело с 36,6 до 46,6 °С!

Итак, «сгорание» питательных веществ в клетках идет постепенно, энергия выделяется по мере необходимости, а регулируют этот процесс множество ферментов. При этом выделяющаяся в теле человека теплота успевает рассеяться в окружающем пространстве. Экспериментально расход человеком энергии проще всего определить по количеству потребленного им кислорода; эта методика используется физиологами очень давно.

Теперь займемся химией. Энергетические расходы организма покрываются прежде всего за счет углеводов. Предположим, однако, что организму удастся всю энергию получать исключительно за счет окисления жировых накоплений. Запишем уравнение реакции окисления жира кислородом. В качестве «модельного жира» возьмем полный пальмитиновый эфир глицерина (трипальмитин) $C_{51}H_{98}O_6$. Из уравнения реакции его окисления $C_{51}H_{98}O_6 + 72,5O_2 \rightarrow 51CO_2 + 49H_2O$ следует, что на 1 моль жира (807 г) требуется 72,5 моль кислорода, то есть 1624 л при нормальных условиях или 1743 л при 20 °С. Следовательно, на «сжигание» в организме 1 г жира требуется примерно 1,7 л чистого кислорода или около 8,5 л воздуха.

Воздух попадает в организм через легкие. Поэтому самое время поговорить о дыхании. Легкие человека вмещают в среднем около 5 л воздуха. Но в состоянии покоя человек использует только малую часть этого объема, вдыхая и выдыхая примерно 450 мл воздуха (так называемый дыхательный объем). Из этого объема в легкие при вдохе попадает лишь около 300 мл, а остальные 150 мл остаются в воздухоносных путях (трахее, бронхах, носоглотке) и в газообме-

не участвует. Но даже из поступившего в легкие кислорода организм использует для своих нужд только пятую часть, остальной кислород выделяется назад при выдохе. Действительно, если во вдыхаемом воздухе объемное содержание кислорода составляет 21%, то в выдыхаемом, как показали несложные измерения, — 16,4%, то есть его содержание снижается примерно на 20%. Значит, чтобы «сжечь» 1 г жира кислородом, через легкие должно пройти уже не 8,5 л воздуха, а в пять раз больше — 42,5.

Теперь последите за своим дыханием: в спокойном состоянии вы делаете в минуту примерно 15 вдохов. Насколько же надо увеличить частоту дыхания (при той же его глубине), чтобы, ничего больше не делая, похудеть за месяц на 5 кг? При этом каждую минуту необходимо терять в среднем 0,1 г жира. А для этого потребуется дополнительно вдыхать за ту же минуту 4,2 л воздуха, т. е. делать много дополнительных вдохов. Поскольку во время сна частота дыхания не зависит от воли человека, днем придется дышать еще быстрее! Попробуйте подышать вдвое чаще пару минут, и вам станет понятно, почему никакие таблетки не помогут человеку «сжечь жир», если он ведет малоподвижный образ жизни и при этом не меняет своих гастрономических привязанностей. И не следует забывать, что приведена довольно фантастическая ситуация получения энергии только за счет жировых запасов. На самом деле «сжигание жира» будет идти еще более медленными темпами.

До сих пор речь шла о дыхании в спокойном состоянии. При физической нагрузке частота и глубина дыхания возрастают, и довольно сильно; максимальная вентиляция легких при физической нагрузке может достигать 100–150 л в минуту и более. Соответственно значительно увеличивается и расход энергии.

Кстати, усиление легочной вентиляции произвольно происходит и на больших высотах, где давление понижено; например, на высоте 5,5 км в литре воздуха содержится вдвое меньше кислорода, чем на уровне моря. При большой частоте дыхания усиливается и вывод из легких углекислого газа: ведь в выдыхаемом воздухе его содержится в десятки раз больше, чем в атмосферном. Потеря организмом углекислоты приводит к неприятному явлению — понижению кислотности крови (алкалозу).

Усиленное превращение «жир — энергия» требует не только больших количеств кислорода. Теплота, выделившаяся при «сгорания» жира, должна тем или иным путем покинуть тело человека, чтобы он не перегрелся. Нетрудно подсчитать, что при принятой скорости окисления жира (0,1 г/мин) выделяемая мощность равна примерно 70 Вт, столько же, как и при основном обмене. При этом вся дополнительная тепловая энергия при отсутствии интенсивной работы должна рассеяться в окружающем пространстве. Скорость теплоотвода от тела человека в воздух q пропорциональна разности между температурами тела и воздуха: $q = k(T_T - T_B) = k(36,6 - 20) = 16,6k$ (при комнатной температуре 20 °C). Коэффициент k зависит от теплоизоляции человека, т. е. от одежды; будем считать его постоянным и попробуем оценить. В случае основного обмена (при $q = 70$ Вт) в предположении, что в рассеиваемую теплоту переходит 50% вырабатываемой в организме энергии, т. е. 35 Вт, имеем: $35 = 16,6k$, откуда $k \sim 2,1$. Теперь нам надо рассеять дополнительно еще 70 Вт, а всего — $35 + 70 = 105$ Вт. Из уравнения $105 = 2,1(T_T - 20)$ получаем, что такое возможно при температуре тела $T_T = 70$ °C — явный нонсенс! Ведь температура тела должна оставаться постоянной.

Однако, кроме теплообмена с окружающим воздухом, существуют другие источники отвода тепла — теплый выдыхаемый воздух и испарение воды. Именно испарение воды с поверхности тела работает в жарком климате, когда воздух практически не охлаждает тело (и может даже нагревать его). Для испарения 1 г воды требуется 539 кал (2250 Дж). Поэтому для рассеяния мощности 70 Вт = 70 Дж/с необходимо испарять $70/2250 = 0,03$ г воды в секунду, более 100 г в час или примерно 2,6 л в сутки. В нормальном состоянии количество пота у взрослого человека колеблется между 0,7 и 0,9 л в сутки, а при усиленном потоотделении возрастает до 2 л. Значит, для «сжигания жира» в состоянии «сидя в кресле» надо не только интенсивно и глубоко дышать, но и обильно потеть. И не час другой, а изо дня в день, из месяца в месяц!

Известно, что усиленная физическая работа автоматически сопровождается и усиленным поглощением кислорода, и усиленным потоотделением. Сколько же энергии может при этом потратить «средний» человек, не будучи спортсменом? Здесь, в отличие от калорийности пищевых продуктов, можно привести только приблизительные цифры, так как расход энергии зависит от возраста, пола, интенсивности труда. Из приводимой здесь небольшой таблички можно узнать, сколько энергии (ккал в час) расходует человек массой 70 кг при разных видах деятельности (приведены округленные значения, которые могут значительно колебаться в зависимости от интенсивности нагрузки).

Отдых лежа	80
Умственная работа сидя, шитье, вязание, стояние на улице	100
Мытье посуды, глажка белья	140
Вытирание пыли, подметание пола	175

Физическая зарядка разной интенсивности	160–290
Медленная ходьба (3 км/ч)	215
Быстрая ходьба (6 км/ч)	300
Бальные танцы.	300–400
Теннис (не профессиональный).	450
Ходьба по снегу, песчаной дороге	500
Очень быстрая ходьба (8 км/ч)	650
Ходьба, перемежающаяся с бегом (8,5 км/ч)	760
Спокойное плавание	400
Спокойная ходьба на лыжах с разной скоростью	400–800

Таблицу можно продолжить, но и этого достаточно. Кстати, усиленная умственная деятельность, хотя и приводит к усилению кровоснабжения мозга, не может существенным образом повлиять на расход энергии организмом, так как масса мозга и нервов составляет не более 2% от массы тела. Еще в 1910 г. Ф.Дж. Бенедикт и Т.М. Карпентер из Института Карнеги в Вашингтоне определили расход энергии у 22 студентов при сдаче ими экзамена и во время покоя и не нашли существенной разницы. Наблюдающееся в ряде случаев повышение энергозатрат при умственной деятельности зависит прежде всего от эмоционально-психического возбуждения и сопровождающего его повышения тонуса мышц и двигательной активности.

Вывод очевиден. Если расход энергии за сутки превышает калорийность съеденной пищи, человек начинает худеть: для обеспечения жизнедеятельности организма и для выработки дополнительной энергии накопленные ранее «запасы» расходуются. Теперь вернемся к нашей задаче — похудеть за месяц на 5 кг; за сутки это почти 170 г, т. е. надо дополнительно рас-

ходовать (считая, что это 170 г жира) примерно 1500 ккал, т. е. величину, равную основному обмену. Взглянув еще раз на таблицу, человек, желающий похудеть, вероятно, ужаснется: это что же, каждый божий день надо по 3–4 часа играть в теннис или бегать?! Но не будем забывать еще об одной, не приведенной здесь таблице: энергетической ценности пищевых продуктов! Ведь из 1500 ккал, которые надо «сбросить» за день, можно, например, только 750 «отработать» физически, а на остальные 750 — уменьшить калорийность рациона. Это вовсе не значит, что придется голодать: есть же масса малокалорийных, но полезных продуктов, прежде всего — свежие фрукты и овощи. Для тех, кто предпочитает растительную диету, следует учесть, что она содержит мало белков. Однако существуют удачные вегетарианские диеты, содержащие полный набор необходимых белков. Для этого необходимо включать в них разнообразные растительные продукты, содержащие белки, — различные злаки (в виде хлеба, каш и т.п.), орехи, фрукты и др. Очень богата полноценным белком, почти не уступающим животному белку, соя. Недаром во многих странах из соевых бобов формируют волокна, из которых делают «искусственное мясо». Конечно, соевые бобы и сами по себе не хуже, но для многих людей очень важен внешний вид продукта. И не следует забывать, что с пищей необходимо получать ежедневно определенную порцию витаминов и минеральных веществ.

Возможна и другая стратегия, например, более умеренные темпы похудения: ведь те же 5 кг можно сбросить и за два месяца. Так что человек сам должен выбрать, что ему приятнее — быстрая ходьба или танцы; радость физических упражнений или ограничения в еде. Конечно, нетренированным в физическом отношении людям физическую нагрузку следует уве-

личивать постепенно и осторожно. Тем более это относится к тем, у кого есть проблемы с сердечно-сосудистой системой.

И все же существуют таблетки, способствующие быстрому снижению веса, но их действие вряд ли можно считать соответствующим естественной природе человека. Некоторые препараты просто подавляют естественное чувство голода, и человек не получает здорового удовлетворения от еды. Другие вещества препятствуют нормальному перевариванию пищи, например, подавляя действие пищеварительных ферментов или препятствуя всасыванию продуктов пищеварения в тонком кишечнике. Результат такого действия очевиден и вряд ли придется кому-нибудь по вкусу.

В заключение вернемся к нашей толстушке. За месяц «фэт-леди» теряла около 13 кг, что соответствует примерно 4000 ккал в сутки! Но недаром она была цирковой актрисой. Очевидно, что при очень интенсивной физической нагрузке она резко уменьшила калорийность пищи. Конечно, далеко не каждый сможет изо дня в день, из месяца в месяц, «отрабатывать калории» с такой интенсивностью. Но ведь, согласитесь, редко кому приходится сталкиваться с необходимостью сбросить сотню-другую килограммов! А вот справиться с несколькими килограммами за обозримый срок по силам каждому.

Почему «щелкают» суставы?

У некоторых людей есть привычка перебирать один за другим пальцы рук, вытягивая их и покачивая то в одну, то в другую сторону. Результатом таких упражнений является довольно громкий треск, вызывающий раздражение одних и зависть других (которые

щелкать суставами не умеют). Однако завидовать таким людям незачем и вот почему.

Сустав — это соединение двух (реже нескольких) костей. Кости могут соединяться друг с другом по-разному. Например, позвонки соединены с помощью хрящей, а лучевая и локтевая кости — связками. Если кости должны свободно двигаться относительно друг друга, их концы представляют собой шарнир, покрытый гладкой хрящевой тканью и заключенный в полость, заполненную синовиальной жидкостью. Это прозрачная тягучая желтоватая жидкость, напоминающая яичный белок (отсюда и название: *syn* по-гречески — вместе, *ovum* на латыни — яйцо). Синовиальная жидкость обеспечивает смазку сустава, а также доставляет к хрящу питательные вещества, в том числе гликопротеины — соединения, в которых полисахариды связаны с белковыми молекулами. Вязкость же синовиальной жидкости связана с присутствием в ней гиалуроновой кислоты. Это полимерное соединение, в цепи которого чередуются остатки глюконовой кислоты и N-ацетилглюкозамина. Анализируя состав синовиальной жидкости, можно выявить такие заболевания суставов, как остеоартрит, ревматоидный артрит, подагра и др.

Синовиальная жидкость, как и любая другая, способна растворять различные газы; в основном это углекислый газ, азот и кислород. Растворимость газа в жидкости зависит от давления — она тем выше, чем больше давление. Если растянуть слегка концы сочлененных костей, объем суставной сумки увеличится, а давление снизится. Это приведет к выделению части растворенных газов в виде мелких пузырьков, которые называются кавитационными (от лат. *cavitas* — пустота). Эти пузырьки неустойчивы:

попадая в области с более высоким давлением, они схлопываются — иногда сразу, а иногда совершая несколько затухающих колебаний. Сокращение объема кавитационного пузырька происходит с большой скоростью и сопровождается звуком (это так называемый гидродинамический удар). Возникновение и схлопывание множества пузырьков в жидкости в разные моменты времени сопровождается сильным звуком в области частот от сотен герц до тысяч килогерц. Если схлопывание пузырьков происходит вблизи твердого тела, то многократно повторяющиеся микроудары приводят к кавитационной эрозии, проще говоря — к разрушению тела. Такие разрушения обычно наблюдаются на лопастях гидротурбин, гребных винтов кораблей, на деталях жидкостных насосов — т. е. во всех тех случаях, когда происходит резкое изменение давления в жидкости вблизи твердого тела.

А что с суставом? Если сразу после «щелканья» сделать рентгеновский снимок сустава, на нем будут видны кавитационные пузырьки. Повторно «щелкнуть» этим же суставом не получится: сначала суставная сумка должна сократиться до прежнего объема, что сопровождается повышением давления и полным растворением всех газов. Что же касается последствий подобного развлечения, то хрящ, в отличие от металла, не крошится и способен к регенерации. И все же есть данные о том, что регулярное и длительное щелканье суставами пальцев может приводить к снижению их двигательных функций и ослаблению кисти. Не приносит пользы и растяжение связок. Поэтому, задумавшись над трудной задачей или же предвкушая удовольствие от чтения научно-популярной статьи, не стоит щелкать суставами — они вам еще пригодятся.

Принцип Ле Шателье — не только в химии

Принцип Ле Шателье, с помощью которого можно быстро предсказать, в какую сторону сместится равновесие в той или иной реакции, обычно формулируют следующим образом: «Если химическая система, находящаяся в состоянии равновесия, подвергается воздействию какого-либо фактора, то равновесие в системе смещается так, чтобы действие этого фактора ослаблялось». Например, в случае рассматривавшейся в предыдущей главе реакции димеризации диоксида азота $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ (она идет с выделением тепла) повышение температуры сдвигает равновесие влево — в сторону диссоциации димера, что сопровождается поглощением тепловой энергии и таким образом «ослабляет» действие внешнего нагревателя. При охлаждении же равновесие сдвигается вправо, когда процесс идет с выделением тепла. Аналогично при повышении давления равновесие сдвигается вправо, в сторону меньшего числа молекул: система как бы «сопротивляется» повышению давления. Снижение внешнего давления сдвигает равновесие в противоположную сторону.

Однако этот же принцип прекрасно работает и в том случае, если из приведенного определения выкинуть слово «химическая». Чтобы подтвердить справедливость этого утверждения, рассмотрим несколько примеров.

Пример 1. В нормально действующей экономике общая сумма находящихся в обращении денег находится в равновесии с теми товарами, которые можно на эти деньги купить. Что будет, если «каким-либо фактором» выступит желание правительства напечатать денег побольше? В строгом соответствии с прин-

ципом Ле Шателье, равновесие будет смещаться таким образом, чтобы ослабить удовольствие граждан от обладания большим количеством денег. А именно, цены на товары и услуги вырастут, и таким путем будет достигнуто новое равновесие.

Пример 2. В некотором городе из-за чрезмерного числа автомобилистов пробки на улицах достигли такого масштаба, что люди почти перестали покупать новые автомобили, а многие владельцы машин начали все чаще пользоваться метро или пересели на велосипеды. Чтобы улучшить ситуацию, руководство города, не считаясь с огромными затратами, решило поступить кардинально: в течение нескольких лет были построены в больших количествах подземные переходы (чтобы сократить число светофоров), транспортные развязки, новые кольцевые трассы. Результат и в этом случае легко предсказать с помощью того же принципа. Жители города, убедившись в исчезновении пробок, снова стали покупать автомобили, их число значительно возросло, и через короткое время ситуация вновь стала равновесной: те же пробки и заторы, но только при большей площади проезжей части и большем числе автомобилей.

Пример 3. Хорошо известно, что механическая энергия легко переходит в тепловую. Чтобы убедиться в этом, достаточно энергично потереть друг о друга две палочки (когда-то трением люди даже добывали огонь) или просверлить железку. Обратный же переход тепловой энергии в механическую наблюдается, например, в цилиндре двигателя внутреннего сгорания: горячие газы толкают поршень. А теперь, руководствуясь принципом Ле Шателье, попробуйте ответить на такой вопрос: что будет с резиновой лентой, если снизу к ней подвесить тяжелый груз, а потом нагреть ее?

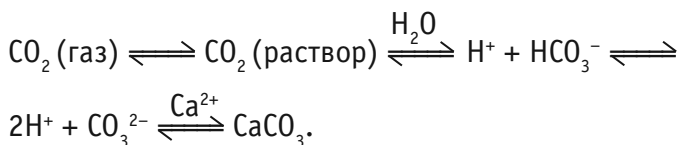
Такой опыт был проделан в 1805 г. английским ученым Джоном Гухом. При этом он обнаружил поразительную вещь: растянутый жгут из полосок натурального каучука становился короче при нагревании и длиннее при охлаждении! Через полвека английский физик Джеймс Джоуль, проведя тщательные измерения, подтвердил наблюдения своего предшественника. В научной литературе это явление называется эффектом Гуха — Джоуля.

Опыт Гуха легко воспроизвести. Если подвесить резиновую ленту (чем длиннее и эластичнее — тем лучше), а потом привязать к ней снизу груз, лента, естественно, растянется. Если теперь обдувать ее горячим воздухом (например, из фена) или поливать горячей водой, лента сократится, причем довольно сильно. И наоборот, при охлаждении лента будет растягиваться, а гиря — опускаться. Если попробовать проделать то же с нерастянутой лентой, будет наблюдаться обычное для твердых тел почти незаметное увеличение размеров при нагреве и такое же слабое сжатие при охлаждении.

Эффект Гуха-Джоуля можно объяснить на основе принципа Ле Шателье. В данном случае внешнее воздействие — это нагревание или охлаждение. Если быстро и сильно растянуть эластичный резиновый бинт, он слегка нагреется — это можно почувствовать, прикоснувшись к нему губами (конечно, бинт должен быть чистым). Если через некоторое время, когда бинт примет комнатную температуру, резко снять нагрузку, то сократившаяся резина охладится. Поэтому, в соответствии с принципом Ле Шателье, при нагревании растянутой резиновой ленты в ней должны идти процессы, которые «стремятся» эту ленту охладить. А охлаждение, как показывает опыт, как раз и происходит при сокращении ленты. И наоборот,

при охлаждении растянутой резины в ней идут процессы, приводящие к выделению теплоты, поэтому лента растягивается. Конечно, это явление можно объяснить не только с общих термодинамических позиций, но и на молекулярном уровне, но это объяснение более сложное.

Пример 4. Писатель Илья Ильф в своих записных книжках приводит смешной вопрос маленького мальчика на даче: «Мама, а курица потеет?» Мама, вероятно, знала ответ: куры потеть не могут. Поэтому в сильную жару они тяжело и часто дышат. Этот, на первый взгляд, частный вопрос из жизни кур ведет к серьезным экономическим потерям: в жару куры несут яйца с более тонкой скорлупой, которые легко бьются. Чтобы понять, при чем тут принцип Ле Шателье, рассмотрим систему равновесий в организме несушек, в результате которой углекислый газ воздуха переходит в карбонат кальция, из которого в основном и состоит скорлупа:



Когда курица часто дышит, первое равновесие нарушается из-за повышенного выделения углекислого газа из крови в атмосферу. В результате вся система равновесий сдвигается влево, так что часть карбоната кальция из формирующегося яйца переходит обратно в раствор, и скорлупа получается тоньше обычной. Дж.А. Маккей из города Давидсона (штат Северная Каролина, США), из статьи которого взят этот пример, предлагает простое, но необычное решение проблемы: в жаркую погоду давать курам пить газированную воду — тогда равновесие начнет смещаться вправо,

а яйца станут крепче. Заканчивается же статья весьма любопытно: автор считает, что вопрос о курице и яйце является, вообще говоря, философским, однако он убежден в том, что принцип, сформулированный Ле Шателье, без сомнения, появился раньше и курицы, и яйца. И с этим нельзя не согласиться.

Серебро и человек

Во многих домах есть серебряные (или посеребренные) изделия — старые монеты, ложки, вилки, подставки, кольца, цепочки, другие украшения. Они намного дешевле золотых. Ведь серебра в земной коре намного больше золота (по современным данным — примерно в 30 раз). Серебро встречается как в чистом виде (самородки), так и в соединениях с серой, чаще всего в виде минерала аргентита Ag_2S . Серебряные самородки находили во многих горных местностях. В Европе это были Рудные горы, Гарц, горы Богемии, Саксонии. Легенда приписывает открытие серебряных рудников в 968 г. германскому императору Оттону I. Он послал своего егеря в лесистые горы для ловли диких зверей. Когда егерь заметил, что его коню стало тяжело подниматься вверх, он привязал его к дереву и охотился пешком. Вернувшись к коню, он увидел, что тот разрыл копытами землю и обнажил тяжелые камни. Оказалось, что это серебряная руда. Император повелел учредить в горах рудники.

В течение многих столетий в германских рудниках добывали серебро, а также другие полезные ископаемые. Однако почти все большие серебряные самородки уже были найдены в XIV–XVI вв. Из серебра, добытого близ города Иоахимсталля (ныне Яхимов в Чехии), были отчеканены миллионы монет. Они вначале так и назывались — «иоахимсталеры»; затем это

название укоротилось до «талера» (в России же эти монеты называли по первой части слова — «ефимками»). Талеры были в ходу по всей Европе. От талера произошло и название доллара. Серебряные рудники в Центральной Европе были настолько богаты, что из добывавшегося в них серебра делали огромные вазы, столовые сервизы на сотни персон, на каждый из которых расходовали тонны серебра! Сейчас эти рудники уже сильно истощены.

После открытия и завоевания Америки множество самородков серебра было найдено на территории современных Перу, Чили, Мексики, Боливии. Так, в Чили был обнаружен самородок в виде пластины массой 1420 кг. Последние из самых крупных самородков серебра найдены уже в XX веке в Канаде (провинция Онтарио). Один из них, названный «серебряный тротуар», имел длину 30 м и уходил вглубь земли на 18 м. Когда из него было выплавлено чистое серебро, его оказалось 20 тонн!

Вплоть до 30-х годов XX века 75% добывавшегося серебра шло на изготовление монет. Сейчас серебряные монеты практически нигде не чеканятся (за исключением юбилейных и памятных). Этот ценный металл очень нужен в других областях. Очень много серебра требуется для изготовления светочувствительных материалов: фото- и киноплёнки, плёнки для рентгеновских снимков. Серебро — самый лучший в мире проводник электричества. Кроме того, оно химически очень устойчиво. Из серебра делают электрические контакты, устойчивые к коррозии. Им серебрят ответственные детали в радиоэлектронике. Много серебра расходуется для изготовления мощных аккумуляторов, которые используются на подводных лодках, в космосе. Еще не так давно во всем мире добывалось в год примерно 9000 тонн серебра, а расхо-

довалось 10 000. «Недостача» покрывалась за счет старых запасов. Сейчас расходы серебра удалось значительно снизить: для цветной кино- и фотопленки, для цветных снимков его нужно намного меньше, чем для черно-белых, а цифровая съемка вообще обходится без серебра.

Иногда серебряные предметы чернеют. Это верный признак того, что в воздухе есть примеси сероводорода: серебро «боится» этого газа. Источником сероводорода может быть резина, некоторые пластмассы, разлагающиеся белки (тухлые яйца, например). В присутствии влаги и кислорода серебро легко реагирует с сероводородом с образованием на поверхности тончайшей пленки сульфида: $4\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$. Из-за неровностей поверхности и игры света такая пленка иногда кажется радужной. Постепенно пленка утолщается, темнеет, становится коричневой, а потом черной. Сульфид серебра выдерживает довольно сильный нагрев, не растворяется в кислотах и щелочах, не берет его и раствор аммиака — нашатырный спирт. Не очень толстую пленку можно удалить механически, отполировав предмет зубной пастой или порошком с мыльной водой.

Чтобы защитить поверхность серебра от потемнения, ее пассивируют — покрывают защитной пленкой. Для этого хорошо очищенное изделие погружают при комнатной температуре на 20 минут в слегка подкисленный 1%-ный раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Образовавшаяся тонкая пленка $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ защищает поверхность.

Иногда серебряные предметы не чернеют, а зеленеют. Это — верный признак того, что сплав содержит, кроме серебра, значительные количества меди. Такой сплав часто называют низкопробным серебром. Зеленый налет содержит основной карбонат меди

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Он образуется из меди под действием углекислого газа, паров воды и кислорода. Некоторые сплавы, внешне очень похожие на серебро, могут вообще не содержать драгоценного металла. Из таких сплавов наиболее известны нейзильбер — сплав меди, никеля и цинка (название происходит от немецкого *Neusilber* — новое серебро).

Чтобы отличить серебряные изделия от сплавов, похожих на серебро, используют разные способы. Самый простой — реакция с так называемой пробирной кислотой для серебра, которая представляет собой раствор 3 мл концентрированной серной кислоты и 3 г дихромата калия в 32 мл воды. Каплю раствора наносят на поверхность изделия в незаметном месте. Под действием серной кислоты в присутствии сильного окислителя (дихромата) медь и серебро переходят в сульфаты CuSO_4 и Ag_2SO_4 , а сульфат серебра быстро превращается в нерастворимый осадок дихромата серебра $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ красного цвета. Если каплю реактива осторожно смыть водой, на поверхности останется хорошо заметное на светлом фоне красное пятнышко. Его легко удалить механически; при этом на месте красного останется чуть заметное светлое пятнышко.

Этот метод не дает положительного результата, если в сплаве меньше 25% серебра (т. е. проба меньше 250). Такие бедные серебром сплавы встречаются довольно редко. В этом случае серебро можно обнаружить, если капнуть на поверхность азотной кислотой, а затем на то же место — раствором поваренной соли. Если в сплаве присутствует серебро, появится молочное помутнение: кислота растворяет небольшое количество металла, а хлорид-ионы дают с ионами серебра белый осадок нерастворимого хлорида AgCl .

Неожиданное применение нашел иодид серебра: с его помощью можно вызвать искусственный дождь.

Дождь, как и снег, начинается с образования в облаках из паров воды зародышей — мельчайших кристалликов льда. Далее эти кристаллики быстро растут, становятся тяжелыми и выпадают в виде осадков, превращаясь, в зависимости от погодных условий, в снег, дождь или град. Если воздух абсолютно чистый, зародыши льда могут образоваться только при очень низкой температуре (ниже -30°C). В присутствии же некоторых веществ-затравок эти зародыши образуются при значительно более высокой температуре. Так можно вызвать искусственный снегопад или дождь.

Одна из лучших затравок — иодид серебра; в его присутствии кристаллы льда начинают расти уже при -9°C . Существенно, что активность проявляют даже очень маленькие частицы AgI размером всего 10 нм (для сравнения — радиусы ионов Ag^+ и I^- составляют соответственно 0,15 и 0,22 нм). Теоретически из кубического кристалла AgI размером всего 1 см можно получить 10^{18} таких мельчайших кубиков. Теперь не покажется удивительным, что для выпадения искусственного дождя требуется исключительно мало иодида серебра. Всего 5 кг этого вещества достаточно для «затравки» огромной территории площадью миллион кв. км! При этом в 1 м^3 воздуха образуется свыше 3,5 миллионов центров кристаллизации льда. А чтобы поддерживать образование ледяных зародышей на всей этой площади, достаточно расходовать всего 50 г AgI в час. Поэтому, несмотря на сравнительно высокую стоимость солей серебра, применение AgI с целью вызвать искусственный дождь оказывается практически выгодным.

Иногда требуется выполнить прямо противоположное задание: «разогнать» тучи, не дать пролиться дождю при проведении какого-либо важного мероприятия (например, Олимпийских игр). В этом случае иодид серебра нужно распылять в облаках

заблаговременно, за десятки километров от места проведения торжества. Тогда дождь прольется на леса и поля, а в городе будет солнечная сухая погода (для той же цели используют и твердый диоксид углерода — «сухой лед», который также служит хорошей заправкой для роста кристаллов льда).

Препараты серебра с давних времен применяют в медицине. Так, нитрат серебра в небольших концентрациях оказывает вяжущее и противовоспалительное действие, а в более крепких растворах прижигает ткани. Чаще всего его применяют наружно в виде водных растворов (1–2%) для лечения глазных и кожных заболеваний. Для профилактики бленнореи новорожденных раньше широко применяли закапывание в глаза сразу после рождения 2%-ного раствора AgNO_3 (в последние годы для этой цели обычно применяют раствор сульфацил-натрия). Иногда 0,06%-ный раствор AgNO_3 назначают внутрь — в качестве противовоспалительного средства при хроническом гастрите и язве желудка (в желудке нитрат серебра под действием соляной кислоты желудочного сока быстро превращается в хлорид серебра). Сплав 1 части нитрата серебра и 2 частей нитрата калия под названием «ляпис» применяют для наружного прижигания.

Коллоидные растворы серебра — колларгол и протаргол в виде растворов и мазей применяют для смазывания слизистых оболочек верхних дыхательных путей, в глазных каплях, для промывания гнойных ран, при рожистых воспалениях и т. д. В этих препаратах серебро находится в виде мельчайших твердых частиц. Чтобы коллоидная система не расслаивалась, ее стабилизируют поверхностно-активными веществами. Так, для получения колларгола можно использовать яичный белок — альбумин. Для этого сначала из водного раствора соли серебра с помощью щелочи осаж-

дают оксид серебра, который постепенно добавляют к щелочному раствору альбумина, а затем осаждают колларгол уксусной кислотой. В результате получается синий порошок, содержащий около 75% серебра. Из этого порошка и готовят водные растворы колларгола. В протарголе серебра меньше — около 8%.

Хорошо известно бактерицидное действие очень малых концентраций серебра на питьевую воду. При содержании ионов серебра до 50 частей на миллиард (т. е. 50 мг в одной тонне) воду можно пить без вреда для здоровья и без изменения ее вкуса; в то же время для предотвращения роста бактерий и других микроорганизмов достаточно концентрации серебра в воде всего 10–30 частей на миллиард. Вот почему препараты серебра все шире используют для стерилизации питьевой воды (в бытовые фильтры обычно помещают «посеребренный» активированный уголь, выделяющий в воду очень малые дозы серебра). Однако чистое металлическое серебро в воде практически не растворяется. Известное подавление роста микроорганизмов в серебряной посуде объясняется скорее тем, что на поверхности серебра уже образовалась тонкая пленка его оксида, растворимость которого (13 мг/л при 20 °С) более чем достаточна для дезинфекции воды. Для обеззараживания воды в бассейнах было предложено насыщать ее бромидом серебра. Насыщенный раствор AgBr содержит 60 мг/м³, что безвредно для здоровья человека, но губительно для микроорганизмов и водорослей. Конечно, для насыщения всей воды в бассейне требуется большая поверхность ее соприкосновения с твердой солью серебра. Ее, например, можно равномерно распределить в массе активированного угля, через который фильтруется вода.

Помимо пассивного растворения серебра в воде используют и его активное растворение путем элек-

тролиза. Это позволяет строго дозировать концентрацию ионов серебра в растворе, контролируя время электролиза, напряжение на электродах и протекающий через раствор ток.

Бактерицидное действие ничтожных концентраций ионов серебра объясняется тем, что они вмешиваются в жизнедеятельность микробов на ферментном уровне. Соединяясь с тиольными группами аминокислоты цистеина, ионы серебра образуют меркаптиды: $E-SH + Ag^+ \rightarrow E-S-Ag + H^+$ (здесь E — белковая молекула фермента). Меркаптиды, располагаясь на активном центре фермента или рядом с ним, нарушают его пространственную конформацию и препятствуют нормальной работе; аналогично действуют и ионы некоторых других тяжелых металлов, например, меди или ртути, причем они намного токсичнее серебра. (Кстати, термин «меркаптан» происходит от англ. *mercury capture* — связывание ртути.)

Однако, как это часто бывает, то, что полезно в малых дозах, губительно в больших. Не составляет исключения и серебро. Ионы серебра могут окислять биомолекулы. Кроме того, они образуют с белками нерастворимые комплексы, нарушая их структуру. Отравляющее действие крепких растворов растворимых солей серебра связано прежде всего с ожогами пищевода и желудка. К счастью, в теле человека через 1–2 недели остается всего 0,02–0,1% введенного серебра, остальное выводится из организма. Однако при многолетней работе с серебром и его солями может развиваться необычное заболевание — аргирия (от латинского *argentum* — серебро). Дело в том, что при длительном поступлении в организм серебро способно медленно отлагаться в виде металла в соединительной ткани и стенках капилляров разных органов, в том числе в почках, костном мозге, селезенке. Накапливаясь в ко-

же и слизистых оболочках, серебро придает им серо-зеленую или голубоватую окраску, особенно сильную на открытых участках тела, подвергающихся действию света. Изредка окраска может быть настолько интенсивной, что кожа напоминает кожу негров. Развивается аргирия очень медленно, первые ее признаки появляются через 2–4 года непрерывной работы с серебром, а сильное потемнение кожи наблюдается лишь спустя десятки лет. Раньше всего темнеют губы, виски и конъюнктивы глаз, затем веки. Сильно могут быть окрашены слизистые оболочки рта и десны, а также лунки ногтей. Иногда аргирия проявляется в виде мелких сине-черных пятен. Отмечено несколько случаев аргирии при длительном лечении нитратом серебра, причем темнели только участки, подвергавшиеся лечению. Коллоидные препараты серебра, содержащие металл в основном в малоактивной нейтральной форме, не дают осложнений такого рода.

Раз появившись, аргирия не исчезает, а вернуть коже ее прежний цвет не удастся. Если не считать чисто косметических неудобств, болезной аргирией может не испытывать никаких болезненных ощущений или расстройств самочувствия (если не поражены роговица и хрусталик глаза); в этом отношении аргирию можно назвать болезнью лишь условно. Есть у этой болезни и своя «ложка меда» — при аргирии не бывает инфекционных заболеваний: человек настолько «пропитан» серебром, что оно убивает все болезнетворные бактерии, попадающие в организм.

Огниво с платиной

Изобретение способа добывания огня было важнейшим шагом на пути развития человека. О важности огня свидетельствуют многие древние мифы, придаю-

щие огню божественное происхождение. Недаром Прометей, дав людям огонь, был за это жестоко наказан богами. Долгое время добывание и хранение огня было делом трудным и ответственным, а его утеря — настоящей трагедией (об этом говорится, например, в антиутопии Татьяны Толстой «Кысь»). Первобытные люди добывали огонь трением. Затем вращающуюся палочку заменил кремёнь и трут. При ударе твердого камня — кремня о стальное огниво (сталь мог заменить кусок распространенной руды — колчедан) сыпались искры, которые поджигали трут. Трут получали из грибных наростов на дубе или ясене. После вываривания в воде с золой полученную массу пропитывали раствором селитры; в результате трут легко загорался (вернее, начинал тлеть) от малейшей искры. При раздувании тлеющий трут мог поджечь сухую лучину. Такой способ добывания огня использовался в течение многих столетий, и даже в Европе — вплоть до середины XIX века.

В 1770 г. была изобретена электрическая зажигалка, в которой струя водорода воспламенялась от искры электрофорной машины. Такая зажигалка могла служить красивым демонстрационным экспериментом на лекции по электричеству, но никак не для бытовых целей.

Следующий прорыв в деле получения огня связан с открытием немецкого химика Иоганна Вольфганга Деберейнера. Сначала он был аптекарем, что типично для многих химиков того времени, включая и знаменитого Шееле, затем владельцем фабрики, а с 1810 г. — профессором химии, фармации и технологии в Иене. Деберейнер открыл реакцию образования серного ангидрида, впервые синтезировал муравьиную кислоту, изучил образование уксусной кислоты окислением винного спирта, чем способствовал развитию про-

мышленного производства уксуса. Как один из предшественников Д.И. Менделеева открыл «закон триад»: если в триадах литий—натрий—калий, кальций—стронций—барий, сера—селен—теллур, хлор—бром—иод расположить элементы в порядке возрастания их атомных масс, то атомная масса среднего члена триады примерно равна полусумме крайних членов. Это правило было использовано в последующих работах по классификации химических элементов.

Одно из важнейших открытий Деберейнера — каталитическая способность мелкоизмельченной платины (платиновой черни) способствовать протеканию ряда химических реакций; при этом сама платина не претерпевает изменений. В 1821 г. он обнаружил, что платиновая чернь окисляет пары винного спирта до уксусной кислоты уже при обычной температуре. Через два года он открыл способность губчатой платины при комнатной температуре воспламенять водород. Если смесь водорода и кислорода (гремучий газ) ввести в соприкосновение с платиновой чернью или с губчатой платиной, то сначала идет сравнительно спокойная реакция горения. Но так как эта реакция сопровождается выделением большого количества теплоты, платиновая губка раскаляется, и гремучий газ взрывается. На основании своего открытия Деберейнер сконструировал «водородное огниво» — прибор, широко применявшийся для получения огня до изобретения спичек.

В 1860 г. голландский аптекарь Петрус Якоб Кипп сконструировал удобный аппарат для получения водорода, ныне носящий его имя. Эту конструкцию использовали и в водородном огниве: выходящую из аппарата струю водорода направляли на губчатую платину. Придя с ней в соприкосновение в присутствии воздуха, водород воспламенялся. Конечно, ап-

парат Киппа в карман не положишь; огниво могло быть только стационарным.

Сейчас о «водородном огниве» знают только историки науки. Его быстро вытеснили спички, сначала опасные — фосфорные, потом безопасные — серные (раньше их называли шведскими, по имени страны, где их впервые стали выпускать). Однако у спичек немало недостатков — они легко отсыревают, их пламя задувается ветром, на производство спичек тратится масса древесины, в производстве используется опасная бертолетова соль.

Альтернативой спичкам служит не менее распространенная зажигалка. Раньше зажигалки заправляли бензином. Бензин пропитывал фитиль, испарялся, и его пары поджигались искрой, получаемой от трения стального колесика о маленький цилиндрок, сделанный из специального сплава. Этот сплав изобрел австрийский химик Карл Ауэр фон Вельсбах, воспользовавшись пирофорностью его основного компонента — церия. Ауэр усилил пирофорность церия, сплавив его с другими металлами. Для кремней в зажигалке оптимальным оказался такой состав: церий — 66%, железо — 25%, лантан — 8%, магний — 0,5%, медь — 0,5%. Зажигалки позволили сэкономить во всем мире бесчисленное количество спичечных коробков.

Бензиновые зажигалки со временем уступили место более удобным газовым. В них под небольшим давлением находится сжиженный газ — бутан или его смесь с пропаном. Даже в очень жаркую погоду давление паров над жидким бутаном не превышает 3 атм, и пластмассовый корпус зажигалки такое давление легко выдерживает. «Зажигательный» механизм в большинстве дешевых зажигалок оставался прежним: колесико и кремль. Но наиболее «продвинутые» конструкции обходятся без движущихся деталей: в них нет ни тра-

диционного зубчатого колесика, ни кремня. Зажигание газа производится либо раскаляемой током тонкой нихромовой проволочкой, либо искрой, которая проскакивает между двумя электродами. В обоих случаях в зажигалке должен быть источник электричества — батарейка или (во второй конструкции) пьезоэлемент — кристалл, нажатие на который сопровождается накоплением заряда и искрой.

Сравнительно недавно венгерские изобретатели, вспомнив «огниво» Деберейнера, сконструировали зажигалку нового типа: на выходе струи газа находится платиновая спиралька, которая катализирует реакцию горения. Пламя у новой зажигалки сильное и устойчивое, ему не страшен ветер. Таким пламенем можно не только поджечь сигарету, но и сварить при необходимости тонкую проволоку.

Огонь без спичек и зажигалок

Овладение огнем немало способствовало тому, чтобы существо Человек Прямоходящий (*Homo Erectus*, он же питекантроп, он же синантроп) сменилось существом Человек Разумный (*Homo Sapiens*). Вероятно, огнепоклонники — первые религиозные люди на Земле. В Индии в древнейших гимнах «Ригведы» воспевается Агни — бог огня, домашнего очага и жертвенного костра. По числу упоминаний в «Ригведе» Агни занимает второе место после Индры, главы всех богов. Именно от древнего индоевропейского корня произошли и латинское *ignis*, и наше «огонь»; этот корень в том или ином виде есть во всех славянских языках, и не только в них (по-литовски огонь — *ugnis*, по-латышски — *uguns*, да и по-английски *igneous* — огненный).

Без сомнения, впервые использованный человеком огонь был нерукотворным: он был зажжен молни-

ей или же раскаленной вулканической лавой. Вид горящего леса должен был вызывать панический ужас у всего живого. «Красным цветком... называли огонь, — пишет Редьяр Киплинг в «Книге джунглей», — потому что ни один зверь в джунглях не назовет огонь его настоящим именем. Все звери смертельно боятся огня». Человек, в отличие от зверей, сумел преодолеть страх и приручил огонь. Многие мифы связывали овладение огнем с древними героями, похитившими его с неба. Самый известный из них — миф о Прометее. И так как вспыхнувшее от удара молнии дерево — явление очень редкое, сохранение огня было важнейшим ритуалом. Ведь потеря огня, особенно в холодное время, была почти эквивалентна потере жизни. Отсюда многие древние и современные ритуалы: жрецы в храмах поддерживали неугасимый огонь, в память о погибших горит Вечный огонь, перед очередными олимпийскими играми из Греции несут олимпийский огонь, Благодатный огонь (животворящий огонь) сходит на Пасху в Иерусалиме. И даже издательство есть в Москве «Неугасимая лампада»...

Искусственное добывание огня было насущной потребностью первобытного человека. Со школы мы знаем, что в древности люди добывали огонь трением. Но мало кто пытался воспроизвести это нехитрое на первый взгляд действие. А из тех, кто из любопытства все же пытался, мало кому удавалось разжечь костер без спичек и без зажигалки. Тут нужны и специальные материалы, и особая сноровка и умение.

Просто тереть друг о друга даже твердые и сухие дощечки — занятие бесполезное. Как сообщает Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона (т. XXI^А, с. 704), способов добывания огня трением существует три: сверление, пиление и проведение борозды. И далее: «Сверление, в свою очередь, производится: а) не-

посредственно руками; берется узкая дощечка сухого дерева, кладется на землю, на нее становится коленями человек и упирает в нее сухую круглую деревянную же палочку; предварительно в дощечке делается небольшая (неглубокая) ямка, соответствующая диаметру палочки, и от этой ямки проводится к боковому краю дощечки небольшая бороздка, по которой могли бы выдавливаться образуемые сверлением древесные опилки; вставив в упомянутую ямку палочку, человек вращает ее между ладонями, стараясь в то же время ее нажимать; ладони его при этом спускаются постепенно по палочке вниз, и приходится их несколько раз быстро вскидывать к верхнему концу, но так, чтобы воздух не успевал попасть под нижний конец палочки. После непрерывного вращения в течение некоторого времени, древесная пыль нагревается и, наконец, воспламеняется, причем нужно иметь наготове уголь и трут для принятия огня, который затем раздувается. Скорое добывание огня этим способом требует ловкости и сноровки; он употребителен у эскимосов Лабрадора, у индейцев острова Ванкувера, у бушменов и других племен Африки, а также был в ходу в Японии, на Мадагаскаре и в других странах».

Далее автор энциклопедической статьи, профессор Московского университета по кафедре географии и этнографии Дмитрий Николаевич Анучин (статья подписана его инициалами Д.А.), приводит в пунктах б) и в) различные варианты описанного выше способа, отличающиеся тем, что на палочку сверху давит груз, а сама она вращается не ладонями, а веревкой, обернутой вокруг палочки. Веревка может привязываться к своеобразному луку, как тетива. Такой способ значительно облегчает работу, но он все равно не для новичка. Ведь нужно выбрать подходящее дерево, а главное — суметь раздуть огонь.

Со временем примитивный способ добывания огня при помощи палочки сменился более производительным. В дело пошли кремёнь, кресало и трут. Кремёнь — это камень, состоящий в основном из кремнезема, диоксида кремния с примесями. В обиходе слово «кремёнь» может означать также кварцевый минерал халцедон. Еще лучше подходит для высекания огня природный минерал пирит (от греч. *pyr* — огонь), кубическая модификация дисульфида железа FeS_2 , тяжелые золотисто-желтые кристаллы с металлическим блеском; их плотность $5,03 \text{ г/см}^3$. (Для любителей украшений интересна другая, ромбическая модификация дисульфида железа с плотностью $4,87 \text{ г/см}^3$. Это минерал марказит.) В раннее средневековье немецкие рудокопы заметили, что при ударе о сухой пирит стальной кирки он крошится, и одновременно от места удара рассыпается целый сноп ярко-желтых искр. Это свойство разных камней и стали использовать в приспособлении для добывания огня — огниве, которое хорошо известно по сказке Андерсена. Куском кремня ударяли по кресалу — полоске очень твердой стали с мелкой насечкой. При этом из кремня вылетали мелкие частицы, которые тут же воспламенялись на воздухе (похожее явление происходит, когда к быстро вращающемуся точильному камню прижимают стальной предмет, например нож).

Но получить хорошие искры — это еще не все. Не так-то легко разжечь костер, даже если у вас есть мотор с точильным камнем и нож из самой лучшей стали. Для получения «настоящего» огня нужен еще один посредник — трут. Это материал, обычно волокнистый, который начинает тлеть при попадании в него горячих искр. Трутом может служить хлопок, высушенный мох, льняные волокна, а также так называемые трутовые грибы, которые в виде наростов встречаются на дубе

или ясене. После вываривания этих грибов в воде с золой полученную массу пропитывали раствором селитры. Селитра как сильный окислитель способствует тому, что трут легко загорается (вернее, начинает тлеть) от малейшей искры. При раздувании тлеющий трут может поджечь сухую лучину. Такой способ добывания огня использовался в течение многих столетий — в Европе вплоть до середины XIX века.

И вот один из производителей туристического снаряжения предложил магниевый брусок для добычи огня. В руководстве сказано: «Настрогайте ножом магниевую стружку из бруска со стороны, противоположной черному стрижню — огниву. Соберите магниевую стружку в небольшую горку и добавьте любой трут (бумагу, листья, маленькие веточки, кору и т.п.). Разместите огниво на расстоянии около 2–3 см от стружки под углом примерно 45° , поставив угол огнива на землю. Резко проведите ножом по всей длине огнива. Полученные искры мгновенно подожгут магниевую стружку, а затем и трут».

Из чего же сделан черный стержень? Прежде всего, черный он только снаружи; если его поскрести или почистить наждачной бумагой, черный слой исчезает, и стержень приобретает металлический блеск. Правда, через несколько дней блеск исчезает и стержень опять темнеет. Черный стержень довольно легко отделить от магниевого бруска: он приклеен к желобку в бруске. Клей типа «Момент», оторвать стержень нетрудно, как и очистить его от остатков клея. Несложно было измерить его плотность. Диаметр стержня (5,85 мм) и его длина (99,0 мм) определены штангенциркулем. Таким образом, объем стержня равен $2,66 \text{ см}^3$, масса в воздухе 17,22 г, плотность с учетом точности измерений — около $6,5 \text{ г/см}^3$. Это довольно близко к плотности таких пирофорных металлов, как

церий ($6,66 \text{ г/см}^3$) и лантан ($6,19 \text{ г/см}^3$). Однако чистые металлы и дорожки, и свойства их для изготовления «огнива» не подходят. Так, компактный церий на воздухе окисляется за несколько суток, причем кусок металла рассыпается, образуя серый порошок гидратированных карбонатов (в реакции принимают участие кислород воздуха, водяные пары и углекислый газ). Лантан также в присутствии водяных паров довольно быстро окисляется на воздухе, образуя гидратированный оксикарбонат. Так что очевидно, что стержень изготовлен из сплава. Известно, что сплавы часто значительно менее активны, чем их компоненты. Значительно устойчивее на воздухе ферроцерий — сплав 10% железа и 90% редкоземельных элементов, в основном церия и лантана, а также магния. Этот сплав (иногда его называют мишметаллом, от немецкого *mischen* — смешивать) широко используется в металлургии для улучшения свойств сталей. А тонкая черная пленка на поверхности стержня — это оксиды, в основном железа. Мишметалл, содержащий железо, окисляется намного медленнее. Так, в коллекции химического факультета МГУ имеется старая стеклянная склянка с притертой крышкой, в которой большой кусок ферроцерия за несколько десятков лет наполовину рассыпался с образованием серого порошка на дне. Но из оставшегося металла можно было высекать искры не хуже, чем из «черного стержня».

Стержень оказался хрупким, от него легко можно отколоть небольшой кусочек. Он медленно реагирует уже с холодной водой с выделением мелких пузырьков водорода, с горячей водой реакция ускоряется. При добавлении соляной кислоты происходит бурная реакция, и уже через пару минут от металла остается немного черных хлопьев — очевидно, это углерод. Бесцветный раствор со временем становится бледно-

зеленым, а на следующий день — желтым, очевидно, из-за медленного окисления ионов Fe^{2+} кислородом воздуха. После испарения значительной части воды получился темно-коричневый раствор, на дне которого были бесцветные кристаллы. Как известно, хлориды трехвалентных церия и лантана бесцветны.

Другой результат получается, если к раствору вначале добавлять по каплям аммиак. Сразу же выпадает белый осадок, зеленеющий, а потом чернеющий на воздухе. Раствор же приобретает желтый оттенок. Это можно объяснить выпадением гидроксида железа(II), быстро окисляющегося на воздухе, и белых гидроксидов, очевидно, церия и лантана.

При избытке аммиака смесь стала черной и загустела. Но после добавления соляной кислоты образовался желто-оранжевый раствор; после его испарения при комнатной температуре образовались ярко-красные хорошо оформленные кристаллики и желтоватый порошок. В УФ-спектре красных кристалликов фиксируется широкая полоса с максимумом при 292,8 нм и коэффициентом поглощения около 2000 л/(моль·см). Желтоватый порошок дает в спектре очень интенсивные узкие линии при 210, 220, 238 и 253 нм. Такие линии в этой области дают ионы редкоземельных элементов, например, Ce^{3+} .

Для уточнения состава стержня был проведен его рентгеноспектральный анализ. Он основан на облучении образца ускоренными электронами с регистрацией энергии характеристического рентгеновского излучения, испускаемого атомами в результате электронных переходов в них. Это позволяет быстро идентифицировать большинство химических элементов. При увеличении среза стержня в 400 раз видна неоднородная структура сплава. В нем присутствуют крупные частицы, содержащие 66,5% Fe, и 33,5% Ce.

Между этими частицами состав сплава другой: железа в нем на порядок меньше (6,6%), а остальное — лантан (51%), церий (35%) и небольшие примеси магния и некоторых других элементов. Таким образом, предположение о том, что сплав — это ферроцерий, подтвердилось. Кстати, его состав заметно отличается от распространенности различных РЗЭ в природе. Если содержания церия в земной коре принять за 100, то остальных окажется: La — 41, Pr — 13, Nd — 53, Sm — 11, Eu — 2, Gd — 11, Nb — 6, Dy — 7, Ho — 2,5, Er — 5, Tm — 0,5, Yb — 5, Lu — 1.

Остался нерешенным вопрос о природе красных кристаллов. Известно, что красный цвет имеют некоторые комплексные соединений Ce(IV), например, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. При растворении этой соли в холодной концентрированной соляной кислоте образуется темно-красный раствор, содержащий H_2CeCl_6 . Красно-оранжевый цвет имеют и кристаллы аддукта с диоксидом состава $\text{H}_2\text{CeCl}_6 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Так, может быть, при испарении раствора образовался гексахлороцерат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CeCl}_6$? Однако такое соединение в литературе не описано. В 1968 г. А.П. Баянов и Р.И. Славкина, работавшие на кафедре общей и аналитической химии Сибирского металлургического института в Новокузнецке (ныне Сибирский государственный индустриальный университет), путем насыщения спиртового раствора $\text{Ce}(\text{OH})_4$ раствором CsCl в концентрированной соляной кислоте синтезировали CsCeCl_6 в виде *желтого* порошка, который разлагался водой с выделением хлора и обесцвечиванием (публикация 1970 г.). Так что нужно искать другое объяснение образованию вполне устойчивых красных кристаллов. Повторный эксперимент показал, что они образуются только при избытке ионов Fe^{3+} в растворе. Если почти нейтральный желто-оранжевый раствор, образовавшийся после растворе-

ния черного осадка в минимальном количестве HCl, оставить в теплом месте, из него в результате гидролиза выпадает некристаллический осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, раствор светлеет и после испарения воды из отфильтрованного раствора выпадают светло-коричневые, желтые или даже бесцветные кристаллы хлоридов церия и лантана. Таким образом, красные кристаллы — это, вероятно, просто хлориды церия и лантана, окрашенные ионами Fe^{3+} .

А можно ли отделить железо от редких земель? Проще всего это сделать с помощью щавелевой кислоты или ее солей. При добавлении к исходному солянокислому раствору щавелевой кислоты и оксалата натрия выпадает творожистый кристаллизующийся со временем осадок $\text{M}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{La}$), практически не растворяющийся в воде. В то же время FeCl_3 переходит в раствор в виде ярко-зеленого комплексного оксалата $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Фотохимикам хорошо известен комплексный ферриоксалат калия, который используют в качестве актинометра для измерения интенсивности света: при освещении его раствора оксалат-ионы восстанавливают $\text{Fe}(\text{III})$ до $\text{Fe}(\text{II})$, а последний дает с *орто*-фенантролином ярко-красный комплекс; измерив его концентрацию, легко установить, сколько квантов света поглотилось раствором.

Основной же брусок, без сомнения, магниевый. Его плотность, определенная «по Архимеду», т. е. взвешиванием на воздухе и в воде, почти не отличалась от плотности чистого магния ($1,74 \text{ г/см}^3$). Правда, с одним туристом произошла такая история. Испытывая купленное «огниво», он осторожно настругал с бруска небольшую горку и попытался ее зажечь, высекая искры. Горка не загоралась! В чем тут дело? Внимательный осмотр показал, что вид нового бруска сильно отличается от того, какой должен иметь чистый

магний. Оказалось, что брусок покрыт тонким слоем сероватой пасты, поверх которой — еще один слой светлой краски (на эту краску нанесен логотип фирмы «Экспедиция»). Если соскоблить и краску, и слой пасты, откроется серебристая блестящая поверхность чистого металла. И загораются ее мелкие стружки прекрасно. Опыт показал, что в отличие от магниевой стружки, которую очень трудно поджечь спичкой, одного сильного «чирка» на горку магния вполне хватает, чтобы ее зажечь. В походных условиях, если ножа нет, можно воспользоваться острым куском расколотого камня. Более того, можно вообще обойтись без магния и зажечь искрами кусок непроклеенной бумаги (например, туалетной), или ваты...

Сколько может служить брусок? Когда стержнем (для демонстрации коллегам) раз двадцать сильно чиркнули по крупнозернистой наждачной бумаге, так что каждый раз бумага буквально «вспыхивала» от множества искр, масса бруска уменьшилась всего на 46 мг. Значит, разводить костер можно будет много сотен (а то и тысяч) раз: нож, которым следует пользоваться по инструкции, соскребает со стержня намного меньше, чем грубая шкурка. Сам же брусок весит более 40 г, и даже когда он закончится, можно будет при определенной сноровке разводить костер без магния — как это люди делали в течение сотен тысяч лет.

В заключение следует сказать все же несколько слов о том, что физик предложит получать огонь с помощью собирающей линзы, тогда как химик может добыть огонь, не используя ни линзу (она годится только в ясный солнечный день), ни трение, ни пирофоры, ни спички, ни зажигалку. Он положит в фарфоровую ступку несколько кристалликов перманганата калия, капнет на них серной кислотой, и коснется зеленова-

той жидкостью (она содержит Mn_2O_7) ватки, смоченной спиртом. Вата немедленно загорится: марганцевый ангидрид — сильнейший окислитель, который немедленно воспламеняет спирт. Суммарное уравнение реакции: $C_2H_5OH + 2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + 2CO_2 + 3H_2O$ (сначала спирт окислится до уксусного ангидрида: $3C_2H_5OH + 2Mn_2O_7 = 2MnO_2 + 3CH_3CHO + 3H_2O$, который потом сгорит). Грамотный химик легко предложит еще десяток аналогичных способов; например, воспламенить скипидар концентрированной азотной кислотой, а смесь нескольких крупинок сахара и бертолетовой соли — каплей серной кислоты и т.п.

Огонь и химия

Горение — первая химическая реакция, с которой познакомился первобытный человек. И не только познакомился, но и научился примитивно ею управлять, добавляя в нужное время сучья в костер. В течение многих тысячелетий огонь использовался для обогрева, приготовления пищи, освещения. Вокруг костра или очага в пещере проходила вся «общественная жизнь» людей. Возможно, непередаваемая игра языков пламени запечатлелась, образно говоря, на генетическом уровне, поэтому любое пламя — свечей на новогоднем вечере или костра в походе — до сих пор так завораживающе действуют на человека.

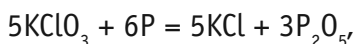
Вплоть до XX века огонь оставался практически единственным средством не только обогрева и получения механической работы в паровых машинах, но и освещения. Когда-то улицы и помещения освещали факелы или плошки с растительным маслом или животным жиром (изредка для этих целей использовали спермацет — воскообразное вещество из головы кашалота). Затем их сменили свечи (восковые и более де-

шевые стеариновые и парафиновые), керосиновые лампы и газовые фонари. Однако в свет переходит лишь ничтожная часть энергии пламени (десятые доли процента), в основном она выделяется в виде теплоты.

В течение многих веков огонь добывали трением, а затем — ударом кресала о кремь. Потом появились спички.

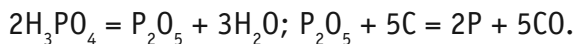
Из истории спичек

Водородное «огниво» Деберейнера было громоздким и непереносным прибором. В 1831 г. французский студент Шарль Сория, которому тогда было всего 19 лет, придумал намазывать на деревянные палочки смесь из белого фосфора, бертолетовой соли, растительной камеди и некоторых добавок. Достаточно было чиркнуть такой спичкой о любую шероховатую поверхность (например, о подошву башмака), как повышение температуры в результате трения немедленно вызывало бурную взрывную реакцию



приводящую к воспламенению спички. Однако у Сориа не было денег, чтобы запатентовать свое изобретение; он не смог также наладить массовое производство спичек. За него это сделал в 1833 г. немецкий химик Иоганн Каммерер.

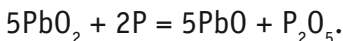
Фосфорные спички стали исключительно популярны, и в результате спрос на белый фосфор резко возрос. В Германии и Франции начали строиться фабрики по производству фосфора путем прокаливания смеси фосфорной кислоты с древесным углем:



В 1844 г. фосфор начали получать в Англии, затем в других странах. В Россию фосфорные спички впервые попали в 1836 г., и в последний год своей жизни иностранной новинкой смог воспользоваться А.С. Пушкин. Вскоре в Петербурге была открыта фабрика «по выделыванию зажигательных спичек», а к 1882 г. в России было уже 263 спичечные фабрики! В результате цена спичек снизилась в 20 раз.

Однако фосфорные спички были чрезвычайно опасны. И производство, и потребление этих спичек сопровождалось многочисленными пожарами и отравлениями. Среди «тургеневских барышень» пользовался популярностью такой способ самоубийства: с головок спичек соскабливался фосфор и выпивался с водой (белый фосфор очень ядовит: его летальная доза для взрослого человека составляет 0,05 – 0,15 г, как у цианистого калия). Известны также случаи гибели от ожогов женщины, наступившей на фосфорную спичку: от загоревшейся спички вспыхнуло ее платье. В конце концов, фосфорные спички были запрещены почти во всех странах (в России — в 1875 г.).

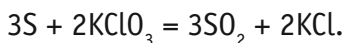
Менее опасными оказались так называемые «бесшумные спички», которые изобрел венгерский химик Янош Ирини. Он заменил в головке спички бертолетову соль на менее сильный окислитель — диоксид свинца, и реакция окисления фосфора пошла спокойнее:



Однако любые усовершенствования ничего не могли поделать с ядовитостью белого фосфора. Проблема была решена, когда на смену фосфорным пришли так называемые безопасные (они же шведские) спички. Произошло это только после того, как в 1847 г. австрийский химик Антон Шреттер фон Кристелли обнаружил, что

если белый фосфор нагревать в герметичном железном сосуде, он превращается в неизвестную до этого разновидность — красный фосфор. (Шреттер сделал еще одно замечательное изобретение: он первым рекомендовал дамам использовать перекись водорода для обесцвечивания волос.) Шведские спички были изобретены в 1848 г., но не шведом, а немецким химиком Рудольфом Беттгером. Беттгер догадался, что красный фосфор надо отделить от сильного окислителя — бертолетовой соли. Свое скандинавское название новые спички получили из-за того, что впервые их массовое производство наладили в 60-е гг. XIX века братья Лундстрем в Йенчепинге на юге Швеции.

В современных спичках красный фосфор входит только в состав намазки на коробке — в виде красного фосфора (к нему может быть добавлен сульфид фосфора P_4S_3). В намазке находятся также сульфид сурьмы Sb_2S_3 , мумия Fe_2O_3 (или свинцовый сурик Pb_3O_4), мел, молотое стекло, костяной клей, некоторые другие вещества. Горючие вещества есть и в спичечной головке — это прежде всего сера с добавкой сульфида сурьмы или фосфора, а окислителем служит бертолетова соль $KClO_3$ (к ней могут добавляться также другие окислители — дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, диоксид марганца MnO_2 , хромат бария $BaCrO_4$, диоксид свинца PbO_2). Кроме того, в головке есть оксид цинка ZnO , молотое стекло, костяной клей, мумия или сурик. При трении головки спички о намазку мельчайшие частички красного фосфора на боковой поверхности коробки воспламеняются и поджигают головку спички, при этом в основном идет реакция



Реакция эта происходит настолько быстро (чистая смесь серы с бертолетовой солью взрывается от удара),

что осиновая основа спички не успевает загореться; легче загорается парафин, которым пропитана верхняя часть спички, а горящий парафин уже поджигает древесину. В общем, настоящий химический завод!

Как горит свеча

В наиболее распространенном типе пламени горячее вещество и окислитель поступают в зону горения независимо и в этой зоне реагируют, образуя пламя. Идеальной и в то же время достаточно простой его моделью такого пламени может служить обыкновенная свеча — одно из наиболее совершенных изобретений человека, не утративших до сих пор своего значения. В отличие от лучины, свеча горит довольно медленно, без копоти, в течение многих часов давая ровное и сравнительно яркое пламя. До изобретения электрического освещения целые залы и дворцы освещались сотнями и тысячами свечей.

В общих чертах процессы, происходящие при горении свечи, были выяснены еще в XIX веке. В декабре 1860 г. знаменитый английский физик Майкл Фарадей прочитал в большом зале Королевского института в Лондоне шесть публичных рождественских лекций «Химическая история свечи». В этих лекциях, предназначенных в основном для подростков, Фарадей подробно рассказал о своих исследованиях по физике и химии горения и показал ряд простых и поучительных опытов.

Фарадей не записывал своих лекций. К счастью, присутствовавший на его лекциях молодой английский химик Уильям Крукс, впоследствии — президент Королевского общества (английской Академии наук), записал лекции Фарадея и издал их, сопроводив иллюстрациями и комментариями. Еще при жизни Фарадея кни-

га «История свечи» была в 1866 г. переведена на русский язык, а затем несколько раз переиздавалась.

Во времена Фарадея свечи делали чаще всего из стеарина (от греч. *stear* — жир, сало) — жирной на ощупь полупрозрачной массы белого или желтоватого цвета, который получают из природного жира. С химической точки зрения стеарин — это смесь твердых жирных кислот с общей формулой $C_n H_{2n+1} COOH$, среди которых преобладает стеариновая кислота (обычно с примесью пальмитиновой и олеиновой). Стеарин плавится в интервале 50–65 °С, что очень удобно для изготовления и эксплуатации свечей. Когда-то производство стеарина для свечей было важной отраслью промышленности (достаточно сказать, что в Энциклопедическом словаре Брокгауза и Ефрона стеарину посвящено около семи страниц мелкого текста и 16 рисунков, тогда как в современной пятитомной Химической энциклопедии — всего четыре строчки).

Сейчас свечи делают в основном из парафина — бесцветного воскообразного вещества, состоящего из смеси твердых предельных неразветвленных углеводородов состава $C_n H_{2n+2}$, содержащих от 16 до 30 атомов углерода в молекуле. Парафин легче воды, легко плавится (при 45–65 °С). Его получают главным образом при переработке нефти, которая, в зависимости от месторождения, может содержать от долей процента до 20% и более парафина. Парафин при комнатной температуре химически инертен, а при высокой температуре легко сгорает с выделением углекислого газа и воды и почти не образуя копоти. Парафином пропитывают и часть спички, прилегающей к головке, чтобы древесина легче загорелась.

Для правильного горения свечи очень важен фитиль, который должен сгорать без остатка одновременно с парафином. Современный фитиль делают из

хлопчатобумажных нитей, пропитанных солями фосфорной и борной кислот. Эти вещества способствуют тому, что целлюлоза, из которой состоит в основном хлопок, сгорает без остатка. А ведь когда-то снятие нагара со свечей было целой проблемой; для этой цели выпускались специальные ножницы. Важен и диаметр фитиля: слишком толстый даст коптящее пламя, а у слишком тонкого пламя будет маленьким и может погаснуть. Скорость, с которой сгорает свеча, зависит, помимо прочего, от скорости притока воздуха в зону горения. Нагретый пламенем горячий воздух поднимается вверх, а на его место снизу и сбоку приходят струи холодного воздуха. Он охлаждает верхний ободок свечи и не дает расплавиться находящемуся там воску, поэтому расплавленный воск оказывается в «чашечке» из твердого воска и не выливается. Космонавт в космическом корабле, находящемся на земной орбите, не смог бы наблюдать за горящей свечой: в отсутствие силы тяжести горячий воздух вверх не поднимется, а свежий не сможет подойти к зоне горения, и свеча быстро гаснет.

После зажигания свечи огонь быстро растапливает часть парафина около фитиля, образуя небольшую лужицу. Жидкий парафин под действием капиллярных сил поднимается по фитилю вверх — так же поднимается вода от корней растения к его ветвям и листьям. Добравшись до горячей зоны, парафин частично испаряется, а частично разлагается. Испаряются в основном более легкие парафиновые углеводороды. Температура в самой верхней части горящего фитиля составляет около $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Этого вполне достаточно, чтобы закипели и более тяжелые углеводороды. Так, гексакан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ кипит при температуре $286,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, эйкозан $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ — уже при $343\text{ }^{\circ}\text{C}$, докозан $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ — при $368,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Но тяжелые углеводороды при высокой температуре

и атмосферном давлении не кипят, а разлагаются. Практически сразу же после испарения разлагаются в горячей зоне и легкие углеводороды; продукты разложения запускают целый каскад сложных химических превращений, о которых еще пойдет речь.

Непосредственно над горящим фитилем легко заметить темный несветящийся конус, температура в его нижней части равна $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в верхней — $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. В эту часть пламени кислород почти не доходит. Темный конус окружен желтым пламенем, которое и испускает свет; его температура — $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. А сбоку желтого пламени, в основном в нижней его части, виден тонкий слой голубого огня — это самая горячая часть пламени, ее температура — $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (температура в разных участках пламени была измерена с помощью термопар небольшого размера). Все эти особенности пламени (они характерны не только для свечи) также объясняются различными химическими процессами — в каждой зоне пламени они свои.

Фарадей иллюстрировал свои лекции простыми опытами, которые легко повторить в домашних условиях. С помощью тонких стеклянных трубочек он выводил вещества из разных участков пламени и показывал, что одни из них представляют собой еще не сгоревшую сажу, другие — горючие газы, которые можно поджечь на другом конце трубочки. Похожий опыт можно воспроизвести с помощью листа бумаги, свернутой в виде конуса. Если поджечь широкую часть бумажного конуса, расположенного горизонтально, из его узкой части начнут выделяться пары — продукты неполного разложения целлюлозы. При поджигании эти пары загораются. Продукты неполного сгорания обуславливают запах, который появляется, когда свечу гасят. Эти продукты в виде белого дымка можно быстро поджечь спичкой или зажигал-

кой (которые нужно держать наготове зажженными), и тогда пламя снова охватит фитиль, «спустившись» на него сверху. Легко обнаруживается и один из продуктов горения — пары воды: если подержать над пламенем холодный и достаточно массивный (чтобы он не нагрелся) металлический предмет, он покроется каплями воды.

Химия пламени

Первые попытки проникнуть в сущность горения связаны с именами англичанина Роберта Бойля, француза Антуана Лорана Лавуазье, русского ученого Михаила Васильевича Ломоносова. Оказалось, что при горении вещество никуда не «исчезает», как наивно полагали когда-то, а превращается в другие вещества, в основном в газообразные и потому невидимые. Лавуазье в 1774 г. впервые показал, что при горении из воздуха уходит примерно пятая его часть, которую он назвал кислородом. Кислород, соединяясь при высокой температуре с компонентами горючего вещества, превращает его чаще всего в углекислый газ и пары воды, суммарная масса которых при полном сгорании равна суммарной массе сгоревшего вещества и израсходованного кислорода. Впоследствии содержание кислорода в атмосферном воздухе было уточнено: его там 20,95% по объему. Если бы кислорода в атмосфере было в несколько раз больше или если бы в воздухе не было разбавляющего кислород инертного азота, первый же лесной пожар на Земле закончился бы катастрофой. Когда в начале космических полетов американцы попытались использовать для дыхания космонавтов кислород при давлении $1/5$ атмосферного, не разбавленный инертным газом, оказалось, что пожар в такой атмосфере погасить очень трудно.

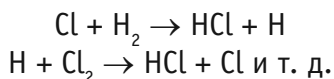
В течение XIX века ученые достаточно подробно исследовали физические, а также некоторые химические процессы, сопровождающие горение. Необходимость таких работ была вызвана прежде всего пожарами и катастрофическими взрывами в шахтах. Но только в последней четверти XX века были выявлены основные химические реакции, сопровождающие горение. Однако до сих пор в химии пламени осталось немало «темных пятен». Их исследуют самыми современными методами во многих лабораториях. В нашей стране — в московском Институте химической физики, в новосибирском Институте химической кинетики и горения, в ряде других исследовательских центров, в том числе на вузовских кафедрах, изучающих физику и химию горения и взрыва. Регулярно проводятся сессии Научного совета Российской академии наук по горению и взрыву, проходят семинары по физике и химии горения и взрыва. Цель этих исследований многогранна. С одной стороны, необходимо максимально оптимизировать процессы горения в топках ТЭЦ и в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания, предотвратить взрывное горение (детонацию) при сжатии в цилиндре автомобиля воздушно-бензиновой смеси. Для этого разрабатываются специальные антидетонационные присадки, повышающие октановое число бензина, а также ведется поиск более «чистых» с экологической точки зрения видов топлива. С другой стороны, необходимо уменьшить количество вредных веществ, образующихся в процессе горения, и одновременно — искать более эффективные средства тушения огня, в том числе во время лесных пожаров.

Существует два вида пламен. В одном из них горючее вещество — топливо и окислитель (чаще всего это кислород воздуха) подводятся к зоне горения, принудительно или самопроизвольно, порознь и сме-

шиваются в пламени. В другом — топливо и окислитель смешиваются заранее и потому такие смеси могут гореть (или даже взрываться) в отсутствие воздуха; примером могут служить пороха, пиротехнические смеси для фейерверков, ракетные топлива. Горение может происходить как с участием кислорода, поступающего в зону горения с воздухом, так и при помощи кислорода, заключенного в веществе-окислителе. Примером последнего может служить бертолетова соль (хлорат калия KClO_3); это вещество легко отдает кислород. Сильный окислитель — азотная кислота HNO_3 в чистом виде воспламеняет многие органические вещества. Нитраты — соли азотной кислоты (например, в виде удобрения — калийной или аммиачной селитры), являясь сильными окислителями, легко воспламеняются, если смешаны с горючими веществами. Еще один мощный окислитель, тетраоксид азота N_2O_4 , — компонент ракетных топлив. Кислород могут заменить и такие сильные окислители, как, например, хлор (в хлоре горят многие вещества и даже металлы) или фтор (чистый фтор — один из самых сильных окислителей, в его струе горит даже вода!).

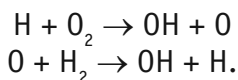
Основы теории горения и распространения пламени были заложены в конце 20-х гг. прошлого столетия. В результате этих исследований были открыты так называемые разветвленные цепные реакции. За это открытие отечественный физикохимик Николай Николаевич Семенов и английский исследователь Сирил Хиншелвуд были в 1956 г. удостоены Нобелевской премии по химии. Более простые неразветвленные цепные реакции были открыты еще в 1913 г. немецким химиком Максом Боденштейном на примере реакции водорода с хлором. Суммарно реакция выражается простым уравнением $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$. Но на самом деле она идет с участием очень активных

осколков молекул — так называемых свободных радикалов. Под действием света в ультрафиолетовой и синей области спектра или при высокой температуре молекулы хлора распадаются на атомы, которые и начинают длинную (иногда до миллиона звеньев) цепочку превращений; каждое из этих превращений называется элементарной реакцией:



На каждой стадии (звене реакции) происходит исчезновение одного активного центра (атома водорода или хлора) и одновременно появляется новый активный центр, продолжающий цепь. Цепи обрываются, когда встречаются две активные частицы, например, $\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$. Каждая цепь распространяется очень быстро, поэтому если генерировать «первоначальные» активные частицы с высокой скоростью, реакция пойдет так быстро, что может привести к взрыву.

Н.Н. Семенов и С. Хиншелвуд обнаружили, что реакции горения паров фосфора и водорода идут иначе: малейшая искра или открытое пламя могут вызвать взрыв даже при комнатной температуре. Оказалось, что эти реакции являются разветвленно-цепными. Это означает, что активные частицы в ходе реакции как бы «размножаются», то есть при исчезновении одной активной частицы появляются две или три. Например, в смеси водорода и кислорода, которая может спокойно храниться сотни лет, если нет внешних воздействий, появление по той или иной причине активных атомов водорода запускает такой процесс:



Таким образом, за ничтожный промежуток времени одна активная частица (атом Н) превращается в три (атом водорода и два гидроксильных радикала ОН), которые запускают уже три цепи вместо одной. В результате число цепей лавинообразно растет, что практически моментально приводит к взрыву смеси водорода и кислорода, поскольку в этой реакции выделяется много тепловой энергии. Атомы кислорода присутствуют в пламени и при горении других веществ; их можно обнаружить, если направить струю сжатого воздуха поперек верхней части пламени горелки, при этом в воздухе обнаружится характерный запах озона: это атомы кислорода «прилипли» к молекулам кислорода с образованием молекул озона: $O + O_2 = O_3$, которые и были вынесены из пламени холодным воздухом.

Возможность взрыва смеси кислорода (или воздуха) со многими горючими газами — водородом, угарным газом, метаном, ацетиленом — зависит от условий, в основном от температуры, состава и давления смеси. Так, если в результате утечки бытового газа на кухне (он состоит в основном из метана) его содержание в воздухе превысит 5%, то смесь взорвется от пламени спички или зажигалки и даже от маленькой искры, проскочившей в выключателе при зажигании света. Взрыва не будет, если цепи обрываются быстрее, чем успевают разветвляться. Именно так английскому химику Гемфри Дэви удалось, ничего не зная о химии пламени, разработать в 1816 г. безопасную лампу для шахтеров. В этой лампе открытый огонь был отгорожен от внешней атмосферы (которая могла оказаться взрывоопасной) частой металлической сеткой. На поверхности металла активные частицы эффективно исчезают, превращаясь в стабильные молекулы и потому не могут проникнуть во внешнюю среду.

Полный механизм разветвленно-цепных реакций очень сложен и может включать более сотни элементарных реакций! К разветвленно-цепным относятся многие реакции окисления и горения неорганических и органических соединений. Разветвленно-цепной является также реакция деления ядер тяжелых элементов, например, плутония или урана под действием нейтронов, которые выступают аналогами активных частиц в химических реакциях. Проникая в ядро тяжелого элемента, нейтроны вызывают его деление, что сопровождается выделением очень большой энергии; одновременно из ядра вылетают новые нейтроны, которые вызывают деление соседних ядер. Примечательно, что химические и ядерные разветвленно-цепные процессы описываются сходными математическими моделями.

Чтобы началось горение, нужно выполнить ряд условий. Прежде всего, температура горючего вещества должна превышать некоторое предельное значение, которое называется температурой воспламенения. Знаменитый роман Рэя Брэдбери «451° по Фаренгейту» назван так потому, что выше этой температуры (она соответствует 233 °С) воспламеняется бумага. Это так называемая температура воспламенения, выше которой твердое топливо выделяет горючие пары или газообразные продукты разложения в количестве, достаточном для их устойчивого горения. Примерно такая же температура воспламенения и у сухой сосновой древесины. Поэтому для того, чтобы дрова в костре или печке загорелись, их необходимо нагреть до этой температуры (нагревание происходит при горении бумаги, щепок и других материалов, применяемых для растопки). Затем огонь уже поддерживает сам себя за счет теплоты, выделяющейся при горении.

Цвет пламени зависит от горючего вещества и избытка кислорода. Так, пламя водорода на воздухе

бесцветно и потому невидимо. Если пламя окрашено, то это значит, что в нем светятся мельчайшие частицы сгорающего топлива. Вообще, свечение твердых тел и газов зависит от температуры. Чем выше температура, тем энергичнее сталкиваются атомы и молекулы. Энергия столкновения передается электронам, которые переходят на более высокий энергетический уровень. Самопроизвольное возвращение электронов в исходное состояние сопровождается излучением квантов света — фотонов. Если нагревать твердое тело, то по мере повышения температуры его цвет постепенно переходит от красного к желтому и, наконец, белому («белое каление»). Свечение же раскаленных частиц в газах зависит от их химической природы. Так, возбужденные атомы ртути в люминесцентных лампах испускают много невидимых ультрафиолетовых лучей, а люминофор на стенках лампы превращает их в видимый свет. Атомы гелия испускают желтый свет, неона — оранжевый, аргона — зеленовато-голубой и т. д. Атомы ртути и благородных газов в трубках возбуждаются электрическим разрядом. В пламени возбуждение электронов происходит не только из-за высокой температуры, но и за счет энергии разнообразных химических реакций.

Известно, что горящий магний испускает ослепительный белый свет. Этим когда-то пользовались фотографы, освещая объект фотографирования. В горящем магнии светится раскаленный теплотой реакции ее продукт — твердый оксид магния MgO . Возбужденные атомы, а также частицы, состоящие из нескольких атомов, испускают свет со строго определенными длинами волн (на этом основан спектральный анализ, позволяющий по свечению распознавать атомы разных элементов). Испускание света раскаленными частицами используется в пиротехнических со-

ставах — смесях горючего вещества, окислителя и веществ, окрашивающих пламя (обычно это соли металлов). При высокой температуре, которую дает горящий состав, соединения металлов светятся разными цветами: стронций дает карминово-красный цвет, натрий — желтый, барий — зеленый, медь — синий. Искрящиеся «звездочки» содержат порошки металлов (магния, алюминия). Порох, смешанный с чугунными опилками, дает при сгорании красивый сноп искр. Небольшой и безопасный «фейерверк» можно устроить дома таким образом. Если сильно сжать корку мандарина или апельсина, из нее брызнет струйка жидкости. Она содержит эфирное масло: направленная на огонь, струйка дает в воздухе красивые вспышки пламени.

Температура пламени зависит от природы горючего вещества и от условий горения. Так, температура в пламени метана на воздухе достигает 1900°C , а при горении в кислороде — 2700°C . Еще более горячее пламя дают при сгорании в чистом кислороде водород (2800°C) и ацетилен (3000°C); недаром пламя ацетиленовой горелки легко режет почти любой металл. Самая же высокая температура — около 5000°C (она зафиксирована в Книге рекордов Гиннеса) дает при сгорании в кислороде легкокипящая жидкость — субнитрид углерода C_4N_2 (это вещество имеет строение дицианоацетилена $\text{NC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$). А по некоторым сведениям, при горении в атмосфере озона температура может доходить до 5700°C ! Если же эту жидкость поджечь на воздухе, она сгорит красным коптящим пламенем с зелено-фиолетовой каймой. С другой стороны, известны и холодные пламена. Так, например, горят при низких давлениях пары фосфора. Сравнительно холодное пламя получается и при окислении в определенных условиях сероуглерода

и легких углеводов; например, пропан дает холодное пламя при пониженном давлении и температуре от 260 до 320 °С.

Только в последней четверти XX века стал проясняться детальный механизм сложных процессов, происходящих в пламени многих горючих веществ. Механизм этот очень сложный. Исходные молекулы обычно слишком велики, чтобы, реагируя с кислородом, непосредственно превратиться в продукты реакции. Так, например, горение октана, одного из компонентов бензина, выражается уравнением $2C_8H_{18} + 25O_2 \rightarrow 16CO_2 + 18H_2O$. Однако все 16 атомов углерода и 36 атомов водорода в двух молекулах октана никак не могут одновременно соединиться с 50 атомами кислорода! Не могут такие процессы одновременного разрыва и образования многих химических связей происходить и в более простых с виду реакциях, например, при горении метана $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$. Для этого должно разорваться сразу несколько химических связей и образоваться несколько новых связей. Ни одно горючее вещество не горит таким образом. Реакция горения происходит многостадийно — таким образом, чтобы на каждой стадии разрывалось и образовывалось лишь небольшое число химических связей. Таким образом, суммарный процесс горения состоит из множества последовательно протекающих элементарных реакций, совокупность которых и представляется наблюдателю как пламя. Сложность изучения элементарных реакций заключается прежде всего в исключительно малой концентрации в пламени реакционноспособных промежуточных частиц. Поэтому трудно и обнаружить эти частицы, и, тем более, установить их химический состав и изучить реакционную способность.

Оптическое зондирование разных участков пламени с помощью лазеров позволило установить каче-

ственный и количественный состав присутствующих там активных частиц — осколков молекул горючего вещества. Оказалось, что даже в простой с виду реакции горения водорода в кислороде $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ происходит более 20 элементарных реакций с участием молекул O_2 , H_2 , O_3 , H_2O_2 , H_2O , активных частиц H , O , OH , HO_2 . Вот, например, что написал об этой реакции английский химик Кеннет Бэйли в 1937 г.: «Уравнение реакции соединения водорода с кислородом — первое уравнение, с которым знакомится большинство начинающих изучать химию. Реакция эта кажется им очень простой. Но даже профессиональные химики бывают несколько поражены, увидев книгу в сотню страниц под названием «Реакция кислорода с водородом», опубликованную Хиншелвудом и Уильямсоном в 1934 г.». К этому можно добавить, что в 1948 г. была опубликована значительно бóльшая по объему монография А.Б. Налбандяна и В.В. Воеводского под названием «Механизм окисления и горения водорода».

Современные методы исследования позволили изучить отдельные стадии подобных процессов, измерить скорость, с которой различные активные частицы реагируют друг с другом и со стабильными молекулами при разных температурах. Зная механизм отдельных стадий процесса, можно «собрать» и весь процесс, то есть смоделировать пламя. Сложность такого моделирования заключается не только в изучении всего комплекса элементарных химических реакций, но и в необходимости учитывать процессы передвижения (диффузии) частиц, теплопереноса и конвекционных потоков в пламени (именно последние приводят к непередаваемой игре языков горящего костра). Изучение в последние десятилетия всех указанных процессов и их компьютерное моделирование дает ключ к управлению процессами горения,

что важно и для увеличения эффективности сжигания топлива в топке, и для повышения тяги при сгорании ракетных топлив.

Основное топливо современной промышленности — углеводороды, начиная от простейшего, метана, и кончая тяжелыми углеводородами, которые содержатся в мазуте. При этом только метан CH_4 и этан C_2H_6 имеют общий механизм горения, но и он очень сложен. Так, в пламени этана (одного из компонентов природного газа) присутствуют и принимают самое активное участие в химических реакциях множество молекул и нестабильных промежуточных частиц: CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , C_2H_6 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_3 , C_2H_2 , C_2H , CH_3O , CH_2O , CHO , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ и т. д. Пламя даже простейшего углеводорода — метана может включать до 100 элементарных реакций! При этом далеко не все из них изучены достаточно подробно. Поэтому не удивительно, что современное химическое описание пламени более тяжелых углеводородов может занимать сотни страниц...

Когда горят тяжелые углеводороды, например, те, что содержатся в парафине, их молекулы не могут достичь зоны горения, оставаясь целыми. Еще «на подходе» к пламени они из-за высокой температуры расщепляются на осколки, без всякого участия кислорода. При этом от молекул обычно отщепляются группы, содержащие два атома углерода, например, $\text{C}_8\text{H}_{18} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_{13}$. Если образуются активные частицы с нечетным числом атомов углерода, они могут отщеплять атомы водорода, образуя соединения с двойными $\text{C}=\text{C}$ и тройными $\text{C}\equiv\text{C}$ связями. Было обнаружено, что в пламени эти соединения могут вступать в реакции, которые не были ранее известны химикам, поскольку вне пламени они не идут, например, $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}$, $\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H} + \text{H}$.

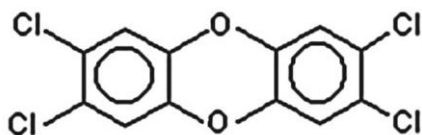
Постепенная потеря водорода исходными молекулами приводит к увеличению в них доли углерода, пока не образуются частицы C_2H_2 , C_2H , C_2 . Зона синеголубого пламени обусловлена свечением в этой зоне возбужденных частиц C_2 и CH . Если доступ кислорода в зону горения ограничен, то эти частицы не окисляются, а собираются в агрегаты — полимеризуются по схеме $C_2H + C_2H_2 \rightarrow C_4H_2 + H$, $C_2H + C_4H_2 \rightarrow C_6H_2 + H$ и т. д. В результате образуются частицы сажи, состоящие почти исключительно из атомов углерода. Они имеют форму крошечных шариков диаметром до 0,1 микрометра, которые содержат примерно миллион атомов углерода. Такие частицы при высокой температуре дают хорошо светящееся пламя желтого цвета. В верхней части пламени свечи эти частицы сгорают, поэтому пламя не дымит. Если же происходит дальнейшее слипание этих аэрозольных частиц, то образуются более крупные частицы сажи. В результате пламя (например, горячей резины) дает черный дым. Такой дым появляется, если в исходном топливе повышена доля углерода относительно водорода. Примером могут служить скипидар — смесь углеводородов состава $C_{10}H_{16}$ (C_nH_{2n-4}), бензол C_6H_6 (C_nH_{2n-6}), другие горючие жидкости с недостатком водорода — все они при горении коптят. Коптящее и ярко светящееся пламя дает горящий на воздухе ацетилен C_2H_2 (C_nH_{2n-2}); когда-то такое пламя использовали в ацетиленовых фонарях, установленных на велосипедах и автомобилях, в шахтерских лампах. И наоборот: углеводороды с высоким содержанием водорода — метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} (общая формула C_nH_{2n+2}) горят при достаточном доступе воздуха почти бесцветным пламенем. (Смесь пропана и бутана в виде жидкости под небольшим давлением находится в зажигалках, а также в баллонах, которые

используют дачники и туристы; такие же баллоны установлены на автомобилях, работающих на газе.) Сравнительно недавно было обнаружено, что в копоти часто присутствуют шарообразные молекулы, состоящие из 60 атомов углерода; их называли фуллеренами, а открытие этой новой формы углерода было ознаменовано присуждением в 1996 г. Нобелевской премии по химии.

При недостаточном доступе воздуха к зоне горения частицы углерода при высокой температуре реагируют с молекулами воды и углекислого газа; эти реакции можно записать в виде $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ и $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$. В результате появляется очень опасный продукт неполного сгорания — оксид углерода(II) (он же угарный газ CO). Его молекулы при вдыхании прочно связываются с молекулами гемоглобина крови, блокируя таким образом перенос кислорода из легких к тканям организма — человек «угорает», и если ему вовремя не оказать помощь, наступает смерть от удушья. Коварность угарного газа в том, что он не имеет запаха (природный газ тоже не имеет запаха, но к бытовому газу специально примешивают сильно пахнущие соединения).

Химическое описание пламени осложняется тем, что при высокой температуре реакционноспособным становится азот воздуха, который, реагируя с кислородом при температуре выше $2000^\circ C$, образует оксиды азота NO и NO_2 . Эти реакции, а также неполное сгорание и присутствие в топливе соединений серы приводят к загрязнению атмосферы, а также вызывают кислотные дожди. Поэтому изучение процессов, сопровождающих горение, позволяет регулировать пламя так, чтобы свести к минимуму вредные выбросы, а кроме того, разрабатывать более эффективные антипирены, делающие изделия негорючими.

Говоря о вредных продуктах горения, следует иметь в виду, что при сжигании мусора в костер нередко попадают старые куски резины, рубероид, изделия из пластмасс. Резина при горении выделяет много копоти, в которой присутствуют очень опасные вещества, вызывающие рак — канцерогены. Не менее опасные вещества выделяются при горении полимеров, особенно хлорсодержащих (поливинилхлорид, винипласт, пластикат). Из таких полимеров делают обложки для книг и тетрадей, изоляционные покрытия проводов, дождевые плащи, надувные игрушки, плитки для пола, некоторые виды искусственной кожи, тару для пищевых продуктов. Хлорированные полимеры при горении дают неровное пламя с зеленоватой каймой. При этом образуются в небольших количествах хлорированные диоксины, которые относятся к самым ядовитым органическим соединениям (их токсичная доза составляет всего сотые доли миллиграмма на килограмм массы). Поэтому подобные отходы следует не сжигать, а закапывать в землю, подальше от жилья.



Формула 3,4,7,8-тетрахлордибензодиоксины

Химическая грелка

Многие химические реакции идут с выделением теплоты, иногда значительной. Такие реакции называются экзотермическими. Самая известная и широко используемая экзотермическая реакция — это горение. Каждый может вспомнить множество примеров практического использования такой реакции — от

обогрева помещения горящими в печке дровами до мощных ракетных двигателей.

Другие применения экзотермических реакций редки. В школе на уроках химии рассказывают, что при разбавлении концентрированной серной кислоты водой нужно лить кислоту в воде, а не наоборот. Иногда это положение иллюстрируют рифмованно: «Сначала вода, потом кислота, иначе случится большая беда». В англоязычных странах — свой стишок на ту же тему:

The water should be in before you add the H_2SO_4 .
Or else you might not feel too well:
You might not even live to tell!

Причина — в физико-химическом процессе гидратации — реакции с водой — ионов H^+ (и отчасти HSO_4^-), который сопровождается большим выделением теплоты. Этот процесс использовал знаменитый своими выходками американский физик Роберт Вуд, обогревая руки своей невесты во время катания в санях при сильном морозе. Вот как этот случай описан самим Вудом (цитируется по книге В. Сибрука «Роберт Вильямс Вуд. Современный чародей физической лаборатории»).

«У нее замерзли руки, и я сказал: “Хорошо бы достать бутылку с горячей водой!” — “Замечательно! Только где же мы ее возьмем?” — “Я сейчас сделаю ее” — ответил я и вынул из-под сиденья винную бутылку, на три четверти полную холодной воды. Потом достал оттуда же флакон с серной кислотой и налил немного похужей на сироп жидкости в воду. Через десять секунд бутылка так нагрелась, что ее нельзя было держать в руках. Когда она начинала остывать, я добавлял еще кислоты, а когда кислота перестала поднимать температуру, — достал банку с палочками едкого

натра и понемногу подкладывал их. Таким способом бутылка была нагрета почти до кипения всю поездку».

Теплота нейтрализации серной кислоты щелочью равна 0,57 кДж на 1 г H_2SO_4 . Но «способ Вуда» довольно рискованный: если бы бутылка лопнула, были бы большие неприятности. Были разработаны различные варианты «химических» грелок, основанные на протекании в них той или иной необратимой химической реакции. Вариантом «вудовской грелки» была немецкая, в которой теплота выделялась за счет гашения извести — реакции, известной каждому школьнику: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$. В реакции с водой 1 г CaO выделяется почти 0,8 кДж тепловой энергии. В СССР когда-то выпускались грелки, в которых окисление железных опилок давало в течение почти суток температуру 100 °С. Работа таких грелок была основана на реакции $4\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, которая дает 7,3 кДж на 1 г железа. А если заставить идти при невысоких температурах «алюминотермическую реакцию» $8\text{Al} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Fe}$, она даст 15,4 кДж на 1 г алюминия. Целый день могли работать грелки, в которых протекала реакция вытеснения меди более активными металлами: $2\text{Al} + 3\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2 + 3\text{Cu} + \text{HCl}$. Несколько суток (при заправке 200 г) могли работать грелки, в которых алюминиевый порошок был заменен железным: $\text{Fe} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{Cu}$; эта реакция менее энергичная, зато идет дольше. Намного дешевле грелки, в которых порошок железа или тонкая железная проволока подвергаются коррозии под действием кислорода воздуха в присутствии водного раствора поваренной соли. Исходные реагенты в таких одноразовых грелках не регенерируются, и грелку после использования приходится выбрасывать. Бывают и грелки многократного действия. В такую грелку, как в зажигалку, заливают горючее, на-

пример, спирт или бензин. В отличие от зажигалки, жидкость в этой грелке медленно окисляется без видимого пламени на катализаторе — тонкой платиновой проволоке. Тепловой эффект «каталитических грелок» намного выше. Так, при полном окислении 1 г этилового спирта выделяется 29,8 кДж/г, а 1 г бензина — почти 42 Дж/г, что почти на два порядка превышает тепловой эффект «вудовской грелки»! Выпускаясь в СССР «Грелка каталитическая» ГК-1 работала на бензине и могла на одной заправке давать температуру до 60 °С в течение полусуток.

В рассмотренных грелках находятся огнеопасные или едкие реагенты. Однако «химическая грелка» может быть совершенно безопасной. Действие таких грелок основано на том, что при кристаллизации вещества из расплава (а в ряде случаев и из раствора) происходит выделение тепловой энергии (она называется теплотой кристаллизации, которая равна теплоте плавления). Так, при кристаллизации (замерзании) воды выделяется 0,334 кДж/г. Замерзание больших количеств воды в водоемах в начале зимы сглаживает температурные колебания в воздухе. Почти не отстает от воды в этом отношении аммиак: теплота кристаллизации 0,333 кДж/г. Для сравнения приведены теплоты кристаллизации еще нескольких веществ (в кДж/г): монохлоруксусная кислота 0,206, бензол 0,126, нафталин 0,151, цинк 0,102, аммиачная селитра 0,080. Видно, что тепловой эффект от этих грелок намного ниже, чем от рассмотренных ранее, зато они безопасные и обратимые. Однако реально воспользоваться этой теплотой для «химической грелки» непросто. Расплавы металлов по понятным причинам не годятся. Вода не может замерзнуть в нужный нам момент (получить переохлажденную воду трудно, а в больших количествах невозможно).

А чтобы получить теплоту из раствора, причем получить в нужный нам момент, необходимо иметь переохлажденный раствор (или расплав) вещества, воздействием на который тем или иным способом можно вызвать быструю кристаллизацию. При этом выделяется энергия, которая ранее была затрачена на расплавление соли. В выпускаемых промышленностью грелках этого типа находится неорганическая соль, которая легко образует переохлажденный раствор. А «механическим пускателем», запускающим процесс кристаллизации, служит помещенная внутри герметичного пакета металлическая мембрана. Для запуска грелки достаточно эту мембрану просто согнуть: она щелкнет и запустит кристаллизацию. Время работы солевой грелки зависит от ее размера и температуры окружающего воздуха.

Однако выбор вещества, который можно использовать в солевой грелке, невелик. Самое известное вещество этого типа — тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, широко применявшийся ранее (под названием гипосульфит) в качестве фиксирующего раствора в черно-белой фотографии. При нагревании этой соли, внешне очень похожей на крупный сахарный песок, до $48,5^\circ\text{C}$ происходит полное растворение тиосульфата в своей собственной кристаллизационной воде с образованием насыщенного раствора; выглядит это как «плавление» твердого вещества. Если вещество было чистое, то образовавшийся раствор можно осторожно охладить до комнатной температуры и он останется жидким (для предотвращения быстрой кристаллизации к раствору иногда добавляют немного глицерина или хлористого кальция). Но стоит бросить в такой раствор кристаллик тиосульфата или воздействовать на раствор механически, как он очень быстро перейдет в кристалличе-

ское состояние (в присутствии указанных выше примесей замедляется процесс кристаллизации и повышается продолжительность работы грелки). При этом на 1 г соли выделится 0,094 кДж.

Аналогичным свойством обладает десятиводный сульфат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль, в природе — минерал мирабилит). Она «плавится» при нагревании до $32,4^\circ\text{C}$, а теплота кристаллизации составляет 0,076 кДж/г. Однако переохладить насыщенный раствор сульфата натрия труднее. В солевых грелках часто используется ацетат натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который «плавится» при 58°C (теплота кристаллизации около 0,28 Дж/г). Теоретически можно использовать и более редкие соли, например, тригидрат перхлората лития $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Эта соль «плавится» при $94,3^\circ\text{C}$, а теплота кристаллизации очень высока и составляет 0,305 кДж/г. Шестиводный перхлорат магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отличается прекрасной растворимостью в воде (99 г безводной соли в 100 мл воды при комнатной температуре), однако плавится при 193°C , поэтому на практике не используется. Намного ниже (при $71,9^\circ\text{C}$) плавится $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (теплота 0,125 кДж/г). Для перевода солевой грелки в исходное состояние достаточно погрузить их на 15-20 минут в горячую воду (температура зависит от типа соли) до полного исчезновения кристаллов.

Существует патент на солевые грелки, в которых используются эвтектические смеси солей, которые плавятся при более низких температурах, чем компоненты. Например, смесь состава $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ в мольном соотношении 62:38 плавится при $64,0^\circ\text{C}$ (теплота 0,243 кДж/г). Очень низкой температурой плавления ($40,0^\circ\text{C}$) отличается эвтектическая смесь $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при мольном соотношении 2:1 (теплота плавления 0,300 кДж/г). В некоторых та-

ких смесях используется поваренная соль, например, $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ (мольное соотношение 91:9, температура плавления $87,7^\circ\text{C}$, теплота плавления $0,304$ кДж/г).

Химики разоблачают подделки

Когда картины великих художников начали цениться на вес золота, стали появляться во все возрастающих масштабах подделки. Конечно, подделать картину художника эпохи Возрождения несравненно труднее, чем написанную в начале XX века. Ведь при этом необходимо учитывать естественное старение основы, растрескивание лака, сложности техники старых мастеров и проблемы с красками (экспертиза легко отличит природный ультрамарин или пурпур от синтетического красителя). Тем не менее время от времени появляются великие фальсификаторы, настоящие мастера своего дела, разоблачение которых порой занимает не одно десятилетие. И в этом деле решающим фактором часто становится исследование картины с применением самых современных и точных физических и химических методов.

В настоящее время в распоряжении экспертов имеются разнообразные методы, не оставляющие никаких шансов фальсификаторам «древностей». Среди самых простых — давно используемые приемы фотографирования картин в ультрафиолетовых и инфракрасных лучах, рентгеновская фотография, да и обычный микроскоп может о многом рассказать специалисту. Например, размер частиц минеральных пигментов и их форма (а до начала XIX века краски растирали вручную) могут оказаться характерными для данной школы или эпохи.

Рентгенография помогает распознать тип используемых материалов. Рентгеновские лучи слабо поглощаются холстом, картоном, деревом, органическими красителями; сильнее гипсом и легкими минеральными пигментами; еще сильнее — охрой, цинковыми белилами и другими пигментами, содержащими металлы середины таблицы Менделеева; очень сильно поглощают рентгеновское излучение свинцовые белила, киноварь (красная краска на основе сульфида ртути) и другие соединения тяжелых металлов. Изменяя напряжение на рентгеновской трубке, можно добиться проникновения лучей на разную глубину, и таким образом просматривать картину слой за слоем — вплоть до канвы.

В ультрафиолетовых лучах современные пигменты часто светятся совсем не так, как старинные. Инфракрасные лучи легче проходят сквозь помутневший лак и позволяют разглядеть детали, не видимые при обычном освещении. Иногда удается даже разглядеть под внешним слоем краски первоначальный набросок картины того же автора. Анализ таких рисунков на картинах Иеронима Босха, в частности, характерный нажим, позволил установить, что автор был левшой; это дало возможность отличить картины Босха от картин его многочисленных подражателей.

Рассмотренные методы привлекательны тем, что не наносят никакого вреда картине. Но иногда приходится брать на анализ небольшой фрагмент картины, чтобы эксперты смогли провести микрохимический анализ красок. Такой анализ часто позволяет уточнить как эпоху, так и место создания картины. Старые мастера сами готовили краски, часто используя пигменты, добытые из местных источников. Так, в античные времена использовали свинцовые белила (основной карбонат свинца), киноварь (природная красная модификация сульфида ртути), малахит (ос-

новой карбонат меди), индиго (его получали из сока тропических растений), кошениль (выделяли из насекомых), шафран (желтая краска из высушенных и измельченных цветков шафрана).

В Средние века к этим пигментам добавилась мумия из Египта (коричневый гидратированный оксид железа), кверцитрон (желтая краска из коры бархатного дуба), ультрамарин, «кельнская земля» (пигмент из бурого угля), китайская тушь. И только в XIX веке появились многочисленные синтетические неорганические пигменты — кадмиевый желтый (CdS), хромовый оранжевый (PbCrO_4), искусственный ультрамарин (алюмосиликат состава $2(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$), ауреолин, или кобальтовый желтый ($\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$) и другие. В XX веке в обиход художников вошли титановые белила (на основе TiO_2), марсовые пигменты (получаемые прокаливанием осадка от смешения гашеной извести и железного купороса), различных оттенков соединения марганца.

Разнообразие стойких пигментов с высокой кроющей способностью позволило художникам значительно обогатить свою палитру. Для фальсификаторов же появилась дополнительная головная боль: не внести в «старинную» картину пигмент, который вошел в обиход позднее. Например, некоторые подделки под старых голландских мастеров были разоблачены, когда спектральными методами в них обнаружили тенарову синь. В то же время было известно, что в Голландии эту кобальтовую краску начали использовать лишь с 1840 г.

Используются для установления времени создания картины и методы радиоактивной датировки. Об одном из них, с использованием излучения радия и полония, было рассказано в первой главе.

Химические рекорды

Люди практически ничего не знают о вкладе химии в их собственное благополучие, зато нет недостатка в публикациях и сообщениях на тему загрязнения окружающей среды, так или иначе связанного с химическими веществами. Проблема хемофобии (слово происходит от греч. *phobos* — страх) достигла такого уровня, что некоторые ведущие химические компании поспешили исключить слово «химия» из своих фирменных знаков. В этой главе будет рассказано о ряде достижений, которые, как и спортивные рекорды, достойны того, чтобы о них знали. Некоторые из приведенных фактов, с соответствующими комментариями, взяты из известной Книги рекордов Гиннеса, некоторые — из справочных изданий и Химической энциклопедии (1988–1998), большинство — из изданной в ФРГ в 1999 г. книги Р. Фауста, Г. Кнауза и У. Зимеллинга «Мировые рекорды в химии».

Элементы, атомы и молекулы

Самый распространенный элемент: в земной коре (литосфере) — кислород (46,60% по массе), в атмосфере — азот (78,09%), вне Земли — водород (90%). Самый редкий элемент из существующих в природе — аstat (во всей земной коре его всего лишь 0,16 г).

Из простых веществ при обычных условиях самый тяжелый металл — иридий, его плотность 22,65 г/см³; чуть-чуть отстал от иридия осмий (22,61 г/см³). Гирю в виде шара из этих металлов радиусом всего 10 см вы не сможете даже оторвать от пола! Напомним, что плотность ртути — 13,6 г/см³ (это самая тяжелая при обычных условиях жидкость), а свинца — «всего» 11,3 г/см³. Самый легкий металл — литий (0,534 г/см³), он в 42 раза легче иридия, и даже легче бензина! Следующий по плотности металл натрий почти вдвое тяжелее.

Самое тяжелое газообразное простое вещество — радон (плотность 9,73 г/л), а самое легкое — водород (0,09 г/л, этот газ в 108 раз легче радона!). Если рассматривать не только элементы, то на роль самого тяжелого при комнатной температуре газа будет, вероятно, претендовать бесцветный фторид вольфрама(VI) WF₆ (12,9 г/л при 20 °C), а при температуре выше 50 °C — легколетучий UF₆. Если WF₆ охладить ниже 17 °C, он перейдет в очень тяжелую жидкость с плотностью 3,44 г/см³; ведро объемом 10 л с такой жидкостью будет весить более 34 кг! Еще тяжелее водный раствор смеси солей таллия муравьиной и малоновой кислот (формиата и малоната) в соотношении 1:1 по массе. При растворении этих солей в указанной пропорции в мини-

мальном количестве воды образуется раствор с уникальной плотностью 4,324 кг/л при 20 °С, а горячий раствор (при 95 °С) можно довести до плотности 5,0 кг/л. В таком растворе плавают, кварц, корунд и даже гранит. А самая легкая при комнатной температуре и атмосферном давлении жидкость — изопентан $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (0,62 г/см³). Жидкий бутан при температуре кипения (-0,5 °С) имеет плотность 0,58 г/см³, а жидкий водород при температуре кипения (-252,8 °С) — 0,071 г/см³; такая жидкость в 10-литровом ведре будет весить всего 710 г!

Самый твердый металл — технический хром (хром высокой степени чистоты не такой твердый), а самый мягкий — цезий. Наибольшая теплопроводность — у серебра, наименьшая — у ртути (почти в 50 раз меньше, чем у серебра); наибольшая электропроводность — тоже у серебра (следующими в порядке уменьшения электропроводности идут медь, золото и алюминий), а наименьшая — у германия (почти в 60 тысяч раз меньше, чем у серебра!). Самый высокий потенциал ионизации — у гелия-4 (24,59 эВ). Такую энергию имеют фотоны в дальней (вакуумной) ультрафиолетовой области с длиной волны 50 нм. Легче всего оторвать электрон от атома цезия — всего 3,89 эВ; атомы цезия могут подвергаться ионизации уже под действием солнечного света с длиной волны менее 320 нм.

Самая большая критическая масса — у урана-235: 48 кг (но так как уран очень тяжелый, радиус уранового шара в такой атомной бомбе невелик — всего около 9 см). Наименьшая — у калифорния-251: всего 10 г.

Наиболее ковкий металл — золото: из 1 г можно вытянуть проволоку длиной 2,4 км; такая золотая проволока в 10 раз тоньше человеческого волоса.

Самый тугоплавкий металл — вольфрам, он плавится при 3380 °С. При более высокой температуре (4215 °С) плавится лишь твердый раствор карбидов гафния и тантала.

Самый большой атом — вовсе не урановый (№ 92 в периодической системе) или атом одного из недавно открытых элементов конца периодической системы, например, дармштадтия (№ 110) или рентгения (№ 111). Действительно, радиус атома урана — самого тяжелого элемента, который Д.И. Менделеев разместил в конце своей знаменитой таблицы, равен 154 пм, тогда как диаметр еще 16 атомов превышает это значение. Самый большой из них — атом цезия (272 пм), второе «призовое место» занимает рубидий (250 пм), третье — калий (235 пм). Четвертое и пятое места заняли соответственно атомы бария (224 пм) и стронция (215 пм). Зато никаких неожиданностей при определении самого маленького атома; конечно, это атом первого элемента в периодической системе, атом водорода (37 пм).

По-видимому, здесь нужны комментарии. Сначала — о единицах измерения. Пикометр (от испанского *pico* — «малая величина») — первая составная часть наименований некоторых физических единиц, означающая одну триллионную (10^{-12}) долю исходной единицы. Например, 1 пФ (пикофарад) = (10^{-12}) фарада, 1 пм = (10^{-12}) м = 1000 нм (нанометров от греч. *nannos* — «карлик»; нанометр — миллиардная часть метра).

Теперь о самих значениях радиусов. Не следует думать, что для их измерения нужны какие-то изощренные методы анализа. Атомы можно рассматривать как шары. Тогда их радиус легко рассчитать, зная постоянную Авогадро, массу моля элемента, его плотность и строение кристаллической решетки. Послед-

нее необходимо для внесения поправки на «пустой объем» между шариками-атомами. Так, многие металлы имеют плотнейшую шаровую упаковку. При этом каждый атом-шар будет касаться 12 соседних: шесть из них разместятся вокруг него в одной плоскости, и еще по три — сверху и снизу, в образовавшихся «ямках» (это легко увидеть с помощью шариков из пластилина). Чисто геометрически можно показать, что если шары уложить таким способом, то они займут 74,05% всего объема (остальное приходится на пустоты между шарами).

Рассмотрим теперь атомы меди. Из справочника «Свойства неорганических соединений» следует, что радиус этих атомов равен 0,128 нм = 128 пм. Как получено это значение? Возьмем 1 моль ($6,022 \cdot 10^{23}$ атомов) меди. Его масса равна 63,55 г. Плотность меди (из того же справочника) равна 8,96 г/см³, поэтому 1 моль занимает объем $63,55/8,96 = 7,093$ см³. Из этого объема на сами атомы приходится $0,7405 \cdot 7,093 = 5,252$ см³, а один атом имеет объем $V = 5,252/6,022 \cdot 10^{23} = 0,8721 \cdot 10^{-23}$ см³. Как известно, объем шара $V = 4\pi r^3/3$, $r = \sqrt[3]{3V/4\pi} = 1,28 \cdot 10^{-8}$ см, что совпадает с данными справочника.

Почему же самые тяжелые атомы не самые большие? Здесь конкурируют два фактора: увеличение общего числа электронов (именно электронная оболочка, а не крошечное ядро, определяет размер атома) и усиление притяжения электронов к ядру. Так, в ряду лантаноидов и актиноидов с ростом атомного номера наблюдается не увеличение, а уменьшение радиуса атомов, несмотря на увеличение числа электронов в них (этот факт имеет существенное значение для химии этих элементов). Происходит это потому, что последовательное добавление f-электронов не может оказать серьезную

конкуренцию действию возрастающего заряда ядра на внешние s- и p-электроны: они становятся чуть ближе к ядру. В результате атом последнего лантаноида — лютеция на 7% меньше атома лантана (так называемое «лантаноидное сжатие»). Теперь не покажется удивительным, что самый большой размер атома — у цезия с его отдаленным от ядра s-электроном на внешней оболочке (атом франция должен иметь еще больший радиус, но этот элемент нестабилен и принципиально не может быть получен в виде компактного металла, потому размер его атомов имеет лишь теоретический интерес).

До сих пор речь шла о невозбужденных атомах, поскольку при поглощении энергии излучения внешний электрон может удаляться от ядра все дальше и дальше, занимая орбиталь со все бóльшим номером. Поэтому, например, атом водорода теоретически может иметь любые размеры. А практически? В 1991 г. в самом известном в мире журнале, посвященном химическому образованию — *Journal of Chemical Education* (он издается в США) была опубликована статья Д.Б. Кларка. В ней говорилось, что в межзвездных облаках были обнаружены по их спектрам атомы водорода диаметром 0,4 мм (они зафиксированы по спектральному переходу с 253-й на 252-ю орбиталь). Объекты таких размеров вполне можно увидеть невооруженным глазом! Однако Кларк ошибся — он зависил все размеры ровно в 100 раз (об этом сообщил тот же журнал год спустя; возможно, ошибка была связана с неправильным переводом нано- или пикометров в миллиметры). Значит, обнаруженные атомы водорода имеют диаметр «всего лишь» 0,004 мм, и такие атомы, даже если бы они были «твердыми», невооруженным глазом увидеть нельзя — только в ми-

кроскоп. Конечно, по атомным меркам и 0,004 мм — величина огромная, она в миллион раз больше диаметра невозбужденного атома водорода. Обсуждаемый же Кларком гипотетический атом водорода «размером с одноцентовую монетку» (ее диаметр 9 мм) с учетом исправлений должен соответствовать переходу с 13044-й на 13043-ю орбиталь, что отвечает частоте излучения 2,96 килогерца или длине волны 100 км. Такие спектральные переходы, даже если бы они происходили, невозможно было бы обнаружить никаким прибором (даже радиотелескопы фиксируют в тысячи раз меньшие длины волн).

Если же говорить о «вооруженном» глазе, то отдельные атомы можно не только «увидеть» — ими можно даже что-нибудь написать. Например, всемирно известное название компьютерной фирмы IBM, как это сделали ученые, используя сканирующий туннельный микроскоп и 35 самых настоящих атомов ксенона, выстроенных в нужные микроскопические буквы на поверхности никелевого кристалла.

Другой «атомный» рекорд связан с временем жизни радиоактивных нуклидов (напомним, что нуклидом называется совокупность атомов с определенным числом протонов и нейтронов в ядре; нуклиды одного и того же элемента называются изотопами; сейчас известно примерно 2400 нуклидов 114 химических элементов, большинство из которых радиоактивны). Судя по справочнику «Физические величины», самый долгоживущий — теллур-128, который и радиоактивным-то назвать трудно: период полураспада этого нуклида (его в природном теллуре 31,7 %) превышает восемь септиллионов ($8 \cdot 10^{24}$) лет! Для сравнения — нашей Вселенной, по оценкам, «всего» 10 миллиардов (10^{10}) лет.

А какие атомы живут меньше всех? В справочнике «Физические величины» для самого короткоживущего изотопа франция (^{215}Fr) приводится значение $9 \cdot 10^{-8}$ с — меньше одной десятиmillionной доли секунды. Следует воздать должное исследователям, сумевшим измерить эту величину. А вот в «Справочнике нуклидов» для самого легкого из известных изотопов кислорода, ^{12}O , приводится удивительное значение: $1,0 \cdot 10^{-21}$ с (одна секстиллионная секунды)! Удивительно оно потому, что даже свет, скорость которого составляет $3 \cdot 10^8$ м/с, за это время прошел бы всего $3 \cdot 10^{-13}$ м = 0,3 пм, что намного меньше размеров атомов и сопоставимо с размером атомного ядра. Значит, за это время частица, которая должна вылететь из ядра при его распаде, и скорость которой намного меньше световой, не успеет его даже покинуть. Было бы интересно узнать, как такое ядро может образоваться и как получили такое значение для его времени жизни.

Атомы соединяются между собой химическими связями. Эти связи могут быть сильными и слабыми, короткими и длинными. В результате образуются молекулы, а также ионные, атомные и металлические кристаллы. Между молекулами тоже действуют химические связи. Какая же связь самая прочная? Если рассматривать только одинарные связи, то самой прочной будет связь Т–Т в молекуле тяжелого водорода — трития T_2 (447,2 кДж/моль); далее следуют связи с атомами дейтерия: D–Т (445,5 кДж/моль), D–D (443,6 кДж/моль) и H–D (439,6 кДж/моль). Самая слабая (хотя и не намного) в «водородных молекулах» — связь H–H (436,2 кДж/моль).

В случае кратных связей одна из самых прочных — тройная связь $\text{N} \equiv \text{N}$ между двумя атомами

азота (945,3 кДж/моль). Эта связь тройная. Известны и более прочные связи. Так, прочность четверной связи между атомами хрома в дианионе $[\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}\equiv\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^{2-}$ оценивается в 1200 кДж/моль! Самая прочная связь между атомами разных элементов — в молекуле угарного газа CO (1070,3 кДж/моль). Вероятно, самая слабая ковалентная связь — между атомами азота в молекуле азотистого ангидрида N_2O_3 (40,6 кДж/моль); она почти в 25 раз слабее связи между теми же атомами в молекуле N_2 . Недаром азотистый ангидрид (в чистом виде его можно получить в виде голубого порошка при пропускании электрических искр через жидкий воздух при температуре ниже -190°C) начинает разлагаться на NO и NO_2 уже ниже 0°C . При этом образуется раствор зеленого цвета (смешение синего цвета N_2O_3 и желто-бурого цвета NO_2).

Слабыми (по сравнению с ковалентными) традиционно считаются водородные связи. Однако водородная связь между HF и ионом F^- (150 кДж/моль) значительно прочнее ковалентных связей в оксидах азота N_2O_3 и N_2O_4 (40,6 и 56,9 кДж/моль). Но, конечно, самые слабые связи (вандерваальсовы) существуют между неполярными молекулами и между атомами благородных газов. В 1993 г. было доказано существование молекул He_2 , в которых энергия связи между атомами гелия равна всего лишь 0,008 Дж/моль. Это в десятки миллионов раз меньше, чем в случае типичных ковалентных связей! Атомы гелия в этой молекуле находятся в среднем на расстоянии 6,2 нм друг от друга, тогда как длина типичной химической связи находится в пределах 0,1–0,3 нм. Это — общая закономерность: обычно чем связь слабее, тем она длиннее, и наоборот. И еще одна очевидная закономер-

ность: чем больше атомы, тем больше расстояние между их центрами в молекуле. Так, в полиядерных комплексных соединениях длина связи между атомами рения достигает 0,309 нм, осмия — 0,315 нм, палладия — 0,433 нм.

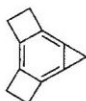
Конечно, «молекулы» типа He_2 могут существовать лишь при исключительно низких температурах, порядка 0,0001 К, иначе тепловое движение разрушает такие непрочные структуры. При дальнейшем понижении температуры возможно образование еще более слабых и длинных связей. Так, группа французских физиков сообщила, что при температуре 10 мкК (0,00001 К) они получили двухатомные молекулы гелия размером от 8 до 60 нм, что уже соизмеримо с размерами вирусов!

Самая короткая одинарная связь — между атомами водорода и дейтерия в молекуле H-D (0,074166 нм, обратите внимание на точность измерения!). Чуть длиннее связи в молекулах D_2 и H_2 . Самая короткая связь между атомами кислорода — в молекуле FO-OF (0,1217 нм), а самая длинная — в трехчленном цикле с двумя атомами кислорода, дифтордиоксиране CO_2F_2 (0,1578 нм). Очень сильно отличаются самая короткая и самая длинная связь азот — азот: 0,10976 нм в N_2 и 0,218 нм в димере N_2O_2 .

Молекулы «под напряжением», или Взрывчатые вещества

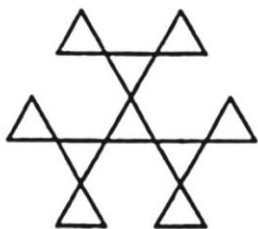
Сильные искажения длин химических связей и углов между ними приводят к напряжениям в молекулах — точно так же, как если бы атомы были соединены очень тугими пружинками, и мы стали бы эти

пружинки сжимать, растягивать и скручивать. В результате внутренняя энергия такой напряженной молекулы может стать настолько большой, что структура не выдержит и «взорвется»: молекула развалится на куски, высвободив энергию напряжения. Так, избыточная энергия в известном еще с XIX века циклопропане C_3H_6 равна 113 кДж/моль или 37,7 кДж/моль в расчете на один атом углерода. Одно из самых больших значений избыточной энергии — более 2000 кДж/моль — принадлежит знаменитому букминстерфуллерену C_{60} (12), за открытие которого была присуждена Нобелевская премия по химии за 1996 год. Но так как в этой молекуле содержится 60 атомов углерода, то на один атом приходится все же меньше, чем в циклопропане, — 33,5 кДж/моль. Хит-парад самых напряженных из известных молекул включает еще 9 соединений (структуры 13–21). В 1982 г. американские химики К.Б. Виберг и Ф.Х. Уокер осуществили сенсационный синтез [1.1.1] пропеллана (структура 13), энергия напряжения в нем — 410 кДж/моль (82 кДж/моль на 1 атом С). Тем не менее, это соединение стабильно при комнатной температуре, а его название отражает форму молекулы, которая похожа на пропеллер. Интересно, что удачная попытка синтеза этого вещества была предпринята только после того, как методами квантовой химии была доказана возможная стабильность такого трициклического соединения. Предпринятый Вибергом год спустя синтез родственных структур (14) и (15) показал, что они нестабильны при комнатной температуре, а тетрацикл в этих условиях быстро полимеризуется.



Структуры 12–21

Рекордное число трехчленных циклов (десять) удалось ввести в одну молекулу в 1993 г., когда был синтезирован перспироциклопропано[3]ротан (структура 22). Несмотря на огромные внутримолекулярные напряжения, это соединение на удивление устойчиво — плавится без разложения при температуре выше 200 °С.



Структура 22

Интересно, что несмотря на большую энергию напряжения, соединения с двойной связью в трехчленном цикле встречаются в природе. Так, из масла семян тропического растения *Sterculia foetida* (к этому семейству относится и шоколадное дерево) выделена

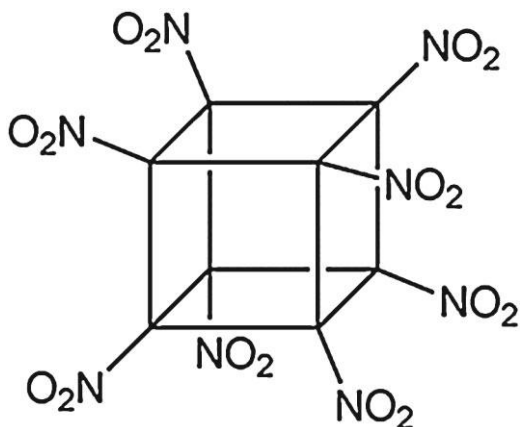
стеркуловая (8-(2-октилциклопропенил)октановая) кислота с двойной связью в трехчленном цикле. В губке *Calyx nicadensis* найдено производное холестерина, также содержащее циклопропеновое кольцо; природный антибиотик пинитрицин является производным циклопропенона; наконец, циклопропенилиден C_3H_2 (трехчленный цикл с двумя атомами водорода при двойной связи) — один из распространенных органических объектов в космическом пространстве!

Одним из триумфов органической химии был девятистадийный синтез кубана (17), осуществленный в 1964 г. американскими химиками Ф.Э. Итоном и Т.У. Коулом. Это вещество по энергии напряжения в молекуле (81 кДж/моль на 1 атом С) почти не уступает пропеллану. Тем не менее кубан — на удивление стабильное твердое соединение, плавящееся при 130 °С и разлагающееся лишь при 200 °С. В настоящее время его синтезируют килограммами. Конечно, стабильность кубана вызвана чисто кинетическими причинами (высокая энергия активации разложения), тогда как термодинамически кубан исключительно нестабилен. Значит, если разорвать хотя бы одну связь в кубане, остаток молекулы «взорвется», высвобождая большую энергию. Отмечая эту особенность, авторы первой статьи о кубане метко заметили, что «кинетически кубан — скала, а термодинамически — сгусток энергии!».

Другой способ получения сильно напряженных структур — модификация молекулы бензола путем «приклеивания» к ней малых циклов (встретившийся ранее пример — соединение 8 с одним трехчленным и одним четырехчленным циклами). Первыми в этом преуспели в 1965 г. немецкие химики Э. Фогель, В. Гримме и С. Корте, синтезировавшие циклопропабензол (структура 18). Однако это направление ис-

следований в университете Гейдельберга пришлось свернуть из-за невыносимого запаха даже малейших следов этого вещества. Поэтому неизвестно, можно ли аналогично «пришить» к молекуле бензола второе и третье трехчленное кольцо. Зато десятилетие спустя, в 1984 г., группа американских химиков сумела это сделать с четырехчленными кольцами, получив дициклобутацicloпропабензол (19). А в 1986 г. группа под руководством Брайана Хэлтона (США) доказала существование промежуточных весьма нестабильных производных бензола с тройной связью в кольце (структуры 20 и 21). Хотя экспериментально определить энергию напряжения в таких структурах невозможно (они слишком неустойчивы), теоретический расчет предсказывает рекордную для соединения (21) энергию напряжения: около 150 кДж/моль в расчете на один атом углерода.

Сильное напряжение в молекуле теоретически может привести к тому, что вещество в определенных условиях окажется взрывчатым. Взрываться могут и другие термодинамически неустойчивые соединения и их смеси — если они реагируют с выделением значительной энергии за короткое время. Упомянувшийся выше Ф. Итон в лекции, прочитанной в ноябре 1966 г. в Гейдельберге, рассуждал о том, что если все восемь атомов водорода в кубане (17) заместить на нитрогруппы NO_2 , то получившийся октанитрокубан стал бы прекрасным ракетным топливом: к энергии окисления атомов углерода и водорода нитрогруппами добавилась бы высвобождающаяся энергия напряжения. В 1999 г. в Чикагском университете Филипп Итон в сотрудничестве с Мао-Си Чжаном осуществил свою мечту и синтезировал октанитрокубан, самое мощное из известных взрывчатых веществ. Скорость его детонации составляет 9800 м/с, температура взрыва 5800 °С.

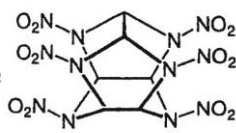
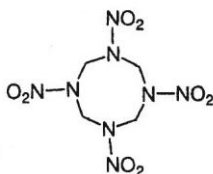
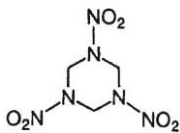
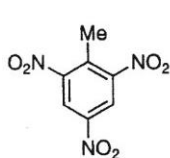
*Октанитрокубан*

Однако чтобы взрывчатое вещество действительно нашло практическое применение в промышленности или военном деле, недостаточно высвобождения большой энергии; необходима также безопасность в производстве и обращении, выделение большого объема газов и т.п. Самое старое из подобных веществ — смесь серы, древесного угля и селитры, т. е. черный порох. В Европе порох стали применять в XIII веке, и его позиции были поколеблены лишь спустя шесть столетий, когда в 1866 г. Альфред Нобель сумел «приручить» открытый в 1847 г. и чрезвычайно взрывчатый нитроглицерин — полный эфир глицерина и азотной кислоты $O_2NOCH_2-CH(ONO_2)-CH_2ONO_2$.

Парад рекордов взрывчатых веществ довольно неожиданно открывает смесь нитрата аммония с дизельным топливом. Что же в ней необычного? Оказывается, это самая дешевая взрывчатка, и ее производство составляет 80% всех взрывчатых веществ. А какое из них самое мощное? Это зависит от критерия мощности. С одной стороны, важна скорость детонации, т. е. скорость распространения в момент

взрыва ударной волны. С другой — плотность вещества, так как чем она выше, тем больше энергии при прочих равных условиях высвобождается в единице объема. Так, для мощнейших взрывчатых нитросоединений оба параметра за сто с лишним лет были улучшены на 20–25%:

Вещество	Скорость детонации м/с	Плотность, г/см ³
Нитроглицерин	7580	1,58
Тринитротолуол (23)	6930	1,63
Гексоген (24)	8754	1,80
Октоген (25)	9110	1,89
Гексанитроизовюрцитан (26)	9380	1,98



Структуры 23, 24, 25, 26

Широко известный даже неспециалистам тринитротолуол (тротил, тол, ТНТ) был синтезирован в 1863 г. немецким химиком Йозефом Вильбрандом, но еще 100 лет назад он был экзотикой. Например, в Энциклопедическом словаре Брокгауза и Ефрона это соединение даже не упоминается, хотя в 66-м полутоме словаря (изданном в 1901 г.) есть статья о никому не известном взрывчатом веществе тринитроацетонитриле. Тол широко используется при взрывных работах в промышленности в виде литых (или прессованных) шашек, поскольку это вещество можно без опасений плавить, нагревая выше 80 °С.

Печальную известность приобрел в последнее время гексоген (циклонит, RDX, систематическое название 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан). Это взрывчатое вещество более мощное и чувствительное к внешним воздействиям, чем тротил. Гексоген с добавками парафина или воска, а также в смеси с другими веществами (тротилом, нитратом аммония, алюминием) начали применять в 1940 г. Он используется для снаряжения боеприпасов, а также входит в состав аммонитов, которые используют для скальных работ.

Наиболее мощная взрывчатка, производящаяся (с 1955 г.) в промышленном масштабе, — октоген (тетраметилентетранитрамин, HMX, систематическое название 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазоциклооктан). Октоген довольно стабилен к нагреву, поэтому его используют при взрывных работах в высокотемпературных условиях, например, в глубоких скважинах. Смесь октогена с тротилом (октол) — компонент твердых ракетных топлив.

Абсолютный же рекорд держит синтезированный в США в 1990 г. гексанитроизовюрцитан (CL20). Ударная волна при его взрыве распространяется в 30 раз быстрее звука!

В заключение этого раздела отметим, что взрывчатые смеси существовали, оказывается, задолго до появления на Земле человека. Небольшой (1–2 см в длину) оранжево-синий жук-бомбардир (*Branchynus excludans*) защищается от нападений весьма остроумным способом. В небольшом мешке в его теле накапливается концентрированный раствор пероксида водорода. В нужный момент этот раствор быстро смешивается с ферментом каталазой. Протекающую при этом реакцию наблюдал каждый, кто обрабатывал порезанный палец аптечным 3%-ным раствором перекиси водорода: раствор буквально вскипает, выде-

ляя пузырьки кислорода. У жука же концентрация пероксида значительно выше. Поэтому реакция идет намного быстрее, причем смесь сильно нагревается (тепловой эффект разложения H_2O_2 — 95 кДж/моль). У жука одновременно с этой идет еще одна реакция, катализируемая ферментом пероксидазой: H_2O_2 окисляет гидрохинон до бензохинона (тепловой эффект этой реакции — более 200 кДж/моль):



Хинон

Выделяющейся энергии достаточно, чтобы быстро нагреть раствор до 100 °С и даже частично испарить его. А взрыв как раз и вызывается очень быстро идущей экзотермической реакцией. Реакция у жука идет настолько быстро, что едкая смесь, разогретая до высокой температуры, выстреливается с громким звуком во врага. Если струя, масса которой всего полграмма, попадет на кожу человека, она вызовет небольшой ожог.

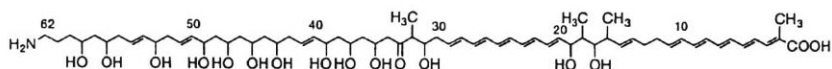
Диковинки в мире молекул

Говоря о молекулах-рекордсменах в разных областях их «соревнований», нельзя, конечно, не сказать о том, какая молекула самая большая. Если определить молекулу как группу атомов, связанных ковалентными связями, то самая большая молекула была в буквальном смысле... выкопана из земли. Произошло это

в Южной Африке, на руднике «Премьер», где 25 января 1905 г. нашли огромный алмаз массой 621,2 г. Этот прозрачный и почти совершенный кристалл (он получил название Куллинан в честь президента компании Томаса Куллинана) вполне соответствовал определению молекулы (только на поверхности кристалла свободные валентности углеродных атомов насыщаются атомами водорода и кислорода, но их тоже можно считать в составе молекулы). К сожалению, эта молекула-рекордсмен просуществовала всего 3 года: в 1908 г. ее расчленили на 9 больших и 95 маленьких «молекул» (самые большие из них украшают британскую корону и скипетр). Но до обработки самая большая в мире «молекула» содержала $3,1 \cdot 10^{25}$ атомов углерода.

Самая же большая и тяжелая из «обычных» молекул — мышечный белок титин, состоящий из последовательности 26 926 аминокислот и имеющий молекулярную массу 2 993 000; его длина превышает 1 мкм (1000 нм), тогда как размеры обычных молекул измеряются долями нанометра. Немногим уступают титину рибосомы, которые играют ключевую роль в биосинтезе белков. Так, рибосомы кишечной палочки состоят из связанных в единое целое трех нитей РНК и 55 белковых молекул с суммарной молекулярной массой около 2,7 млн.

Из природных продуктов рекорд по длине углеродной цепи принадлежит омега-аминокислоте (27), молекула которого содержит 62 связанных друг с другом атомов углерода. Это вещество было выделено из микроорганизмов стрептомицетов (по-гречески *streptos* и значит «цепочка»). Сообщение об этом веществе появилось в 1996 г. в журнале Английского химического общества. Авторы статьи (четверо из пяти — японцы) назвали рекордсмена «линейномицином В»; оно является антибиотиком и убивает как бактерии, так и грибки.



Структура 27

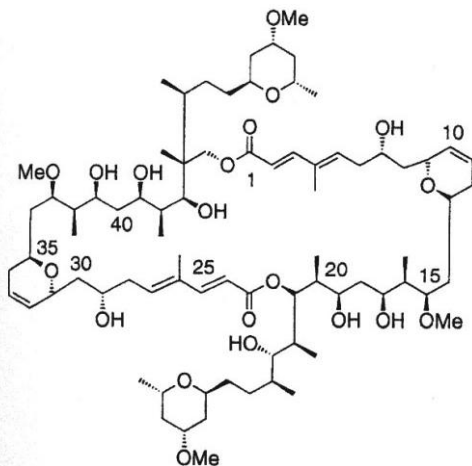
Все это — молекулы природного происхождения. А на что способны химики-синтетики? Напомним, что речь идет о молекулах определенной длины, а не о смеси неопределенного состава типа полиэтилена. Тут химики природу обогнали. Соединение с самыми длинными молекулами было синтезировано в 1985 г. английскими химиками И. Биддом и М. Уайтингом. Это нонаконтатриктан $C_{390}H_{782}$, предельный углеводород (алкан), содержащий цепочку из 390 углеродных атомов. Исследователей интересовало, как будут упаковываться такие длинные цепи при кристаллизации (гибкие углеводородные цепочки могут легко складываться).

В отличие от алканов, молекулы с чередующимися простыми и тройными связями (сопряженные полиины) жесткие. Подобные структуры обладают, по сравнению с алканами, высокой реакционной способностью, так что неудивительно, что рекорд здесь не обновлялся с 1972 г., когда было синтезировано вещество $(C_2H_5)_3Si(CH\equiv CH)_{16}Si(C_2H_5)_3$ с 32 атомами углерода в цепи. Эта цепочка, несмотря на ее стабилизацию концевыми триэтилсилильными группами, оказалась весьма нестабильной. Только соединение $(CH_3)_3C-(CH\equiv CH)_{12}-C(CH_3)_3$ с 24 атомами углерода в полииновой цепи и с концевыми *трет*-бутильными группами было достаточно стабильным.

Чем интересны такие вещества? Полииновая сопряженная цепочка является хорошим проводником и может в принципе служить крошечной «проволочкой» для нанотехнологии. В 1996 г. удалось даже «припаять» к концам подобной проволочки «электроды»

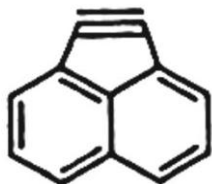
в виде атомов рения, каждый из которых связан с молекулой оксида азота NO и молекулами цикlopентадиенила Cr и трифенилфосфина $P(C_6H_5)_3$: $Cr(NO)P(C_6H_5)_3Re-(CH\equiv CH)_{12}-ReP(C_6H_5)_3(NO)Cr$. Оказалось, что электроны действительно могут переноситься от одного атома рения к другому через цепочку из 24 атомов углерода. Отметим, что небольшие добавки, например, иода к полиацетиленовым молекулам в миллионы раз увеличивает их электропроводность. Работы в этом направлении увенчались присуждением в 2000 г. Нобелевской премии по химии.

Особый интерес представляют длинные цепи, свернутые в кольца, — макроциклы. Самый большой из них (46 атомов углерода и кислорода в цикле; структура 28) описан в 1990 г. в японском «Химико-фармацевтическом бюллетене». Авторы (среди них — ни одного англичанина) выделили это соединение из морской губки *Theonella swinhoeli* и потому назвали его изосвинхolidом. Оно является сильным клеточным ядом. Следует отметить, что в области макроциклов природа далеко отстала от химиков, которым удалось синтезировать кольца с 288 атомами углерода. Это циклооктаоктаконтадиктан $C_{288}H_{576}$.



Структура 28

Перейдем теперь к другой крайности — самым маленьким циклам, содержащим всего три атома в кольце. Производные циклопропана и циклопропена хорошо известны, а вот циклопропин с тройной связью в кольце получить никому не удалось. В 1994 г. группа немецких химиков сумела получить спектральные доказательства существования при очень низких температурах силациклопропина C_2SiH_2 с атомом кремния в цикле. Атом кремния намного больше атома углерода (ковалентные радиусы 0,12 и 0,08 нм соответственно) и потому делает возможным существование этой молекулы. Самым маленьким чисто углеродным циклом с тройной связью оказался циклопентин, вернее, его производное аценафтин, содержащее нафталиновое ядро из двух бензольных колец. Аценафтин — ацетиленовый аналог хорошо известного аценафтилена с двойной связью в пятичленном цикле. Аценафтилен содержится в каменноугольной смоле, продуктах переработки сланцев, табачном дыме. В отличие от аценафтилена аценафтин очень нестабилен, и его существование доказано лишь по продуктам присоединения по тройной связи.



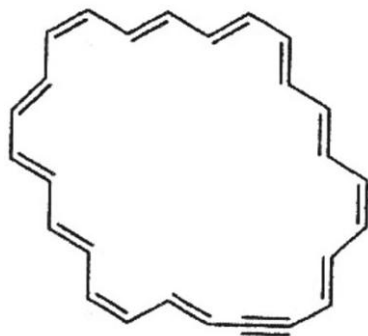
Аценафтин

Самый маленький цикл с одной тройной ацетиленовой связью, стабильный при обычных условиях, — это восьмичленный циклооктин C_8H_{12} . Из циклических сопряженных полиинов (в них чередуются

ся тройные и одинарные связи) самый маленький из известных содержит 12 атомов углерода, а самый большой — 30. Поскольку эти соединения циклические и у них нет концевых групп, они не содержат ни одного атома водорода и в этом отношении напоминают фуллерены. Более того, две положительно заряженные молекулы упомянутого циклополиина с 30 атомами углерода могут реагировать с образованием бакминстерфуллерена (17)!

Особый интерес для химиков-теоретиков представляют циклы с сопряженными (чередующимися) двойными связями — аннулены (самый известный из них — бензол). Дело в том, что на этих соединениях можно экспериментально проверить правило Хюккеля: если в единой сопряженной системе число π -электронов равно $4n + 2$, то данное соединение относится к ароматическим. Оказалось, что самый большой аннулен, содержащий 26 атомов углерода (и одну тройную связь, структура 30) действительно обладает ароматическим характером. Если же двойные связи не чередуются с простыми, а расположены по соседству, то такие соединения называются кумуленами. Самый известный из них — газообразный пропadiен (аллен) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$. Кумулены встречаются в природе — в продуктах жизнедеятельности низших грибов, высших растений, насекомых. Так, в некоторых растениях содержатся производные бутатриена $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$. Все это линейные соединения. Циклические же кумулены долгое время были неизвестны. Только в 1990 г. был получен 1,2,3-циклогексатриен (31), в 1992 г. — его 1,2,4-изомер (32) и, наконец, в 1996 г. — самый маленький из известных циклических кумуленов — 3,4-дидегидротиофен (33). Все эти соединения обладают очень высокой реакционной способностью; их существование было доказано

по продуктам присоединения. Любопытно, что имя одного из авторов статьи о 1,2,3-гексатриене — Уильям Шекспир, аспирант из Университета штата Нью-Хэмпшир. По этому поводу его руководитель Ричард Джонсон как-то пошутил: «Я — основной соавтор Уильяма Шекспира! А ведь на нашем факультете английского языка такого филолога не сыщешь».



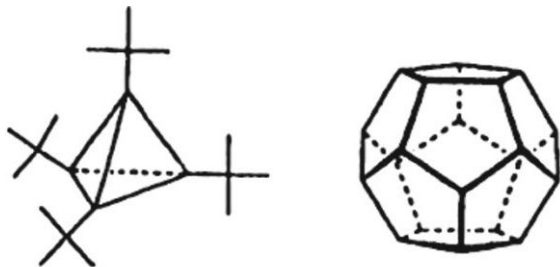
Структура 30



Структуры 31, 32, 33

Некоторые соединения интересны своей правильной геометрической формой. Еще древним грекам были известны правильные выпуклые многогранники, получившие название платоновых тел. Всего их пять — тетраэдр, куб, октаэдр, додекаэдр (12 пятиугольных граней) и икосаэдр (20 треугольных граней). Химики пока получены молекулы в форме трех из этих многогранников. Самый простой из них — тетра-

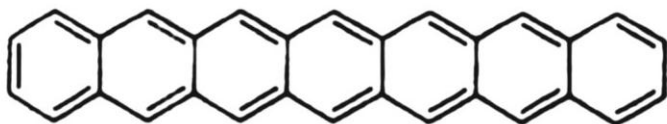
эдран до сих пор неизвестен, хотя в 1978 г. было получено его производное, содержащее стабилизирующие *трет*-бутильные группы (34). Кубан известен с 1964 г. Наконец, «химический» додекаэдран (35) был реализован в 1982 г. путем 23-стадийного(!) синтеза. Очень красивую структуру имеют также фуллерены. Самый известный из них, бакминстерфуллерен C_{60} (17) содержит 20 шестиугольных и 12 пятиугольных углеродных циклов — точь-в-точь, как футбольный мяч. Его синтез не требует многостадийных операций: достаточно быстро охладить пары графита, полученные в электрической дуге. Этот фуллерен производится в промышленном масштабе; правда, пока он довольно дорог, но цена быстро снижается. Если в 1994 г. 1 г его стоил 550 долларов, то через 10 лет — уже в 10 раз меньше.



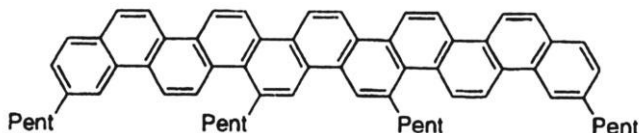
Структуры 34, 35

Практически неограниченные возможности для молекулярного дизайна создают бензольные кольца. Химики научились соединять их в самых причудливых комбинациях. Еще с XIX в. известны линейные цепочки из сочлененных бензольных колец — нафталин (2 кольца), антрацен (три кольца). Пока удалось довести этот ряд до 7-членного гептацена (36). Если же рассматривать не только прямолинейные, но и зигза-

гообразные структуры, то рекорд здесь принадлежит синтезированному в 1997 г. тетрапентил[11]фенацену, состоящему из 11 колец (37). Синтезу более длинных цепей препятствует очень низкая растворимость подобных соединений.



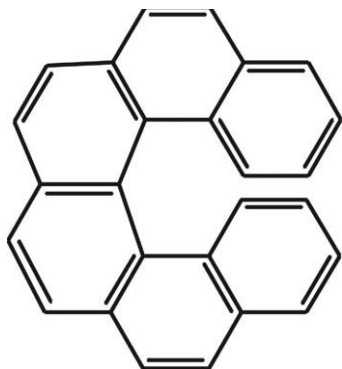
Структура 36



Структура 37

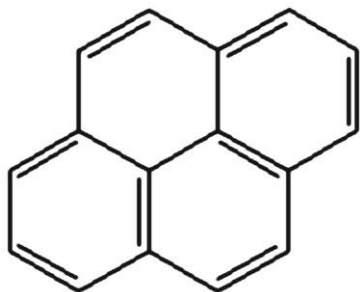
Если не чередовать расположение бензольных колец, как в фенацене, а присоединять их с одной и той же стороны, то вплоть до пяти соединенных таким способом колец молекула остается плоской (что легко проверить с помощью карандаша и бумаги, рисуя правильные шестиугольники, постепенно образуя кольцо). Но уже шестому кольцу в гексагелицене мешает первое (последние кольца в цепи должны быть свободными), и молекула начнет сама по себе закручиваться в так называемую гелиценовую спираль. Рекорд по числу колец в таких молекулах принадлежит [14]-гелицену, в котором спираль из 14 колец делает почти 2,5 витка. Гелицены, несмотря на отсутствие асимметрических атомов углерода, обладают оптической активностью и могут существовать в виде двух модификаций — правой и левой спира-

ли. Такие соединения характеризуются необыкновенно высоким удельным вращением (то есть углом поворота плоскости поляризации света при единичной концентрации вещества): уже у гексагелицена удельное вращение равно 3640° , что в 55 раз больше, чем у сахарозы!

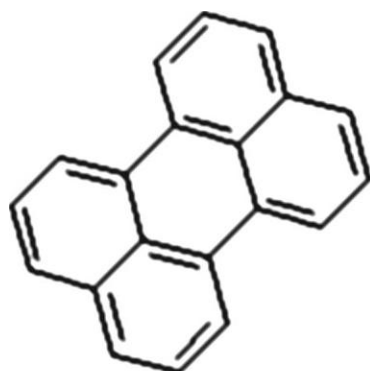


Гексагелицен

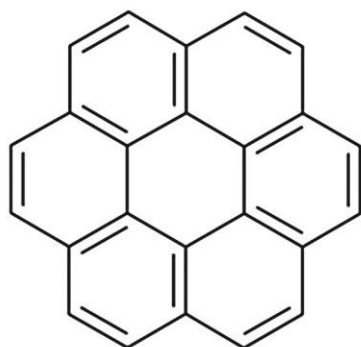
Плотно конденсируя все больше и больше бензольных колец, можно получить пирен, перилен, коронен и т. д.



Пирен



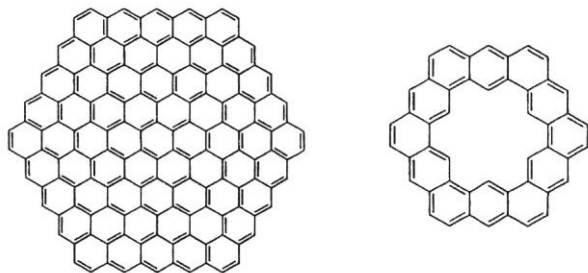
Перилен



Коронен

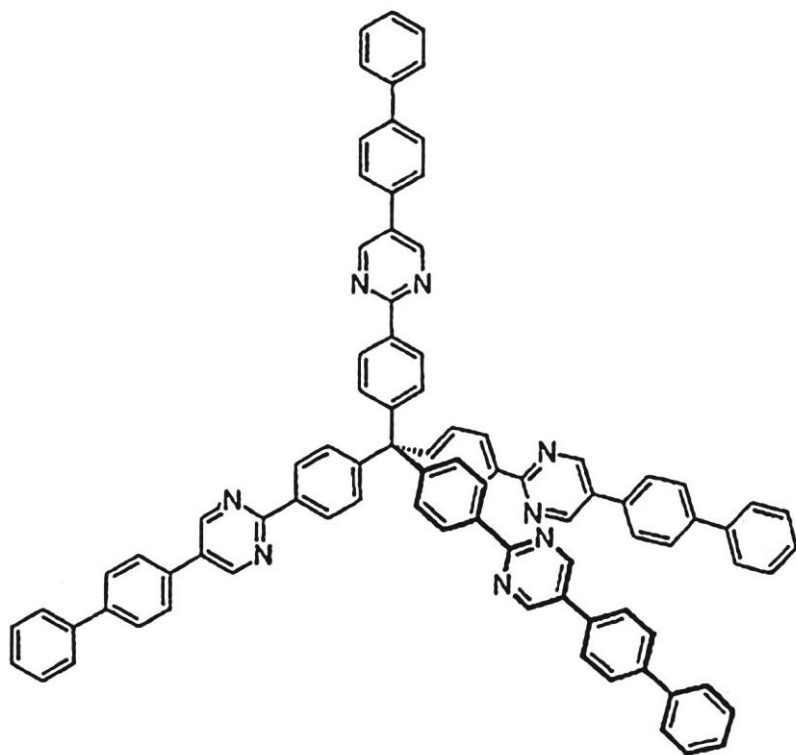
В пределе, конденсируя бесконечное число колец, получим слоистую структуру графита. Из описанных в литературе полициклов самый большой — углеводород $C_{150}H_{30}$ (38), содержащий 61 бензольное кольцо. Назвать его затруднительно, да он еще и не синтезирован, а изучен пока только теоретически. А вот кекулен (39), названный в честь Фридриха Августа Кекуле фон Штрадоница, который впервые предложил структуру молекулы бензола, был действительно синтезирован немецкими химиками в 1983 г. Это ре-

кордный по размерам цикл, построенный из бензольных колец. В книгу рекордов можно занести и экспериментальную технику доказательства его строения. Так, спектр ядерного магнитного резонанса этого соединения ввиду его исключительно низкой растворимости снимали в горячем дейтерированном тетрагидрофуране при температуре 155 °С (он при этой температуре почти не испаряется, так как кипит выше 250 °С, а дейтерий нужен, чтобы сигнал атомов растворителя не накладывался на сигнал атомов водорода изучаемого соединения). Для получения монокристаллов кекулена (они нужны для рентгеноструктурных исследований) расплав этого вещества в пирене медленно, в течение суток охлаждали от 450 до 150 °С.



Структуры 38, 39

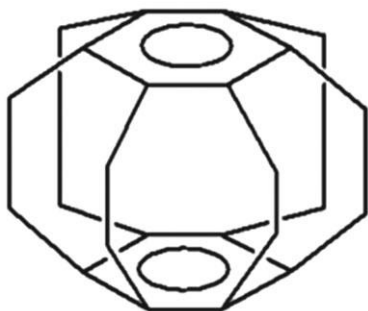
Необычные и красивые структуры, вполне достойные книги рекордов, получаются при симметричном замещении атомов водорода в метане на ароматические кольца. Сначала получается тетрафенилметан $C(C_6H_5)_4$, к которому можно наращивать все более длинные «хвосты». Пока удалось получить «пропеллер» (40), каждая лопасть которого состоит из четырех таких соединенных в цепочку колец, из которых три бензольных и одно пиримидиновое, с двумя атомами азота в цикле.



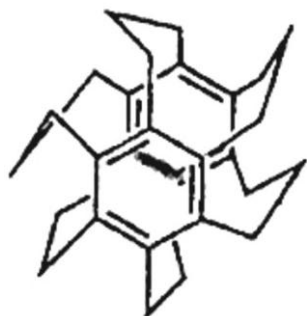
Структура 40

Известно, что в твердом бензоле ароматические кольца лежат стопкой одно над другим на расстоянии 0,34 нм. Казалось бы, если два соседних кольца соединить с противоположных концов мостиками $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, как в [2.2]парациклофане, то эти кольца должны оказаться дальше друг от друга — как в шаростержневой модели (41). На самом деле они сближаются — до 0,31 нм. Поэтому неудивительно, что, соединив между собой (в результате 10-стадийного синтеза) все шесть вершин двух молекул бензола в «суперфане» (42), химики добились рекордного сближения ароматических колец — до 0,26 нм. Если

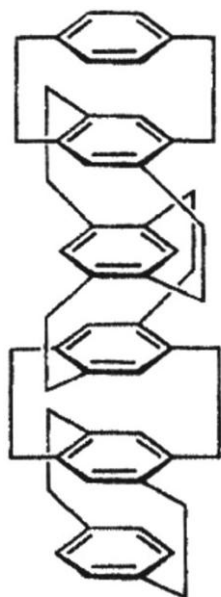
же два бензольных кольца соединить перемычками из трех звеньев $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, то получается не менее изящная структура 43, напоминающая очертаниями турбину или мельничное колесо. Синтезировала этот шедевр группа японских химиков в 1996 г. Химики умеют соединять подобным способом сразу несколько бензольных колец; пока им удалось построить «этажерку» из шести циклов (структура 44). То, что это достижение — не предел синтетических возможностей современной химии, свидетельствует получение олимпиадана (структура 45). В полном соответствии со своим названием, эта молекула состоит из пяти прорезанных друг в друга циклов.



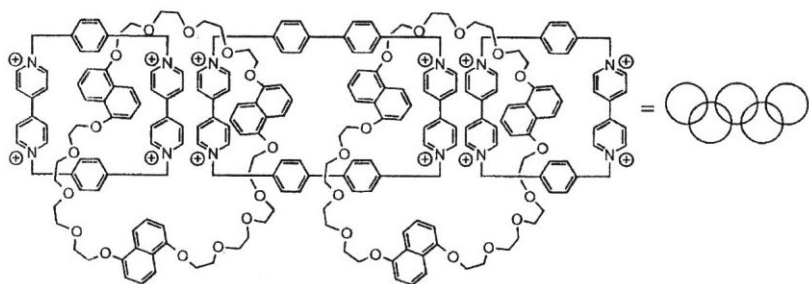
Структура 42



Структура 43



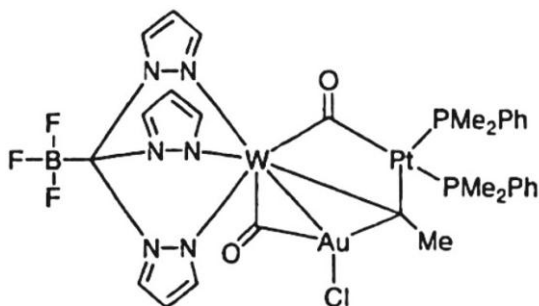
Структура 44



Структура 45

До сих пор рассматривались только органические молекулы, в состав которых входят атомы всего нескольких элементов (чаще всего углерода и водорода). В органических соединениях могут присутствовать также атомы кислорода, азота, галогенов, серы,

реже — других элементов. А сколько разных элементов можно «напихать» в одну молекулу? В справочнике «Свойства органических соединений» (Л.: Химия, 1984) удалось найти вещества, молекулы которых состоят не более чем из 6 разных элементов, например, хлорангидрид 2,4-динитробензосульфоновой кислоты $C_6H_3(NO_2)_2SO_2Cl$. Но это далеко не рекорд. «Чемпион» содержит в молекуле атомы 11 разных ковалентно связанных элементов! Его синтезировали в 1991 г. английские химики П.К. Байерс и Ф.Дж. Стоун. Это металлоорганическое соединение (структура 46) с брутто-формулой $C_{30}H_{34}AuBClF_3N_6O_2P_2PtW$. Вероятно, даже очень опытному химику придется немало ползать голову, чтобы обозвать этого монстра по всем правилам химической номенклатуры!



Структура 46

Вкус и запах

Многие, особенно неспециалисты, несправедливо считают, что химия — это когда гремит и сверкает. Так написал в своей книжке для школьников «Опыты без взрывов» Ольгерт Ольгин. «А также, когда воняет», — мог бы добавить химик. Алексей Дмитриевич Иорданский, много лет проработавший в редак-

ции журнала «Химия и жизнь», как-то высказал такой шуточный афоризм: «Если оно зеленое или извивается, то это биология. Если воняет, то это химия. Если оно не работает, то это физика». Действительно, нос химика-синтетика, работающего в большой лаборатории, ежедневно подвергается серьезным испытаниям. Ведь некоторые вещества уже в ничтожно малых количествах способны выгнать человека из комнаты. Какие же вещества имеют самый неприятный запах и к каким человеческий нос наиболее чувствителен?

Распространено мнение, что человек более чувствителен к неприятным запахам. Например, свободная масляная кислота C_3H_7COOH , как и все карбоновые кислоты с небольшим числом атомов углерода, обладает резким отвратительным запахом. Поэтому, когда масло портится, масляная и другие кислоты выделяются в свободном состоянии и придают ему неприятный (прогорклый) запах и вкус.

А вот другой пример. Чеснок и лук резко пахнут потому, что выделяют сернистые соединения: чеснок — в основном диаллилдисульфид $(CH_2=CH-CH_2)_2S_2$ и аллицин $CH_2=CH-CH_2-S(O)-S-CH_2-CH=CH_2$, лук — аллилпропилдисульфид $CH_2=CH-CH_2-S-S-CH_2-CH=CH_2$. Во всех этих словах есть корень «аллил», который происходит от латинского названия чеснока *Allium sativum*. Интересно, что в чесноке и луке этих соединений нет, но есть много аминокислоты цистеина с сульфгидрильными группами $-SH$. При разрезании чеснока или лука эти аминокислоты под действием ферментов (в частности, аллииназы) превращаются в пахучие дисульфиды. В луке происходит одновременно образование тиопропиональдегид-S-оксида $CH_3-CH_2-CH=S=O$, который является довольно сильным лакриматором, т. е. вызывает слезотечение.

Вообще при обработке чеснока — его разрезании или дроблении в течение короткого промежутка времени образуются сотни органических сернистых соединений!

Кстати, упомянутые дисульфиды обладают редкой особенностью. Многие замечали, что от запаха лука или чеснока почти невозможно избавиться: не помогает ни чистка зубов, ни полоскание рта. А дело в том, что эти соединения выделяются не изо рта, а из легких! Дисульфиды, проникнув из пищи в стенки кишечника и далее — в кровь, разносятся ею по всему организму, в том числе и в легкие. Там они и выделяются с выдыхаемым воздухом.

Одним из самых неприятных запахов обладают тиолы, или меркаптаны $R-SH$ (первое название происходит от греч. *theion* — сера, второе отражает способность этих соединений связывать ртуть, по-английски — *mercury capture*). К природному газу, который горит в плите на кухне (в основном это метан), добавляют ничтожные количества очень сильно пахнущего вещества, например 3-метилбутантиола (изоамилмеркаптана) $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-SH$, что позволяет обнаружить по запаху утечку газа в жилых помещениях: человек способен почувствовать запах этого соединения в количестве двух триллионных долей грамма! Однако изредка встречаются люди (примерно 1 человек из 1000), которые не чувствуют запаха меркаптана. Может быть, этим частично объясняются случаи взрывов при утечке газа? «Запаховый дальтонизм», по-научному anosmia (от греч. *osme* — запах), изредка распространяется на все запахи, но чаще — на некоторые определенные (специфическая anosmia). Так, 2% населения не ощущают сладковатого запаха изовалериановой кислоты, 10% не чувствуют запаха ядовитой синильной кислоты, 12% не

ощущают запаха мускуса, 36% — солода, 47% — гормона андростерона.

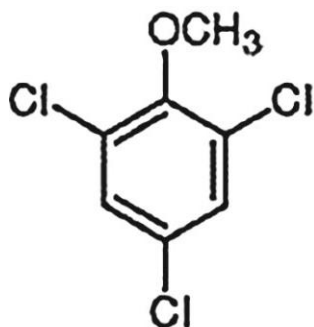
Меркаптаны придают запах крайне зловонному секрету скунса — небольшого зверька семейства куньих (другое его название — вонючка). Описаны случаи, когда люди теряли сознание, вдохнув выделения этих животных, и даже на следующий день чувствовали головную боль. Выделения скунса были подробно проанализированы с химической точки зрения в 1975 г. К.К. Андерсеном и Д.Т. Бернстейном. Они обнаружили в них уже упоминавшийся изоамилмеркаптан, а также *транс*-2-бутен-1-тиол (кротилмеркаптан) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-SH}$ и *транс*-2-бутенилметилдисульфид $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-S-S-CH}_3$. Но бывают, оказывается, запахи и похуже. В знаменитой Книге рекордов Гиннеса к самым зловонным химическим соединениям отнесены этилмеркаптан $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ и бутилселеномеркаптан $\text{C}_4\text{H}_9\text{SeH}$ — их запах напоминает комбинацию запахов гниющей капусты, чеснока, лука и нечистот одновременно. А в учебнике А.Е. Чичибабина «Основные начала органической химии» сказано: «Запах меркаптанов — один из самых отвратительных и сильных запахов, какие встречаются у органических веществ... Метилмеркаптан CH_3SH образуется при гидролизе кератина шерсти и гниении белковых веществ, содержащих серу. Он находится также в человеческих испражнениях, являясь вместе со скатолом (β -метилиндолом) причиной их неприятного запаха».

От противных запахов обычно избавляются, забывая их более сильным запахом какого-либо дезодоранта, который при частом употреблении сам может стать причиной неприятных ассоциаций. А вот американец К. Дж. Виснер в 1989 г. взял патент на «шампунь от скунса», в состав которого входит 2%-ный

раствор иодата калия KIO_3 . Это соединение легко окисляет меркаптаны и дисульфиды до сульфоксидов $RR_1S=O$, органических сульфатов $(RO)_2SO_2$ или сульфонов $R-SO_2-R_1$, которые запахом не обладают.

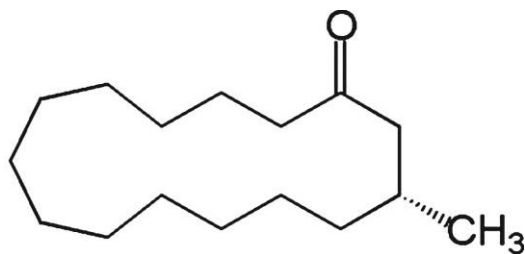
И все же рекорд чувствительности принадлежит соединению с приятным запахом. В Книге рекордов Гиннеса утверждается, что это вещество — ванилин: его присутствие в воздухе можно почувствовать при концентрации $2 \cdot 10^{-11}$ г в одном литре. Однако этот рекорд сравнительно недавно был побит. Новый рекордсмен — так называемый винный лактон, который, как показал в 1996 г. швейцарский химик Х. Гут, придает красным и белым винам сладковатый «кокосовый» аромат. Поразительна чувствительность носа к этому веществу: его можно почувствовать при концентрации 0,01 пикограмма (10^{-14} , или одна стотриллионная доля грамма) в 1 л воздуха. Как нередко бывает, эта особенность свойственна только одному из пространственных изомеров лактона — тому, что изображен на рисунке. Запах его антипода можно почувствовать лишь при концентрации 1 мг/л, что на 11 порядков больше!

Как обычно, есть здесь и своя ложка дегтя. Так, довольно простое вещество — 2,4,6-трихлоранизол придает винам (естественно, не самым качественным) «корковый» запах. Опытные дегустаторы способны обнаружить присутствие этого соединения при содержании 10 нг (наногرامмов) в 1 л. К счастью, это на 6 порядков больше, чем у винного лактона. Предполагают, что трихлоранизол действительно образуется в корковой пробке бутылки под действием микроорганизмов. Не исключено, что первоисточником этого вещества являются хлорсодержащие инсектициды, которыми уничтожают насекомых в винных подвалах.



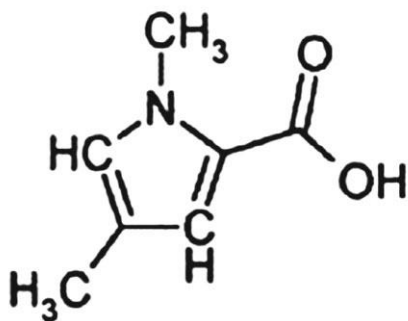
Трихлоранизол

Другие знакомые всем пахучие вещества далеко отстают от рекорсменов. Однако некоторые из них имеют поразительную стойкость. В городе Марракеше в Марокко находится минарет — башня высотой около 70 м, построенная по приказу султана в знак победы над испанцами. Минарет знаменит тем, что его стены пахнут мускусом. Натуральный мускус — ценное благовоние, которое вырабатывают железы самца кабарги — животного семейства оленей. Запах мускусу придает 3-метилциклопентадеканон-1 (мускон). Оказывается, при строительстве минарета в 1195 г. в цемент, скрепляющий камни, подмешали около тысячи мешков мускуса. И запах не исчез даже спустя 800 лет...



Мускон

Если бы для определения рекордсменов по части запаха использовали не только человеческий нос, результаты изменились бы очень сильно. Известно, например, насколько нюх собаки тоньше нашего. Несравнимо более чувствительны органы обоняния насекомых. Сигналом для них являются особые вещества — феромоны. Чувствительность к ним удивительна. Например, муравьи вида *Atta texana* используют метиловый эфир 4-метилпиррол-2-карбоновой кислоты, чтобы метить свои тропы. Всего одного миллиграмма этого соединения достаточно, чтобы пометить тропинку, втрое длиннее земного экватора! Муравью достаточно синтезировать для своих надобностей всего 3 нг этого соединения. Еще более чувствительны к феромонам бабочки — их самцы чувствуют присутствие самок на расстоянии нескольких километров. Некоторые бабочки обнаруживают присутствие феромонов, если в 1 см³ воздуха содержится одна-единственная молекула! Для сравнения: винный лактон мы чувствуем при концентрации 10⁻¹⁷ г/см³, что при молекулярной массе 134 соответствует 45 000 молекул/см³.



Муравьиный феромон

Феромоны обычно имеют молекулярную массу от 100 до 300. Самый же простой по строению «сигнальный агент» — диоксид углерода (углекислый газ). Для некоторых видов муравьев он тоже служит феромоном. Оказавшись далеко от муравейника, рабочие муравьи находят дорогу домой, двигаясь в сторону увеличения концентрации CO_2 , которая максимальна около скопления муравьев. Привлекает этот газ и личинок некоторых червей, питающихся корнями кукурузы. Вылупившись, крошечные личинки способны в поисках пищи пройти путь в земле до 1 метра, руководствуясь «запахом» CO_2 , который выделяют корни растений.

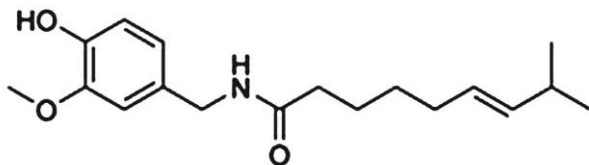
Очень интересны взаимоотношения между смоковницами, их плодами и живущими в них фиговыми осами. Когда инжир созревает, концентрация CO_2 в ягодах повышается на 10%. Этого достаточно, чтобы усыпить осиных самок. Самцы же остаются активными, оплодотворяют самок и вылетают наружу, проделав в ягодах ход. Через эти дырочки избыток CO_2 улетучивается, самки просыпаются и тоже покидают ягоды, заодно унося на своих щетинках пыльцу растения.

Для теплокровных животных значительное повышение концентрации CO_2 в воздухе может быть губительным. Известны многочисленные случаи гибели людей в пещерах, на дне которых скапливался этот тяжелый (в 1,5 раза тяжелее воздуха) газ. Самая большая катастрофа, вызванная углекислым газом, произошла в Камеруне, на озере Ниос. Это озеро представляет собой заполненный водой кратер потухшего вулкана. В течение тысячелетий газ из недр просачивался в воду, которая оказалась им перенасыщенной. По невыясненной причине 21 августа 1986 г. газ неожиданно и очень быстро, всего за 15–20 секунд, выделился в воздух, как он выделяется из откупоренной

бутылки с газированной водой, и распространился по низинам вокруг озера. По оценкам, его было 1,2 миллиона кубических километров! В результате от удушья в радиусе 10 км погибли 1700 человек и более 3000 животных.

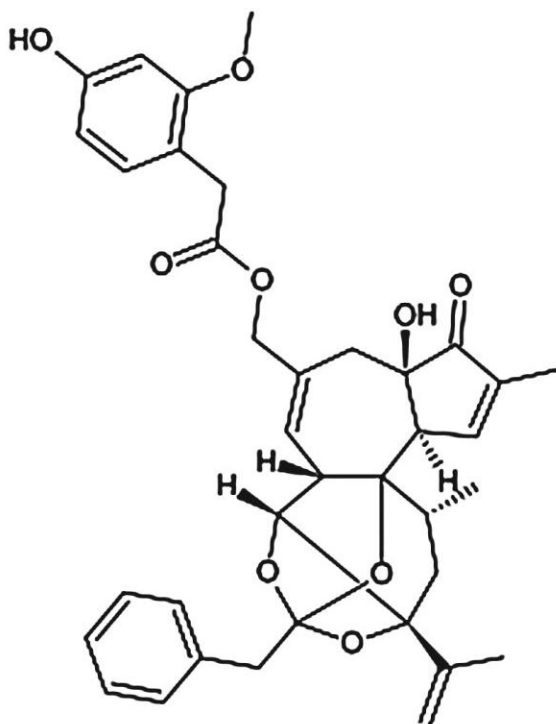
Поговорим теперь о рекордах в ощущении вкуса. Как уже упоминалось в главе 3, описан случай, когда один пробующий уловил горечь фенилтиомочевины при ее концентрации в растворе всего лишь 0,01 мг/л, в то время как другие не обнаружили то же вещество, когда его было 2,5 г/л, т. е. 250 тысяч раз больше. Подобные обстоятельства весьма затрудняют определение «рекордсменов» вкуса.

Самым жгучим вкусом обладает, вероятно, одно из производных ванилина — ванилиламид 8-метил-6-ноненовой кислоты, он же капсаицин — от латинского названия стручковых перцев рода *Capsicum*. Больше всего его в однолетнем перце *Capsicum annuum* — около 0,03%. Если пожевать немного этого перца, потом очень долго трудно избавиться от жгучей боли в языке. Человек может переносить вкус этого соединения в течение 2 минут, если его концентрация не превышает 0,004 мг/л. По последним данным, капсаицин может найти применение в медицине: опыты на мышах показали, что это вещество убивает до 80% раковых клеток в простате. Пока не ясно, как капсаицин будет действовать на человека с таким заболеванием, а также каким образом вводить его в организм.



Капсаицин

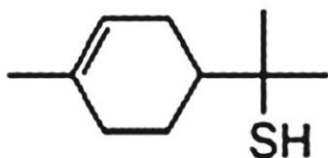
Капсаицин известен с 1876 г., а в 1989 г. был выделен растительный яд ресинифератоксин, который обладает аналогичным физиологическим действием, но в концентрациях, в 10 000 раз меньших! Как не без иронии замечают авторы книги «Мировые рекорды в химии», пока неясно, захочет ли кто-нибудь использовать замечательные свойства этого соединения в качестве острой приправы.



Ресинифератоксин

Трудно описать, каков вкус у грейпфрута. Но именно из их плодов, переработав 100 л грейпфрутового сока, швейцарские химики Э. Демолле, П. Энггист и Г. Олофф выделили в 1982 г. рекордсмена вкуса. Как ни удивительно, но он оказался меркаптаном, его хи-

мическое название — 1-пара-ментен-8-тиол. Вкус этого соединения можно почувствовать при концентрации всего 0,02 нг/л. Кажется невероятным, но для получения такой концентрации в огромном танкере со 100 000 т воды надо растворить всего 2 мг вещества!



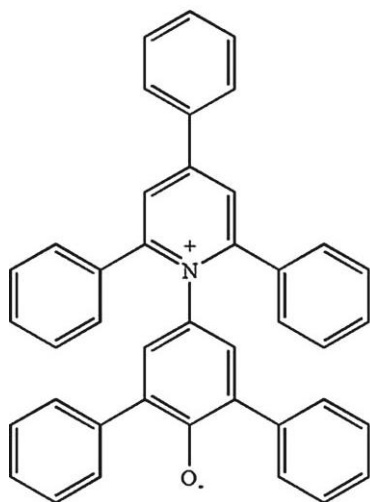
1-пара-ментен-8-тиол

Рекорды окраски

Одно из важнейших свойств красителя — длина волны света, отвечающая максимуму поглощения. От этой характеристики во многом зависит, какого цвета будет данное соединение. Так, если вещество поглощает свет в желтой области спектра (585–595 нм), то оно будет иметь голубой цвет; и наоборот — поглощение голубого света (440–480 нм) придает веществу желтый цвет. Обычно считают, что максимум поглощения — такая же физическая характеристика вещества, как, скажем, температура плавления. Однако часто этот максимум заметно сдвигается при смене растворителя. Это явление называется сольватохромизмом (термин образован от лат. *solvere* — растворять и греч. *chroma* — цвет). Из неорганических соединений самый известный пример — растворы иода: в бензине они имеют фиолетовый цвет, а в бензоле или в спирте — коричневый. Примером органического вещества, обладающего таким свойством, может служить широко распространенный в природе краситель β-каротин (на латыни *carota* — морковь). Рас-

твор этого интенсивно окрашенного вещества в гексане имеет максимум поглощения в сине-зеленой области спектра (482 нм) и соответственно оранжевый цвет. Раствор этого же соединения в хлороформе имеет максимум при 497 нм и красную окраску, а раствор в сероуглероде поглощает в зеленой области (520 нм) и имеет пурпурный цвет. Значит, растворяя одно и то же вещество в разных средах, можно получить растворы разной окраски.

Рекордсменом по части сольватохромизма является бетаиновый краситель, полное название которого — 4-(2,4,6-трифенилпиридин-1-ил)-2,6-дифенилфенолят-анион:



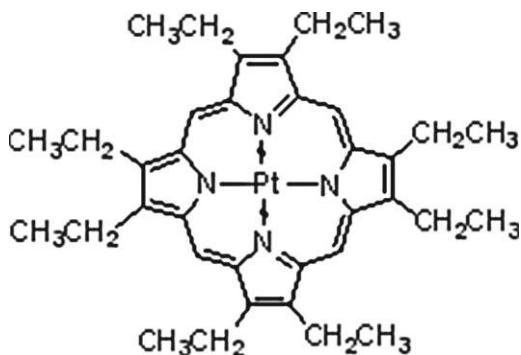
Структура 47

Максимум поглощения этого аниона в водном растворе приходится на синюю область (452,9 нм); это в точности совпадает с максимумом поглощения β-каротина, поэтому такой раствор должен иметь «морковный цвет». Максимум поглощения того же

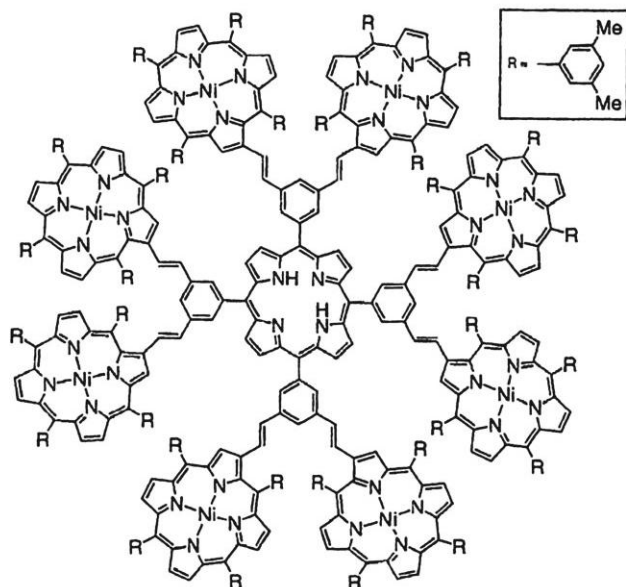
аниона, растворенного в дифениловом эфире $(C_6H_5)_2O$, сдвигается до 809,7 нм, т. е. на невидимую инфракрасную область спектра! Таким образом, сдвиг составляет 356,8 нм — величину, бо́льшую, чем вся область видимого света (от 400 до 700 нм). Известны случаи и «обратного» сольватохромизма, когда поглощение сдвигается в синюю область спектра при переходе от полярного растворителя к неполярному. Так, одно из производных тиюфена имеет максимум поглощения при 597 нм в полярном растворителе (смесь формамида и воды) и при 462 нм в неполярном (раствор гексана).

Другая важная оптическая характеристика вещества — интенсивность поглощения света в максимуме спектральной полосы. Чем сильнее это поглощение, тем сильнее и окраска. При прочих равных условиях (концентрация, толщина поглощающего слоя) она определяется молярным коэффициентом поглощения ϵ (раньше его называли коэффициентом экстинкции) и измеряется в единицах л/(моль·см). У красителей значения ϵ доходят до сотен тысяч (для сравнения: для интенсивно окрашенного фиолетового комплекса ионов меди с аммиаком в водном растворе $\epsilon = 110$, а для чистого раствора медного купороса — в несколько раз меньше). К веществам с самыми высокими значениями ϵ относятся порфирины (от греч. *porphyreos* — пурпурный). Два рекорда были установлены в течение двух лет подряд. Сначала в 1995 г. немецкие химики синтезировали окстаэтилпорфирин с максимумом поглощения при 460 нм и $\epsilon = 1\,120\,000$ л/(моль·см), а в следующем году их английские коллеги синтезировали симметричную структуру, содержащую 9 порфириновых циклов (48). Это соединение имеет сине-зеленую окраску (максимум поглощения при 620 нм) и ре-

коэффициент поглощения: $\epsilon = 1\,150\,000$ л/(моль·см). Окраска вещества с таким коэффициентом становится заметной при его концентрации в растворе менее 10^{-8} моль/л (при толщине слоя 10 см).



Октаэтилпорфирин (комплекс с платиной)



Структура 48

Яды и токсины

Ядовитые вещества с древних времен привлекали к себе особое внимание. С ними связано множество легенд и преданий. Так, белому мышьяку (оксид As_2O_3) в течение многих веков сопутствовала слава «порошка для наследников», а в Венеции при дворе правителей держали специалистов-отравителей. Бесчисленны и «литературные жертвы» этого элемента. Мышьком, как правило, травил героев в своих детективах Агата Кристи. Вместе с тем давно известно, что соединения, ядовитые в больших дозах, могут быть целебными в малых, о чем говорил еще в первой половине XVI века Парацельс. Например, традиционное орудие убийц — оксид мышьяка в небольших дозах (до 5 мг) полезен; его назначают внутрь в качестве общеукрепляющего и тонизирующего средства. Недаром алхимический символ мышьяка — змея — вошел составной частью в герб медицины.



*Алхимический знак
и символ мышьяка*

А какой яд самый сильный, «самый ядовитый»? ответить на этот вопрос не так-то просто по разным причинам. Для характеристики токсичности того или иного соединения чаще всего используют понятие летальной

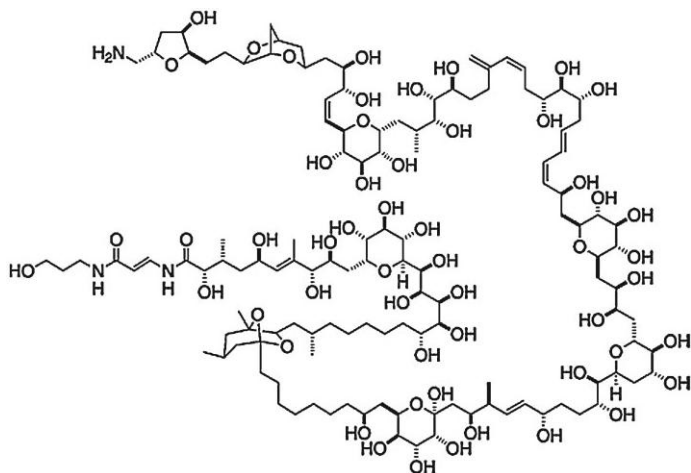
дозы LD_{50} , которая вызывает гибель 50% подопытных животных. Как правило, дозу измеряют массой яда, приходящегося на 1 кг массы животного. Однако использование понятия летальной дозы имеет свои ограничения. Во-первых, величину LD_{50} определенную, например, для мышей, очень редко можно переносить на других животных, в том числе и на человека. Дело в том, что у разных животных биологическая реакция на один и тот же яд может сильно различаться. Например, ядовитость никотина для человека примерно такая же, как у цианистого калия (50–100 мг или 1–2 капли), тогда как козы и косули вообще невосприимчивы к никотину. Во-вторых, экспериментально определенная, например, на мышах, доза LD_{50} зависит от того, введен ли яд подкожно, внутривенно, внутримышечно или перорально (через пищевой тракт). Наконец, даже заведомо нелетальная доза может привести к серьезному поражению того или иного органа, особенно в долгосрочной перспективе, и вызвать в конечном счете гибель организма. Тем не менее величину LD_{50} широко используют на практике, в том числе для сравнения токсичности разных классов химических соединений.

Самые ядовитые из известных веществ — это токсины (от греч. *toxikon* — яд), яды (обычно белковые), вырабатываемые бактериями, растениями или животными. Для них величину LD_{50} обычно выражают в микрограммах (миллионных долях грамма) на 1 кг массы животного (мкг/кг). Иногда приходится даже оперировать нанограммами (миллиардными долями грамма). Чемпионом среди токсинов является ботулинический токсин: для него $LD_{50} = 0,03 \text{ нг/кг} = 0,00003 \text{ мкг/кг}$. Это в 300 млн раз меньше, чем для цианистого калия! Ботулин (ботулотоксин, ботокс) — белок с молекулярной массой 150 000, вырабатываемый бактериями *Clostridium botulinum*, которые размножаются в испорченных или

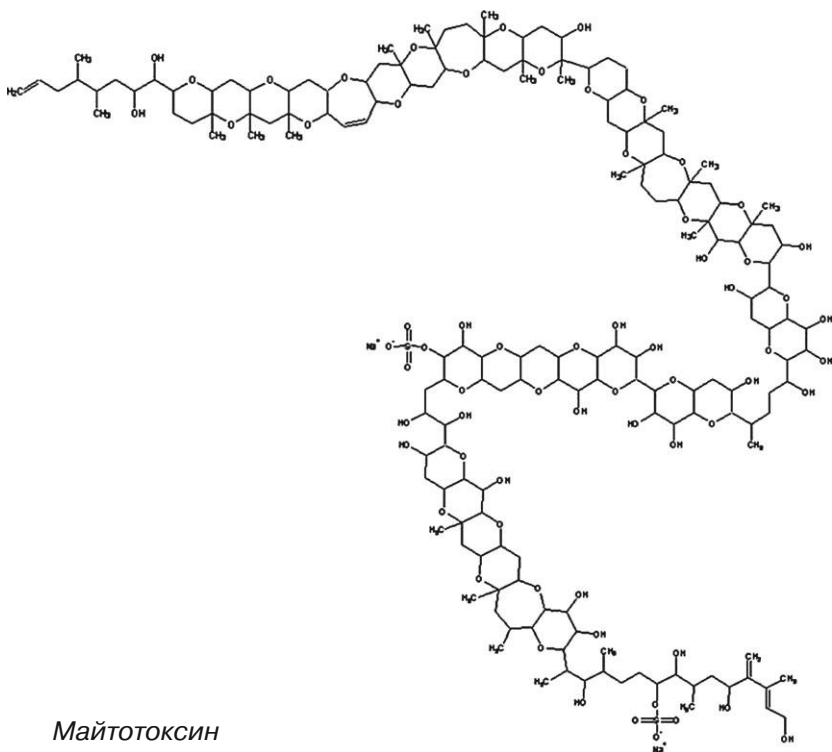
неправильно хранящихся продуктах питания (колбасах, консервах и др.) в отсутствие кислорода. Кстати, само название токсина происходит от греч. *botulus* — колбаса. Смерть обычно наступает из-за паралича дыхательной мускулатуры. К счастью, этот токсин не переносит повышенных температур и разрушается при кулинарной обработке. Этим и объясняется сравнительно редкое отравление ботулином. А вот с токсином столбняка — вторым по ядовитости соединением ($LD_{50} = 0,0001$ мкг/кг) знакомы очень многие: его (в инактивированной форме) вводят во время прививок. Третье место по токсичности ($LD_{50} = 0,019$ мкг/кг) занимает β -бунгаротоксин, который вырабатывается в организме змеи бунгарос (она водится в Южной Азии). Почти равен ему по ядовитости дифтерийный токсин, вырабатываемый дифтерийными бактериями, для него $LD_{50} = 0,024$ мкг/кг. Для сравнения: величина LD_{50} для токсина скорпиона (титьютотоксина, от латинского названия одного из видов скорпионов *Tityus serrulatus*) равна 9 мкг/кг, для токсина гремучей змеи *Crotalus durissus terrificus* (крототоксина) — 50 мкг/кг, для токсина очковой змеи (нейротоксина) — 75 мкг/кг, а смертельная для человека доза яда кобры составляет 200 мкг/кг.

Из небелковых токсинов самые ядовитые выделены из морских организмов. Их молекулярная масса значительно меньше; так у палитоксина (он относится к классу поликетидов) она равна «всего» 2679, а $LD_{50} = 0,45$ мкг/кг. Источник палитоксина — шестилучевые кораллы зоонтарии (*Palythoa toxica* и др.), от латинского названия которых образован этот термин. Не исключено, что в действительности палитоксин продуцируется не самими кораллами, а вирусом, находящимся в симбиозе с кораллами. Аборигены Таити и Гавайских островов издавна использовали зоонтарию для приготовления отравленного оружия.

Еще более ядовиты майтотоксин ($LD_{50} = 0,05$ мкг/кг) и сигуатоксин ($LD_{50} = 0,35$ мкг/кг), с химической точки зрения — поликетиды. Название первого происходит от «майто» — так на Таити называют черную рыбу-хирурга, из внутренностей которой этот токсин впервые был выделен в 1971 г. Сигуатоксин был выделен из одноклеточных жгутиковых организмов (динофлагеллятов), которые обитают в некоторых видах планктона. При размножении этих микроорганизмов в воде скапливаются вещества, окрашивающие ее в ржаво-красный цвет; это явление известно с древнейших времен и получило название «красного прилива». Оно сопровождается массовой гибелью рыб и других морских организмов, а также отравлениями людей, употребляющих в пищу морепродукты (яд накапливается в рыбах и моллюсках). Сигуатоксин выделен также из внутренностей многих видов рыб, например, мурены и макрели, а название этого токсина происходит от испанского *siguatera* — болезни, вызванной попаданием в организм токсина при употреблении в пищу таких рыб.



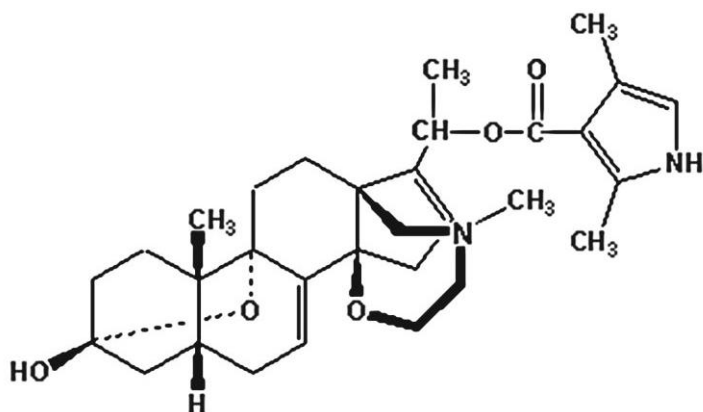
Палитоксин



Майтотоксин

Батрахотоксин ($LD_{50} = 2$ мкг/кг) относится к другому классу органических соединений — стероидным спиртам. Он выделен из кожных желез маленькой, размером всего 2–3 см, колумбийской древесной лягушки. (По-гречески лягушка — *batrachos*; в связи с этим можно вспомнить пародийную древнегреческую поэму «Батрахомиомахия», в переводе — «Война мышей и лягушек».) Индейцы ядом из этих лягушек смазывали наконечники стрел. В США для выделения из лягушек яда и последующей расшифровки его строения была организована специальная экспедиция в Колумбию. Примечательно, что организовала и непосредственно возглавила трудную и опасную экспедицию женщина, Марта Лэтам. Чтобы полу-

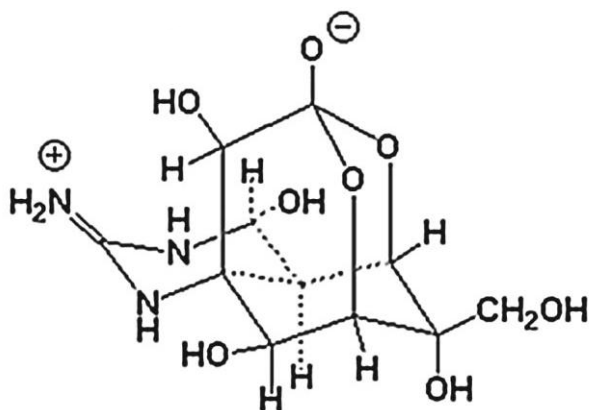
чить 11 мг яда, исследователям потребовалось выделить экстракт из кожи 5000 лягушек. Батрахотоксин, превосходящий по токсичности кураре, вызывает паралич сердца, дыхательной мускулатуры и мышц конечностей. В 1968 г. академик И.Л. Кнунянц и кандидат химических наук Н.А. Лошадкин опубликовали статью, в которой назвали батрахотоксин «самым сильным небелковым ядом в природе». Как видим, за прошедшие десятилетия он переместился по токсичности с первого места на четвертое.



Батрахотоксин

Один из самых знаменитых животных ядов (зоотоксинов) — тетродотоксин. Он содержится в коже и яйцах некоторых жаб, в яйцах калифорнийского тритона, в слюнных железах осьминога. Но наибольшую известность ему принесла рыба фугу, в которой яд содержится в яичниках и печени. Челюсти фугу имеют четыре долотовидных зуба, отсюда и название яда (от греч. *tetra* — четыре и *odus* — зуб). Фугу — излюбленное лакомство японцев, однако готовить блюда из нее допускается лишь поварам, обладающим особой лицензией, поскольку даже двухчасовое кипяче-

ние не разрушает яд. Для тетродотоксина $LD_{50} = 10$ мкг/кг, т.е. одного миллиграмма этого яда достаточно, чтобы убить человека. Тетродотоксин относится к нейротропным ядам. Его красивые молекулы, содержащие несколько циклов, действуют на вегетативную нервную систему. Они блокируют у нейронов проницаемость их мембран для ионов натрия, что практически мгновенно прерывает нервный импульс. В ряде стран на основе тетродотоксина производятся обезболивающие препараты.

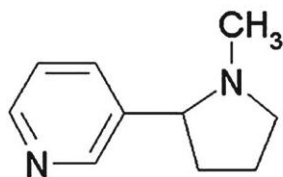


Тетродотоксин

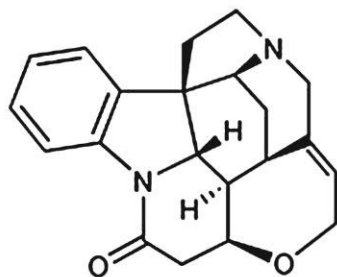
Растительные яды (фитотоксины) не такие сильные, как бактериальные и яды животного происхождения, и для них при оценке LD_{50} часто удобнее переходить к единицам мг/кг ($1 \text{ мг} = 1000 \text{ мкг}$). Из ядов растительного происхождения самый сильный — гликопротеин рицин ($LD_{50} = 0,1 \text{ мг/кг}$), основной токсичный компонент бобов клещевины. Белковая часть рицина состоит из 560 аминокислотных остатков, полисахаридная составляет около 20% молекулярной массы, которая равна 62 400. При попадании в организм рицин вызывает структурную перестройку клеточных мембран и нару-

шает внутриклеточный синтез белков. При попадании капелек рицина в легкие его токсичность примерно такая же, как у нервно-паралитического газа зарина; в ряде стран изучались способы боевого применения рицина в виде аэрозоля.

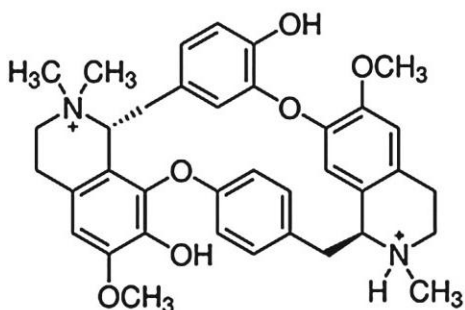
Два хорошо известных растительных яда — никотин ($LD_{50} = 0,3$ мг/кг) и стрихнин ($LD_{50} = 0,75$ мг/кг). Последний содержится в рвотных орешках (семена *Strychnos nux vomica*). Оба яда относятся к алкалоидам. Регулярное вдыхание табачного дыма вызывает медленное, но неотвратимое разрушение органов человека. Вред курения становится особенно очевидным из того факта, что взрослого человека может убить инъекция никотина, выделенного из одной-единственной сигары! К алкалоидам относится и тубокурарин, основное действующее начало яда кураре, который содержится в растении хондодендроне войлочном. Этот яд аборигены Южной Америки также используют для смазывания стрел.



Никотин

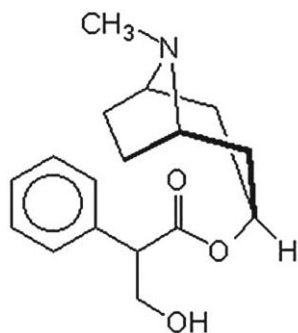


Стрихнин



Тубокурарин

В медицине широко применяется алкалоид атропин. Он содержится в красавке (*Atropa belladonna*), белене, дурмане и других растениях семейства пасленовых. Хотя атропин не так токсичен, как многие другие алкалоиды (для него $LD_{50} = 400$ мг/кг), именно этот яд — наиболее частая причина отравления в средних широтах. Дело в том, что маленькие дети часто принимают сладкие черные ягоды белладонны за вишневые и могут смертельно отравиться, съев всего несколько ягод.

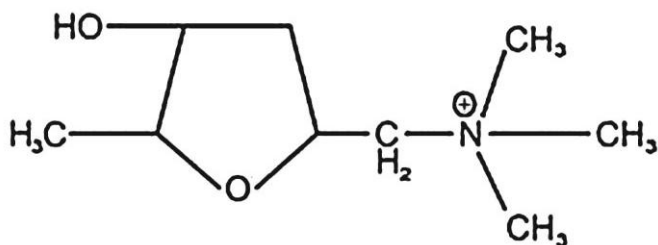


Атропин

Сравнительно недавно в тропическом растении *Dichapetalum symosum* была обнаружена очень ядовитая калиевая соль фторуксусной кислоты FCH_2COOK .

Это исключительно редкий случай нахождения в природе органического фторсодержащего соединения. Исследования показали, что ее токсичная доза сильно различается для разных животных: наиболее чувствительны собаки ($LD_{50} = 0,07$ мг/кг), значительно менее ядовит фторацетат калия для лошадей (1 мг/кг), крыс (7 мг/кг) и человека (до 10 мг/кг).

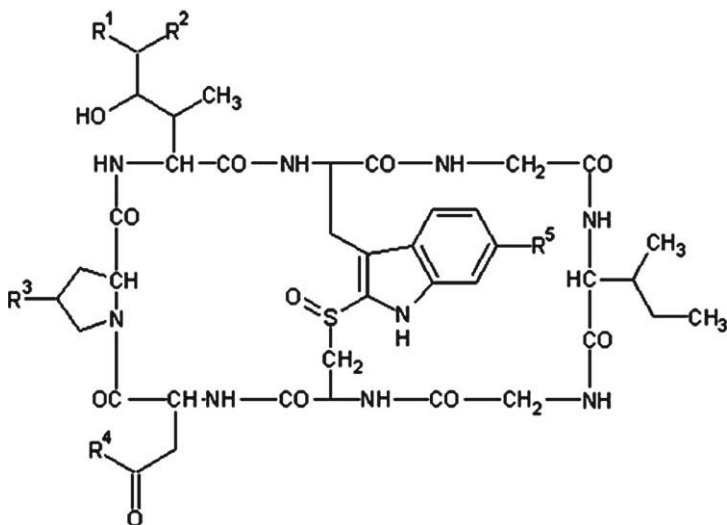
Относительно простое строение имеют яды, содержащиеся в высших грибах. Из них один из самых токсичных — мускарин, который содержится в мухоморе красном (*Amanita muscaria*) и других грибах. Уже в ничтожных дозах порядка 0,001 мкг/кг мускарин снижает амплитуду и частоту сердечных сокращений, в больших дозах вызывает спазмы мышц, судороги, слюнотечение. Для человека при приеме внутрь $LD_{50} = 0,7$ мг/кг.



Мускарин

Значительно более сложно устроена молекула бициклического октапептида α -аманитина, который содержится наряду с фаллоидином в бледной поганке (на самом деле существует несколько близких по структуре аманитинов, отличающихся радикалами $R = H, OH$ или NH_2). И если красный мухомор вряд ли спутаешь с другими грибами, то бледная поганка очень похожа на некоторые съедобные грибы — шампиньоны, поплавки и др. Поэтому отравление этим грибом составляет 90% всех грибных отравлений. Для человека смертельная

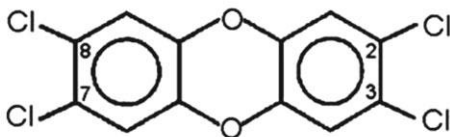
доза аманитина составляет 5–7 мг. Если учесть, что в одном грибе в среднем содержится 8 мг аманитина, станет понятным английское название бледной поганки — death cup, т. е. чаша смерти. Признаки отравления — боли в животе, неукротимая рвота, понос с кровью. Интересно, что для лечения используют подкожные инъекции другого яда — атропина.



Аманитин

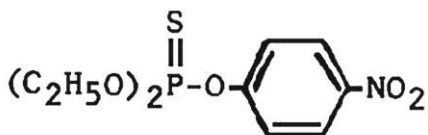
В продуктах жизнедеятельности микроскопических (плесневых) грибов содержатся очень ядовитые микотоксины (от греч. *mykes* — гриб). Самые токсичные из них — пеницил А ($LD_{50} = 1$ мг/кг), выделенный из плесени *Penicillium crustosum*, и афлатоксин В1 ($LD_{50} = 1,7$ мг/кг). При употреблении коровами кормов, загрязненных афлатоксином В1, высокотоксичный яд (в несколько измененной форме) выделяется с молоком. Всего известно более 15 различных афлатоксинов, которые являются основными загрязнителями пищевых продуктов. Из них афлатоксин В1 оказался самым мощным из извест-

Из синтезированных соединений наиболее токсичен 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксин ($LD_{50} = 22$ мкг/кг), который обычно называют просто диоксином. Это «самый токсичный из всех рукотворных веществ, признанный в мире абсолютным ядом», как написали о нем в связи с трагедией в итальянском городе Севезо, когда в результате аварии в воздух попало 2 кг этого вещества. Молекула диоксина удивительно точно «вписывается» в рецепторы живых организмов — со всеми вытекающими отсюда последствиями, вплоть до появления злокачественных опухолей. Одно из основных отличий диоксина от природных токсинов — высокая химическая устойчивость: диоксин не разрушается микроорганизмами, практически не гидролизуется. В почве он может находиться в неизменном виде десятки лет, в воздухе — многие месяцы. Впервые на диоксин обратили внимание, когда оказалось, что примененный американской армией во Вьетнаме дефолиант (средство для удаления зеленых листьев с растений) *Agent Orange* представляет смертельную угрозу для людей, так как содержит в виде примеси 0,0003% диоксина.



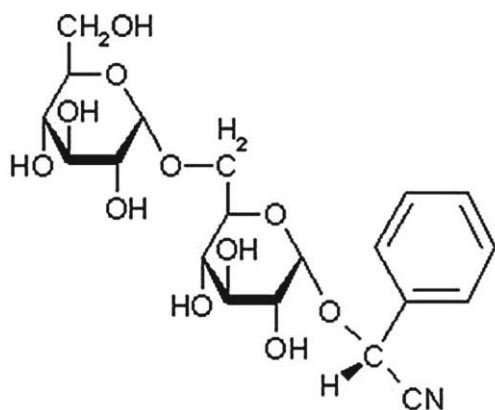
Диоксин

Одно из самых ядовитых средств защиты растений — фосфорорганический инсектицид паратион, он же тиофос ($LD_{50} = 3,6$ мг/кг). Это соединение, в отличие от диоксина, довольно быстро разлагается в результате гидролиза фосфорноэфирной группы. Тем не менее применение этого когда-то распространенного пестицида в нашей стране запрещено.



Тиофос

Вероятно, самый известный яд — синильная кислота и ее калиевая соль (цианистый калий). Для этих соединений $\text{LD}_{50} = 10$ мг/кг. Синильная кислота при попадании в организм связывается с ферментом цитохромоксидазой и блокирует клеточное дыхание. Это соединение может быть причиной отравлений при горении полимеров, содержащих азот: HCN образуется при термическом разложении нейлона и полиуретанов. Опасно и употребление в пищу в больших количествах ядер абрикосовых косточек: в них цианид находится в связанном состоянии в виде гликозида амигдалина, смертельная доза которого составляет 1 г. Это количество амигдалина содержится примерно в 100 г абрикосовых ядер. В организме амигдалин гидролизует с выделением HCN. Еще менее ядовит «белый мышьяк», для которого $\text{LD}_{50} = 15$ мг/кг.



Амигдалин

В заключение — интересное наблюдение. Если сравнить токсичность различных соединений (в единицах моль/кг) от их молекулярной массы, то окажется, что в логарифмических координатах существует прямолинейная зависимость: чем больше масса молекулы, тем токсичнее соединение.

На что способны химики

Изучение химии, видимо, развивает многие скрытые в человеке способности. Как еще объяснить тот факт, что многие химики стали музыкантами, писателями, политическими деятелями? Самый известный пример — химик и музыкант А.П. Бородин. Менее известно, что американский писатель А. Азимов (он опубликовал рекордное число книг — более 400!) был профессором биохимии. Профессиональным химиком, автором 110 патентов был и первый президент Израиля Хаим Вейцман. Химическое образование получила и Маргарет Тэтчер. Так что, как остроумно заметил академик Ю.А. Золотов, «широко простирают химики руки свои в дела человеческие».

В этой заметке речь пойдет только о достижениях химиков в своей родной вотчине. «Артистизм и элегантность» — так была названа статья, посвященная гению органического синтеза Роберту Вудворду. Проведенные Вудвордом (1917–1979) в 40–70-е годы классические синтезы природных соединений — хинина, стрихнина, резерпина и особенно витамина B_{12} стали образцом искусства органического синтеза. А каковы новые достижения химиков-синтетиков? Некоторые из них были представлены в заметке «Диковинки в мире молекул». Но это далеко не все, на что способны химики.

Известно, что четыре разных заместителя у атома углерода (такой атом называется асимметрическим)

придают молекуле асимметрию — хиральность. Самая маленькая хиральная молекула — метан, в котором три атома водорода замещены на разные атомы галогена. Еще в 1893 г. бельгийский химик Фредерик Свартс, один из пионеров в изучении фторорганических соединений (его именем названа одна из органических реакций), синтезировал бромхлорфторметан. Однако полученное соединение было оптически неактивным, так как представляло собой рацемическую смесь «правых» и «левых» молекул CHBrClF . Эту смесь сумели разделить методом газовой хроматографии только в 1996 г.

Самая легкая хиральная молекула, дейтеротритиевое производное этана CH_3CHDT , была синтезирована в 1997 г. группой из восьми американских химиков. Сделано это было не из праздного любопытства и тем более не в погоне за рекордом (в последнем случае следовало бы синтезировать производное метана, например, CHDTLi): это экзотическое вещество было нужно для изучения механизма и стереохимии ферментативного окисления этана до этилового спирта.

Хиральность молекулы может быть связана не только с присутствием в молекуле асимметрического атома углерода, но и с ее жесткостью, когда две симметричные формы не могут переходить друг в друга. Самая простая из таких молекул с «осевой хиральностью» — дважды дейтерированный аллен $\text{DHC}=\text{C}=\text{CHD}$, который был получен в 1997 г. и может иметь *цис*- или *транс*-форму (они отличаются взаимным расположением в плоскости атомов водорода и дейтерия у одного из атомов углерода). Максимальное же число хиральных центров — 64 содержится в синтезированном в 1994 г. коралловом яде палитоксине, о котором говорилось в рассказе о ядах. Достоин упоминания, что теоретически такая структура может существовать

в виде $1,8 \cdot 10^{19}$ (!) стереоизомеров, и только один из них (который и был синтезирован) соответствует природному токсину.

Не следует думать, что каждый подобный синтез требует проведения многостадийных реакций (Вудворд, например, упоминал о 100-стадийном синтезе). Так, группа американских химиков, возглавляемая И. Патерсоном, синтезировала в 1992 г. молекулу с четырьмя новыми хиральными центрами всего в две стадии: сначала на кетон $C_2H_5CH(CH_3)COC_2H_5$ действовали 2-метилпропеналем, а затем прогидрировали продукт реакции. Таким образом, на каждый новый хиральный центр потребовалось всего «полстадии». Эти синтезы — свидетельство замечательных успехов в стереохимическом контроле химических реакций, которых достигла современная органическая химия.

И все же «природные химики» — ферменты пока остаются вне досягаемости. Так, уже упомянутый полный синтез витамина B_{12} , проведенный Р. Вудвордом в США и А. Эшенмозером в Швейцарии, потребовал 10 лет работы почти 130 химиков. В 1994 г. под «наблюдением» А.И. Скотта и его сотрудников значительную часть этой работы выполнили всего за 15 часов 12 ферментов: их загрузили в колбу вместе с очень простым веществом — 5-аминолевулиновой кислотой $H_2NCH_2COCH_2CH_2COOH$. Этот синтез является также рекордным по количеству разных веществ, участвовавших в реакции. Если же исключить из рассмотрения ферментативные процессы, то самую «многокомпонентную реакцию» провели в 1993 г. немецкие химики А. Демлинг и И. Уги. Смешав в одной колбе семь(!) реагентов: изомазляный альдегид $(CH_3)_2CHCHO$, бромизомазляный альдегид $(CH_3)_2CBrCHO$, *трет*-бутилизонитрил $(CH_3)_3C-NC$, метанол CH_3OH , гидросульфид натрия $NaSH$, аммиак NH_3

и диоксид углерода CO_2 , они получили с выходом 43% производное 1,3-тиазолидина.

Достоинно упоминания, что подобные синтезы с участием изонитрилов (только с меньшим числом компонентов) Уги разработал еще в начале 60-х годов, и эти реакции носят его имя.

Химикам-синтетикам помогают в работе не только ферменты. Уже давно многие синтезы планируют компьютеры. Одна из наиболее показательных в этом плане работ была выполнена в 1992 г., когда компьютер предложил 72 так называемые перициклические реакции синтеза сопряженных диенов. Из этих реакций две оказались принципиально новыми, и они были реализованы в лаборатории. В одной из них циклический тритиокарбонат нагрели с замещенным фосфином и получили почти со 100%-ным выходом 1,3-бутадиен (наряду с сероуглеродом). Этот синтез считается первой осуществленной химической реакцией, которую «изобрел» компьютер:

Случаются и «рекорды», которые никакой славы их авторам не приносят. Скорее, наоборот. Речь идет об ошибках и заблуждениях химиков. С древности известен силлогизм, который вошел в учебники логики: «Людам свойственно ошибаться. Кай — человек, следовательно, Кай может ошибаться». Остроумные химики «перевернули» этот силлогизм, получив ложный: «Людам свойственно ошибаться. Ученые — люди. Следовательно, ошибаться — научно». В научных исследованиях ошибки неизбежны, и ученые должны предвидеть возможность их появления в своей работе. Один из методов исследования так и называется — метод проб и ошибок. Ошибки бывают вызваны как объективными, так и субъективными причинами. Здесь мы не будем рассматривать так называемую «патологическую науку» (по определению американ-

ского физикохимика Ирвинга Ленгмюра), когда речь идет о явной фальсификации.

Более интересны случаи ненамеренных ошибок, вызванных, например, трудностями эксперимента, или неправильной его интерпретацией, или недостатком данных или имеющихся знаний. Конечно, самый известный пример заблуждений — это знаменитая теория флогистона, разработанная в 1697 г. немецким химиком и врачом Георгом Шталем. Несмотря на свою ошибочность, эта теория сыграла положительную роль в истории химии — она объединила в единую науку разрозненные сведения о горении, коррозии, восстановлении металлов из руд, взаимодействии кислот и щелочей и т. д. Интересный факт: американский преподаватель химии Дж. Скотт опубликовал в 1952 г. статью, в которой, используя флогистон в качестве одного из «реагентов», записал уравнения ряда химических реакций и тем показал адекватность теории флогистона, по крайней мере, с качественной точки зрения. Фактически с теории флогистона началась современная химия.

Современным примером ошибочной теории может служить история с «модифицированной водой». Группа отечественных ученых под руководством Б.В. Дерягина в течение ряда лет публиковала результаты, свидетельствующие якобы о новой форме «полимерной воды», которая обладает удивительными свойствами: кипит при 300 °С, имеет высокую вязкость и т. д. Сначала эти результаты как будто подтвердились в ряде зарубежных лабораторий, но затем выяснилось, что «новый тип воды» — это просто водный раствор примесей. В этой связи интересно отметить, что Артур Адамсон, автор изданного в США учебника физической химии, упомянул Б.В. Дерягина в качестве примера ученого, честно и открыто признавшего ошибочность своих прежних работ.

Более «свежий» пример — так называемый «холодный термояд»: якобы протекание ядерной реакции при комнатной температуре в ходе электрохимической реакции.

В заключение этого раздела — об одной ошибке в химическом анализе, которая вызвала далеко идущие последствия. В ряде книг о правильном питании утверждается, что шпинат очень полезен, так как богат железом. Однако мало кто знает, что это утверждение неверно; оно было вызвано тем, что при печати статьи с данными химического анализа запятую случайно сдвинули на одну позицию вправо. Соответственно результат анализа был завышен ровно в десять раз. Вероятно, это не единственная ошибка такого рода.

Химия плюс физика

Деление природных явлений на химические и физические во многом условное. Трудно назвать химическую реакцию, которая не сопровождалась бы физическими явлениями — нагреванием или охлаждением, выделением света (а иногда и звука), перемещением вещества (и прежде всего атомов и молекул) в пространстве... Многие физические процессы тоже сопровождаются химическими превращениями, хотя это не всегда очевидно. Например, при тонком размельчении кристаллических соединений в них происходит разрыв химических связей, образуются активные частицы. Есть даже специальный раздел химии, изучающий реакции при трении твердых тел — трибохимия.

При сильном увеличении давления во многих веществах также могут протекать химические реакции, например, полимеризация непредельных соединений. Практически невозможно разделить химические и физические явления в электрохимических процессах. В этой главе будет рассказано о нескольких явлениях, в которых тесно связаны и химия, и физика.

Какого это цвета?

Из многих загадок природы явления, связанные со светом, — одни из самых удивительных. Окружающий нас мир окрашен во все цвета радуги. Поразительно многообразно раскрашены цветы, бабочки, птицы. В осеннем лесу — сотни оттенков зеленого, желтого, красного. Но из всех животных лишь немногие воспринимают окружающий мир красочным, большинство же не различает цвета.

Окраска предметов возникает в результате избирательного поглощения красителем отдельных «цветов радуги» из смеси всех цветов, т. е. из белого света. В природе окрашенные вещества образуются или исчезают в результате множества химических реакций. Считается, что у каждого окрашенного вещества — свой цвет, и любой человек (если он не дальтоник) может достаточно уверенно определить этот цвет. Однако у каждого правила есть исключения.

Прежде всего, однозначно определяются только «чистые» (так называемые монохроматические — от греч. *monos* — один и *chroma* — цвет) цвета, например, цвет лазерного луча. «Чистые» цвета встречаются в жизни не так часто. Поэтому изобретено много слов обозначающих различные оттенки: бирюзовый, лазоревый, вишневый, бежевый, каштано-

вый, цвета морской волны, слоновой кости... А для непонятного грязноватого оттенка употребляют даже слово «серо-буро-малиновый». Кстати, деление видимого спектра на семь цветов — условное. Действительно, кто же видел в радуге все цвета — от красного до фиолетового? Почему же цветов в радуге именно семь? С древних времен число 7 почиталось как магическое. Возможно, это связано с тем, что в старину было известно всего семь металлов (золото, серебро, медь, железо, свинец, олово, ртуть), а также семь движущихся небесных тел (в отличие от так называемых неподвижных звезд), которые сопоставлялись с металлами: Солнце (золото), Луна (серебро), Меркурий (ртуть), Венера (медь), Марс (железо), Юпитер (олово) и Сатурн (свинец): «Семь металлов создал свет по числу семи планет». Как результат — масса пословиц и поговорок, в которых фигурирует «семерка» (попробуйте вспомнить хотя бы десяток из них).

Человеческий глаз легко обмануть. Изданы специальные альбомы под названием «оптические иллюзии», в которых прямые кажутся кривыми и наоборот, более длинные отрезки — короткими, а круги — овалами и т. д. Иллюзии бывают и цветовые. Самая известная (в то же время самая удивительная) состоит в том, что «смесь» всех цветов спектра в определенной пропорции воспринимается нами как белый цвет.

Всем известен бурый «цвет иода» (вообще, в большинстве текстов полагается писать йод; исключения представляют химические тексты — в статьях, учебниках и энциклопедиях. На самом деле бурый цвет имеет не сам иод, а иодная настойка. Кристаллический иод имеет серый цвет, а его кристаллы обладают металлическим блеском. Пары иода фиолетовые; такой же цвет имеют растворы иода в так

называемых инертных растворителях — четыреххлористом углероде, гексане (этот углеводород — один из компонентов бензина) и др. Растворы иода в бензоле или в спирте бурые из-за того, что иод образует с молекулами этих веществ комплексы. Если капнуть иодной настойкой на ломтик сырого картофеля или белого хлеба, появится синее окрашивание. Это — цвет комплекса иода с крахмалом. Такой же цвет и у дезинфицирующего вещества иодиола, которым полощут горло; в нем иод образует комплекс с поливиниловым спиртом — этот комплекс удлиняет воздействие иода, а также уменьшает его раздражающее действие.

Новозеландский преподаватель химии из Палмерстон-Норта (найдите этот город на карте!) Тревор Китсон любит озадачивать своих учеников таким трюком. Сначала он рассказывает им, что растворимость различных веществ зависит от полярности растворителя. Полярными называются растворители, молекулы которых несимметричны, причем разные их части имеют противоположные заряды. Например, вода — сильнополярный растворитель, поэтому в ней хорошо растворяются многие ионные соединения, например, соли. В то же время неполярные симметричные молекулы серы S_8 и белого фосфора P_4 в воде не растворяются.

Полярность определяет и возможность взаимного смешения двух жидкостей. Это подметили еще алхимики, сформулировав правило «подобное растворяется в подобном». Например, полярная вода не смешивается с неполярным гексаном. Гексан — очень легкая жидкость (плотность $0,65 \text{ г/см}^3$), поэтому если налить в один сосуд воду и гексан, слой гексана будет вверху. Но так как обе жидкости бесцветны, Китсон сообщает учащимся, что четкая граница между

ними будет хорошо видна, если подкрасить воду перманганатом калия (это вещество часто называют «марганцовкой»). Он достает из картонной коробки две колбы — с гексаном и с красно-фиолетовым раствором перманганата, отливает из каждой понемногу в цилиндр и показывает, что нижний водный слой, окрашенный в знакомый всем цвет KMnO_4 , отделен от бесцветного верхнего слоя гексана четкой границей. Оставив цилиндр на столе, он убирает колбы обратно в коробку и продолжает урок. Через некоторое время ему требуется повторить опыт. Снова из коробки достаются две колбы — с прозрачной и красно-фиолетовой жидкостью, которые наливаются во второй цилиндр. Но на этот раз окрашенный раствор почему-то оказывается наверху!

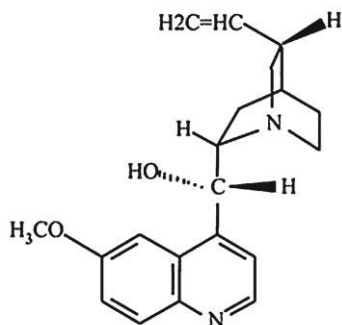
Китсон хватается за голову: «Да что же это такое! Почему мне так не везет? Вечно эти химикаты надо мной издеваются!» И лишь самые догадливые ученики понимают, что преподаватель их просто разыгрывает. Но в чем тут дело, они, конечно, объяснить не могут. Тогда Китсон добавляет в первый цилиндр воду из-под крана, а во вторую — гексан. Результат тоже удивительный: в первом цилиндре увеличивается в объеме нижний бесцветный слой (там и была вода), а во втором — верхний окрашенный! Становится очевидным, что верхний окрашенный слой во втором цилиндре — вовсе не водный раствор перманганата, а раствор в легком гексане. «Но ведь перманганат калия KMnO_4 — это полярная соль, — говорят ученики. — И вы сами говорили, что в гексане он растворяться не должен!» А это вовсе и не перманганат, а иод, — сообщает преподаватель. Молекулы иода неполярные, поэтому иод хорошо растворяется в гексане.

Но почему же раствор иода в гексане перепутали с раствором перманганата в воде? Оказывается окраска у этих растворов почти одинаковая. Происходит так потому, что оба раствора поглощают свет с длиной волны от 400 до 600 нм, причем максимум поглощения в обоих случаях тоже совпадает (около 520 нм). Поэтому если удачно подобрать концентрацию веществ, то на глаз такие растворы невозможно различить! В то же время отличить один раствор от другого очень легко с помощью прибора, регистрирующего спектр, то есть поглощение раствором света с разной длиной волны. Полоса поглощения иода «гладкая», тогда как на полосе перманганата четко видны отдельные зубцы.

Другой «фокус» связан с тем, что некоторые вещества могут иметь одновременно разный цвет! Как же такое возможно? Известно множество соединений, которые могут излучать свет, оставаясь холодными. Такие вещества называют люминофорами (от лат. *lumen* — свет и греч. *phoros* — несущий). Твердые неорганические люминофоры состоят обычно из оксидов, сульфидов, фосфатов и силикатов металлов с активирующими добавками сурьмы, марганца, олова, серебра, меди и других тяжелых металлов. Порошок люминофора светится, когда на него попадает синий или ультрафиолетовый свет — как в ртутных лампах или поток быстрых электронов — как на экранах телевизоров и мониторов компьютеров (не жидкокристаллических).

После возбуждения вещество может излучить свет практически сразу. Такое свечение называют флуоресценцией (или флюоресценцией) — от названия минерала флюорита (CaF_2), у которого впервые обнаружено это явление. Химики синтезировали множество соединений, которые могут светиться разными

цветами, оставаясь холодными. Флуоресцируют некоторые шампуни и экстракты для ванн, яркие краски бакенов, цветных афиш, дорожных знаков, деталей одежды. Флуоресценцию можно наблюдать у специальных красок для фломастеров (маркеров), когда их освещают солнечным светом. Все эти флуоресцирующие красители поглощают фиолетовые и синие солнечные лучи, энергия которых высока, а излучают зеленые, оранжевые или красные — с меньшей энергией. Флуоресцируют в ультрафиолете специальные краски, которые используют при изготовлении банкнот; так кассиры проверяют их подлинность. Сильной флуоресценцией обладает хинин — сложное органическое соединение, которое используют не только как лекарство от малярии, но и добавляют к тонизирующим напиткам для придания им чуть горьковатого привкуса; такие напитки ярко светятся под действием ультрафиолетовых лучей.

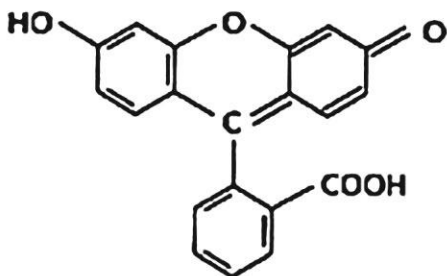


Хинин

Флуоресценцию используют не только для изготовления красок. Вот только один пример. В США решили посмотреть, как пресная вода реки Гудзон смешивается с соленой водой Атлантического океана. С этой

целью в реку вылили бочку (400 литров) флуоресцирующего красителя родамина. А измерять флуоресценцию современные приборы могут с очень высокой чувствительностью. Так, родамин можно заметить при разведении в 100 миллиардов раз — это 1 грамм, растворенный в 100 000 тонн воды — почти 1700 больших железнодорожных цистерн!

Флуоресцентное излучение распространяется во все стороны. Если в колбу налить, например, щелочной раствор красителя флуоресцеина, то такой раствор будет обладать одновременно двумя цветами. Если на него смотреть прямо, так чтобы колба находилась между источником света (например, лампой) и глазом, то в проходящем свете этот раствор будет желтовато-красным. Если же расположить колбу сбоку от лампы (лучше люминесцентной), то раствор будет иметь очень красивый зеленый цвет! Это цвет флуоресцентного излучения с длиной волны 513 нм, которое возникает при поглощении раствором в более коротковолновой части спектра. Во время второй мировой войны двунариевую соль флуоресцеина вследствие ее исключительно яркой флуоресценции при дневном свете использовали для покрытия морских опознавательных знаков.



Флуоресцеин

Говоря о флуоресцеине, невозможно не вспомнить знаменитого американского физика Роберта Вуда, любившего пошутить. Вот как описан его «эксперимент» с этим веществом в книге В.Сибрука «Роберт Вуд. Современный чародей физической лаборатории».

«Даже для свадебной поездки Вуд не упустил возможности химической шутки. Одним из веществ, которые студенты Ремсена¹ готовили, был флуоресцеин, то самое удивительное соединение, крупинка которого, величиной с булавочную головку, растворенная в бочке воды, заставляет ее светиться под лучами солнца изумрудно-зеленым светом. Летчики, сбитые и спустившиеся на воду в теперешней войне, применяют его, чтобы создать огромное зеленое пятно на поверхности воды, которое легко заметить со спасательного самолета. Йеллоустонский парк, который он посетил в предыдущем году, тоже вошел в маршрут путешествия, и Вуду пришло в голову, что гейзер “Старый Верный” будет удивительным зрелищем, если в нем растворить достаточную дозу флуоресцеина. Он приготовил пинту этого вещества, в виде густой темно-коричневой жидкости, закупорил его как следует в широкогорлую бутылку — этого количества вполне хватило бы, чтобы сделать небольшое озерко светящимся, — и спрятал в свой чемодан. По дороге на восток, после приключений в Калифорнии и Аляске, они сделали большой тур по Йеллоустону, и Вуд приготовил для гейзера свою бутылку флуоресцеина. Об этом эпизоде он рассказывает так: “Мы нашли, что ‘Старый Верный’ слишком хорошо охраняется сторо-

¹ Американский химик Айра Ремсен был известен как блестящий педагог и основатель Американского химического журнала. В 1879 году он совместно со своим сотрудником Константином Фальбергом впервые получил сахарин.

жами, чтобы там можно было что-нибудь устроить, но я вспомнил, что есть место еще лучше — знаменитый Изумрудный источник. Большая партия туристов с проводником собиралась отправиться туда пешком, но я уже знал дорогу, и мы вдвоем вышли раньше них, и вокруг знаменитого источника никого не было. Сильный поток воды выходил из туннеля, и как только мы услышали голоса туристов, я откупорил бутылку с флуоресцеином и бросил ее в середину озера. Она опускалась глубже и глубже, пока не исчезла из виду, оставляя за собой зеленый хвост. Несколько минут ничего не случилось, а потом из глубины выплыло огромное облако, похожее на грозовую тучу, удивительного зеленого цвета; оно росло и принимало все более сложные формы, приближаясь к поверхности, а когда подошли туристы, все озерко светилось в лучах солнца, как настоящий изумруд. Мы слышали, как гид монотонно бормотал свое описание: “Перед вами, леди и джентльмены, Изумрудный источник, называемые так из-за зеленоватого цвета... боже мой! Я никогда не видал такой штуки, а я живу здесь уже десять лет!” Туристы были восхищены, и мы тоже».

Карл Ауэр фон Вельсбах: редкие земли и яркий свет

Трудно сейчас представить освещение без электричества. Однако еще не так давно к фонарям на улицах были протянуты не провода или электрические кабели, а трубы с газом. Газовое освещение появилось в начале XIX века. Газ для фонарей получали перегонкой каменного угля или древесины без доступа воздуха. Производство светильного газа было когда-то мощной отраслью промышленности. Сам по себе горящий газ дает мало света. Резко увеличить освеще-

щенность газовой горелки можно, поместив в пламя подходящее вещество, которое, разогреваясь, начинает само светиться. Вначале «рабочим телом» служила платиновая проволока, но такие горелки были очень дороги.

Настоящую революцию в деле освещения совершил австрийский химик Карл Ауэр фон Вельсбах (1858–1929). Сейчас это имя знакомо лишь специалистам в области редкоземельных элементов. А когда-то его знали жители чуть ли не всех стран мира, пока его не затмила слава Эдисона. И оба имени связаны с искусственным освещением.

Карл Ауэр родился в 1858 г., в семье Алоиса Ауэра, директора Императорской придворной и государственной типографии в Вене, изобретателя и талантливого иллюстратора. За свои заслуги он в 1860 г. был возведен в дворянское достоинство и получил полное имя *Alois Auer Ritter von Welsbach*. По-немецки *Ritter* — рыцарь. На русский язык этот дворянский титул традиционно переводится как барон; а «фон Вельсбах» — по месту рождения Алоиса Ауэра в старинном австрийском городе Вельсе, на берегу притока Дуная реки Траун (а «бах» — от нем. *Bach* — водный поток, ручей).

В 1877 г., после окончания средней школы, Карл поступил на военную службу в австро-венгерскую армию в звании младшего лейтенанта. Но уже в следующем году он — студент Венского университета, где изучает математику и физико-химические науки. В 1880 г. Карл перешел в Гейдельбергский университет, где специализировался в области химии под руководством знаменитого немецкого химика Роберта Бунзена (1811–1899). После защиты в 1882 г. докторской диссертации Ауэр вернулся в Вену, где работал ассистентом (без жалованья!) в Венском университе-

те, в лаборатории профессора общей и фармацевтической химии Адольфа Либена. Темой его исследований было разделение редкоземельных элементов (РЗЭ). Эта тема тогда волновала многих химиков, в том числе и Д.И. Менделеева. Ко времени открытия периодического закона из РЗЭ уже были известны церий, лантан и иттрий, а когда Ауэр начал работать над этой темой, к ним присоединились еще семь: в 1878 г. — иттербий, в 1879-м — эрбий, гольмий, скандий, самарий и тулий, в 1880-м — гадолиний. Для всех этих элементов в таблице Менделеева просто не было места! И даже в 8-м издании «Основ химии» (1906 г.), когда были открыты почти все РЗЭ, Менделеев написал: «Тут мое личное мнение еще ни на чем определенном не остановилось, и тут я вижу одну из труднейших задач, представляемых периодической законностью».

В 1842 г. шведский химик Карл Густав Мосандер (1797–1858) понял, что открытый им в 1839 г. лантан представляет собой смесь по крайней мере двух элементов. За одним из них он оставил название «лантан», а второй назвал дидимом (от греч. *didymos* — близнец). В 1882 г. Ауэр методом спектрального анализа обнаружил в «дидиме» два новых элемента. Один из них давал соли зеленого цвета, и этот элемент Ауэр назвал празеодимом, т. е. «зеленым близнецом» (от греч. *prasinus* — светло-зеленый). Второй элемент давал соли розово-красного цвета, его он назвал неодидимом (т. е. «новым дидимом; это название вскоре сократили до неодима). В 1907 г. Ауэр почти одновременно и независимо от французского химика Жоржа Урбэна (1872—1938) открыл последний из лантаноидов — лютеций (он назвал его кассиопием).

Еще во время работы в лаборатории Бунзена Ауэру приходилось нагревать в сильном пламени горелки, изобретенной его руководителем (ее называли бунзе-

новской), различные вещества и наблюдать спектры их излучения. Он обратил внимание на то, что раскаленные оксиды ряда металлов испускают яркий свет. Способность огнеупорных оксидов металлов давать при накаливании яркий свет была известна до Ауэра. В 1823 г. английский офицер Томас Друммонд (1797–1840) изобрел так называемый «друммондов свет». В его горелке известь (оксид кальция) раскалялась добела пламенем гремучего газа — смеси кислорода и водорода. Конечно, драммондов свет был мало пригоден для освещения улиц и тем более домов, хотя его пытались использовать для театрального освещения.

Вернувшись в Вену, Ауэр приступил к систематической работе над усовершенствованием обычного тогда газового освещения. Он начал работу над новым источником света с того, что разработал конструкцию калильной сетки — колпачка (его потом назовут ауэровским) из тугоплавкого оксида, который должен нагреваться до высокой температуры горящим газом. Сначала Ауэр пропитывал ткань раствором более дешевого нитрата лантана, а затем нагревал ее до полного выгорания органического вещества. При этом нитрат переходил в тугоплавкий (плавится при $2280\text{ }^{\circ}\text{C}$) оксид лантана: $4\text{La}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 2\text{La}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$. Потом к лантану был добавлен иттрий, и первые калильные сетки были смесью 60% MgO , 20% La_2O_3 и 20% Y_2O_3 . Однако они не удовлетворили Ауэра. Перепробовав множество солей, он в 1885 г. взял свой первый патент на способ изготовления калильных сеток из смеси оксидов лантана и циркония (т. пл. $2700\text{ }^{\circ}\text{C}$) с добавкой оксида иттрия (т. пл. $2430\text{ }^{\circ}\text{C}$). Назвал изобретатель свои сетки скромно *Auerlicht* (*Licht* по-немецки свет). Методика их изготовления была доведена им до совершенства. Чистую ткань пропитывали раствором нитратов или ацетатов металлов, обрабаты-

вали аммиаком, сушили, резали на полоски, заплетали их в косички и сшивали в форме колпачка. Его каркасом служили тонкие платиновые проволочки. Далее колпачок осторожно прокаливали, ткань выгорала и оставалась сетка из оксидов в форме очень хрупкого колпачка: до него нельзя было даже дотрагиваться.

Благодаря публичным демонстрациям новой горелки изобретение вызвало интерес во многих странах. В 1887 г. Ауэр основал недалеко от Вены фабрику, на которой из минералов РЗЭ готовили растворы для пропитки тканей. Одновременно он продолжал искать новые составы. В следующих патентах указывалось на введение в смесь соединений тория: его нитрат после прокаливания превращался в очень тугоплавкий (т. пл. 3350 °С) и ярко светящийся в пламени оксид ThO_2 . Но встала проблема сырья. Торий дорог. Его минерал торит (силикат тория ThSiO_4) встречается очень редко. То же можно сказать и о минералах лантана и других редкоземельных элементов (о чем свидетельствует и их название). Важнейший источник этих элементов — минерал монацит (в переводе с греческого — уединенный). По составу это смешанный фосфат с приблизительной формулой $(\text{Ce,La,Nd})\text{PO}_4$, в котором присутствуют и другие лантаноиды, а также до 10% оксида тория и до 1% оксида урана. Так что монацит радиоактивен, но тогда этого не знали.

Впервые монацит был открыт в 1826 г. на Урале, но промышленные его месторождения — это прибрежные россыпи вдоль берегов Индийского, Атлантического и Тихого океанов. При участии Ауэра на Атлантическом побережье Бразилии были начаты разработки месторождения монацитового песка. Его доставляли в порт Гамбурга торговые суда, которые везли в Бразилию товары, а назад возвращались поч-

ти порожняком. Чтобы уменьшить расходы, Ауэр пошел на хитрость. Он уговорил одну из компаний, торгующих с Латинской Америкой, брать в обратный путь в качестве балласта тяжелый монацитовый песок вместо обычного. Таким образом, много монацитового песка через Гамбургский порт попало в распоряжение Ауэра. Однако вскоре правительство Бразилии спохватилось, что ценное сырье буквально уплывает из рук, после чего Ауэру пришлось за монацитовый песок платить, и немало.

К 1889 г. число новых горелок достигло 50 тысяч, но тут выяснилось, что они работают нестабильно: по необъяснимой причине иногда уже через несколько дней яркость горелок значительно снижалась. Добиться, чтобы все горелки светили одинаково ярко, не удавалось, и коммерческий успех пошел на убыль. В 1889 году Ауэру пришлось даже закрыть фабрику. Помня о непревзойденной устойчивости к нагреву оксида тория, который плавится при $3350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для сравнения: CaO плавится при $2630\text{ }^{\circ}\text{C}$, Al_2O_3 — при $2050\text{ }^{\circ}\text{C}$), Ауэр продолжал упорно работать с этим веществом. Долгожданный успех пришел, когда была испытана сетка из ThO_2 , содержащего 1% оксида церия CeO_2 . Новые сетки оказались не только стабильнее, они были также прочнее прежних. В августе 1891 года последовала очередная заявка Ауэра на патент, а уже через три месяца настоящую сенсацию вызвали новые ауэровские горелки, которыми он осветил оперный театр в Вене. Это вызвало сенсацию; как писали газеты, свет новых горелок «был настолько бел, что все цвета являются такими же, как при дневном свете». Начался ажиотажный спрос на ауэровские горелки. Предприятия по производству сеток появились в Германии, Англии, Франции, США. Доходы компаний были неслыханны — до 125% в год! Ручную работу вскоре

заменяли станки, дающие до 50 тысяч сеток в день. В первые годы ауэровские горелки успешно конкурировали с электрическим освещением. Так, в конце XIX века стоимость освещения 1 км улицы в Ливерпуле электричеством составляла 330 фунтов в год, а газом — меньше 80. А сами горелки продолжали совершенствоваться. Так, была изобретена перевернутая горелка, в которой газ подавался сверху вниз; это позволило избежать «мертвого» неосвещаемого пространства под прежними горелками. К концу жизни изобретателя (Ауэр скончался в 1929 г.) было изготовлено пять миллиардов ауэровских сеток.

Успех Ауэра был омрачен судебными процессами по его патентным заявкам. Так, в 1900 году германский суд решил дело не в пользу Ауэра, и с этого момента химический состав для приготовления газокалильных сеток, который раньше держался в секрете, стал всеобщим достоянием. Утешением Ауэру могло служить лишь то, что в 1901 г. император Франц-Иосиф присвоил ему титул барона и произвел в потомственное дворянство. С этого момента полный титул Ауэра стал *Carl Freiherr Auer von Welsbach*. Заслуги Ауэра были действительно велики: он открыл два новых элемента — неодим и празеодим, и почти одновременно с французским химиком Жоржем Урбеном (1872–1938) — последний редкоземельный элемент лютеций (сам Ауэр называл его кассиопием, и еще долго в немецкой химической литературе фигурировало именно это название).

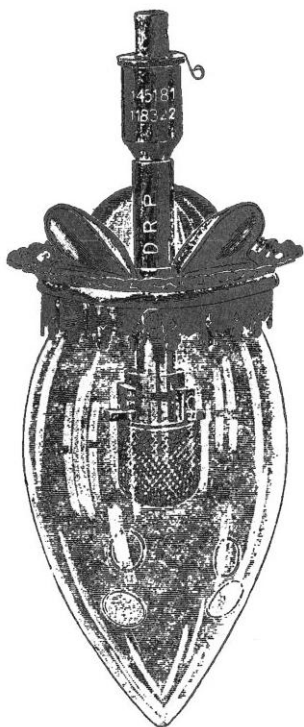
Однако со временем все очевиднее становились преимущества электрического освещения. Если в начале 30-х гг. улицы Лондона освещались примерно поровну газом и электричеством, то в послевоенное время электричество полностью вытеснило газ. Интересно, что сам Ауэр тоже приложил руку к электриче-

скому освещению: в 1900 году он предложил использовать в лампах накаливания вместо угольной нити осмиевую. Однако осмий — самый дорогой из всех платиновых металлов вскоре был вытеснен относительно дешевым вольфрамом, который к тому же имеет и более высокую температуру плавления: соответственно 3420 и 3027 °С. Напоминание о тех временах осталось в названии известной немецкой фирмы по производству светотехнической продукции *OSRAM* (она была основана в 1906 г.): оно составлено из немецких слов *OSmium* и *WolFRAM*. Осмий сейчас для освещения не используют, чего нельзя сказать об ауэровских фонарях. Туристы, побывавшие в наши дни во Вьетнаме, видели на сельских базарах лавки, ярко освещавшиеся в темное время суток таким ярким светом раскаленных ауэровских колпачков, что на них невозможно было смотреть. Оказалось, что горелки эти питаются керосином. Простенький бытовой дозиметр, поднесенный к новой, еще не побывавшей в огне, сетке, показал слабую радиоактивность. Значит, в ней есть немного тория (и, возможно, урана).

Карлу Ауэру принадлежит также взятый в 1903 г. патент «кремневых» зажигалок. Эти зажигалки заправлялись бензином. Бензин пропитывал фитиль, испарялся, и его пары поджигала искра, получаемая от трения стального колесика о маленький цилиндр, сделанный из специального сплава. Именно этот сплав изобрел Ауэр, воспользовавшись пирофорностью церия. Ауэр усилил пирофорность, сплавив церий с другими металлами.

Австрийцы не забыли своего соотечественника. На австрийской марке, выпущенной в 1936 г., рядом с портретом Ауэра изображены калильная сетка и лампа накаливания с нитью из осмия. А в 1958 г., к 100-летию рождения Ауэра, в Австрии была отпеча-

нена серебряная монета достоинством 25 шиллингов с его портретом и выпущена почтовая марка. 20-шиллинговая банкнота с портретом Ауэра печаталась в 1956–1965 гг. К 150-летию со дня рождения Ауэра в Австрии была выпущена необычная монета из анодированного ниобия (зеленый цвет ниобия обусловлен тончайшей оксидной пленкой) с внешним кольцом из серебра. Она посвящена истории искусственного освещения. В ее центре — Солнце, источник естественного света; вокруг него — портрет Ауэра, его газонакаливаемая лампа, лампа накаливания, неоновые лампы и светодиоды.



Ауэровская горелка из дополнительного тома словаря Брокгауза и Ефрона.

Иодный термометр

Красивый фиолетовый цвет паров иода позволяет проделать с ними много интересных опытов. При комнатной температуре кристаллы иода испаряются очень медленно, но если их подогреть, над твердым иодом появляются тяжелые фиолетовые пары. А может ли иод расплавиться? Конечно, может, как и большинство веществ молекулярного строения. Температура плавления иода $112,9^{\circ}\text{C}$, температура кипения $183,0^{\circ}\text{C}$. Однако увидеть жидкий иод не так-то просто. И не только потому, что этому мешают интенсивно окрашенные фиолетовые пары. Дело в том, что молекулы иода в кристалле очень слабо связаны друг с другом, поэтому кристаллы легко возгоняются, то есть испаряются без плавления. Чтобы кристаллический иод перешел в жидкость нужно либо нагревать его очень быстро (чтобы плавление происходило быстрее возгонки), либо проводить опыт в закрытой посуде небольшого объема, чтобы создать над жидким иодом достаточное давление паров.

При температуре плавления давление паров иода над жидкостью приближается к 100 мм рт. ст. Если давление будет меньше, жидкость не образуется или очень быстро испарится — вот почему в открытой посуде кристаллы следует нагревать быстро. Это можно пояснить таким примером. Испаряться (возгоняться) могут кристаллы не только иода, но и многих других вещества, в том числе и воды. Все знают, что будет, если нагревать очень холодный кусок льда — при 0°C он расплавится. Но если лед нагревать исключительно медленно, до воды дело не дойдет: лед испарится раньше! Действительно, хорошо известно, что выстиранное белье на морозе тоже высыхает, хотя и не так быстро, как в теплом помещении (зато на морозе

в нем не успевают развиваться микроорганизмы, и такое белье «пахнет свежестью»). Так же и кристаллы иода — при недостаточно быстром нагреве в открытом сосуде они испарятся быстрее, чем расплавятся. Быстрый нагрев способствует также тому, что пары иода над кристаллами не успеют «далеко уйти» от поверхности и создадут нужное для образования жидкости давление.

Если кристаллы иода оставить в запаянной ампуле на длительный срок, будет наблюдаться интересное явление: постепенно мелкие кристаллики будут исчезать, а более крупные расти. Теоретически в ампуле должен остаться один большой хорошо оформленный кристалл, только это может занять слишком много времени. Процесс, однако, можно значительно ускорить, если предварительно откачать из ампулы воздух. Явление это объясняется «стремлением» вещества максимально уменьшить свою поверхность — так же, как вода в отсутствие тяготения принимает форму шара, поверхность которого при данном объеме минимальна. Механизм «поедания» маленьких кристалликов большими такой. Чем меньше кристалл, тем больше над ним давление паров. Испарившиеся с него молекулы в ограниченном объеме будут оседать на больших кристаллах. В воздухе этот процесс идет очень медленно, так как молекулам иода требует много времени, чтобы путем диффузии через воздух добраться до нужного места. В вакууме молекулы воздуха не мешают молекулам иода передвигаться от кристалла к кристаллу, поэтому процесс сильно ускоряется, особенно если ампулу положить в теплое место.

Диффузия в воздухе приводит к тому, что при нагревании закрытого сосуда с кристаллами иода оторвавшиеся от поверхности кристаллов молекулы I_2 довольно долго «путешествуют» в воздухе, пока не

достигнут стенки. Именно поэтому мы видим эти пары. Причем чем выше температура, тем интенсивнее окраска, так как давление пара над кристаллами быстро увеличивается с температурой. Эту зависимость довольно давно и с высокой точностью измерили.

Эти данные позволяют вычислить, при какой температуре пары иода станут видны. Конечно, это зависит от размера сосуда: то, что глаз не заметит в пробирке, он легко увидит в большой колбе (очень сильно разбавленный раствор окрашенного вещества в тонком слое тоже можно не увидеть, но окраску легко заметить, если налить раствор в высокий цилиндр и посмотреть на него сверху). Зависимость оптического поглощения среды (A) от толщины слоя l и от концентрации вещества c определяется уравнением Ламберта — Бера: $A = \epsilon cl$, где ϵ — коэффициент пропорциональности (он называется молярным коэффициентом поглощения данного веществ при данной длине волны). Оптическое поглощение A (величина безразмерная) определяется тем, сколько света пропускает слой жидкости или газа: чем больше света задерживается, тем больше величина A , причем зависимость не прямая, а логарифмическая. Так, при $A = 1$ через слой вещества проходит 10% света (и 90% поглощается); при $A = 2$ проходит 1%; при $A = 3$ — только 0,1% и т. д.

Как показывает опыт, глаз человека может увидеть окраску многих веществ, если $A \geq 0,1$. Попробуем оценить оптическое поглощение паров иода при толщина слоя 1 см (пробирка). Сильнее всего иодные пары поглощают в зеленой области спектра (520–530 нм), где $\epsilon \approx 700$ л/(моль·см). При 20 °С, давление паров иода $p = 0,2$ мм рт ст., а концентрация $c = 1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; для перевода давления в концентрацию использовано уравнение идеальных газов, которое дает $c = p/RT$, от-

куда c (моль/л) = $0,016p(\text{мм})/T$. В результате получаем для оптического поглощения $A = 700 \cdot 1,1 \cdot 10^{-5} = 0,0077$. При таком малом оптическом поглощении свет почти не задерживается парами, и мы их не видим (чуть заметная окраска будет при толщине слоя около 15 см).

Нагреем теперь пробирку с кристаллами иода так, чтобы давление паров выросло до 5 мм рт. ст., то есть немного выше 60°C . При этой температуре $c = 0,016 \cdot 5 / 335,5 = 2,38 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $A = 700 \cdot 2,28 \cdot 10^{-4} = 0,17$. Значит, в горячем сосуде пары иода будут хорошо видны, особенно при увеличении толщины слоя (например, в большой колбе). При охлаждении эти пары начнут оседать на стенках в виде небольших кристалликов, хорошо видных на фотографии (их размер будет зависеть от скорости охлаждения).

Эксперимент подтверждает проведенные приближительные оценки. Когда кристаллы иода в запаянной ампуле диаметром 2 см медленно нагревали в воде, время от времени наблюдая за ее цветом, чуть заметная глазом на белом фоне окраска паров иода появилась при 40°C . При этой температуре давление паров иода $p = 1,03$ мм, концентрация $c = 4,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $A = 700 \cdot 5,26 \cdot 10^{-5} \cdot 2 = 0,074$, что близко к приближительному значению $A = 0,1$.

Быстрое увеличение давления паров с температурой (и, соответственно, интенсивность их окраски) использовал после своей отставки в 1990 г. профессор химии Карлетонского колледжа (штат Миннесота) Ричард У. Раметте. Несколько граммов кристаллов иода он поместил в большую колбу и тщательно зацементировал ее горловину. Затем он поместил эту колбу горлом вниз среди камней на своем участке рядом с домом, расположенным в южной части штата Аризона. Ночью иод конденсировался, образуя на стенках красивый узор из мелких кристалликов. А когда утром

всходило жаркое арizonское солнце (место, где живет Раметте, находится на широте Сирийской пустыни!) и раскаляло камни, иод частично возгонялся, и колба становилась красно-фиолетовой. Чем выше была температура, тем больше иода возгонялось, так что по интенсивности окраски профессор мог судить о температуре на улице, глядя на колбу прямо из окошка, а заодно любясь цепью гор Санта-Рита вдаль, пальмами и другой южной растительностью. Судя по интенсивности окраски паров иода, температура колбы во время фотографирования, возможно, превышала 50°C .

Блуждания молекул и... людей

Опыты с иодом позволяют проникнуть в то, как движутся молекулы в результате диффузии в воздухе и в «свободном полете» в вакууме. Если на дно пробирки поместить кристаллический иод и затем начать нагревать его, то снизу начнут подниматься тяжелые фиолетовые пары, которые медленно заполняют пробирку, частично оседая на более холодных стенках в виде мелких кристалликов. Если же поместить кристаллы иода на дно стеклянной ампулы, выкачать из нее с помощью хорошего насоса воздух до очень малого остаточного давления, а потом герметично запаять, то при нагревании доньшка ампулы никаких паров в ней не замечается, но на холодных стенках немедленно начинают оседать мельчайшие серые кристаллики иода. Если в ампуле находится не мелкий порошок иода, а один крупный кристалл (такой кристалл вырастет сам по себе, если вакуумированную ампулу оставить в покое на несколько месяцев), то

при нагревании донышка ампулы небольшим пламенем кристалл начинает смешно дрожать и подпрыгивать. А так как иод очень тяжелый (плотность $4,94 \text{ г/см}^3$, почти вдвое больше, чем у гранита), в тишине отчетливо слышен стук. Как объяснить все эти явления?

При нагревании кристалла молекулы иода начинают намного быстрее отрываться от его поверхности. Если в ампуле воздух, то из-за столкновений с молекулами O_2 и N_2 молекулы I_2 могут снова вернуться и прилипнуть к поверхности. Если же в сосуде вакуум, такого шанса у молекул иода нет, и они будут лететь прямолинейно и равномерно, пока не столкнутся со стенкой, к которой и прилипнут (стенка холодная).

Быстро ли летят молекулы? Эта задача была решена еще в XIX веке, когда трудами Джеймса Максвелла, Людвиг Бальцмана, других ученых, была создана молекулярно-кинетическая теория газов. В соответствии с этой теорией, средняя скорость молекул $u = \sqrt{3RT/M}$, где M — молекулярная масса газа (кг/моль), R — газовая постоянная ($8,31 \text{ Дж/(моль К)}$), T — абсолютная температура. Как известно, кинетическая энергия тела, в том числе и молекулы, определяется формулой $E = Mu^2/2$. Подставляя в эту формулу выражение для u , получаем: $E = 3RT/2$, то есть энергия молекул не зависит от их массы, а только от температуры. По этому поводу Максвелл в своем докладе «Пояснения к динамической теории газов», сделанном в 1859 г., сказал: «Динамическая теория говорит нам также и о том, что происходит, когда молекулы различных масс сталкиваются друг с другом. Большие массы будут двигаться медленнее меньших, так что в среднем каждая молекула, большая или малая, будет иметь ту же энергию движения».

Если в формулу для средней скорости молекул подставить приведенное значение R , а молекулярную мас-

су выражать в более привычных для химиков единицах (г/моль), то получим формулу $u \approx 160 \sqrt{T/M}$. По этой формуле нетрудно рассчитать, с какой скоростью движутся в газе разные молекулы. Сразу видно, что чем выше температура и чем легче молекулы, тем быстрее они движутся. Но эта зависимость не очень сильная, так как величины M и T находятся под знаком корня.

Рассчитаем, например, с какой скоростью движутся при комнатной температуре ($T = 293$ К) молекулы самого легкого газа, водорода $M = 2$ г/моль. Из формулы получаем удивительный результат: $u = 1,94$ км/с — намного быстрее пули! Самые тяжелые молекулы UF_6 с $M = 352$ (это вещество в виде газа используют для разделения изотопов урана) движутся при комнатной температуре, со средней скоростью около 145 м/с. Небольшое повышение температуры, как следует из формулы, увеличивает скорость молекул не очень сильно. Так, при 55°C (328 К) давление паров над UF_6 достигает 1 атм, и при этой температуре молекулы вещества в газе движутся со средней скоростью около 155 м/с, т. е. лишь немного быстрее.

Молекулы иода — одни из самых тяжелых ($M = 254$), и их средняя скорость равна примерно 170 м/с при 20°C . Теперь понятно, почему мы не видим паров иода при его возгонке в вакууме: даже тяжелые молекулы движутся слишком быстро, достигают стенки за время меньше одной тысячной секунды, и их невозможно увидеть — как не видно летящие пули. Расчет показывает, что пары при возгонке иода в вакууме станут видны, если каждую секунду с поверхности будет испаряться 1 грамм вещества! Такой скорости в ампуле достичь невозможно, так как при нагревании доньшка ампулы теплота передается только нижней поверхности кристалла, который тут же и испаряется, отбирая при этом тепловую энергию.

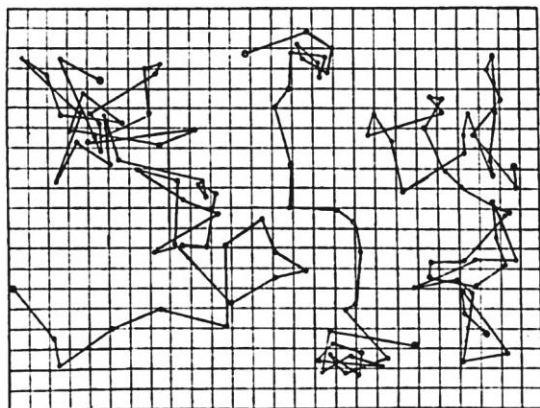
Испарение в вакууме именно нижней части большого кристалла при сильном нагревании доньшка ампулы объясняет и подпрыгивание этого кристалла. Вылетающие вниз с большой скоростью молекулы I_2 создают реактивную тягу, приподнимающую кристалл. Но как только кристалл отрывается от горячей поверхности, он остывает, скорость испарения снижается, и кристалл падает на дно. После этого процесс повторяется.

Посмотрим теперь, что происходит при нагревании кристаллического иода в ампуле с воздухом. Молекулы I_2 , оторвавшись от поверхности и летя с огромной скоростью, тем не менее не могут улететь далеко, так как тут же сталкиваются с молекулами воздуха, которых огромное количество: примерно $2,5 \cdot 10^{19}$ в 1 см^3 при комнатной температуре и атмосферном давлении. После каждого столкновения молекула случайным образом изменяет направление своего движения, пролетая в среднем от одного столкновения до другого небольшое расстояние λ . Оказывается, путем простых экспериментов можно определить это расстояние (оно называется свободным пробегом), а также рассчитать, как часто данная молекула сталкивается с другими. Знать частоту столкновений очень важно, в частности, для химической кинетики — науки, которая изучает скорость химических реакций.

Несмотря на то, что молекулы воздуха все время «путаются под ногами» молекул иода (такое меткое выражение употребил лауреат Нобелевской премии по химии Николай Николаевич Семенов), пары иода тем не менее распространяются все дальше от кристаллов. Это явление называется диффузией (слово происходит от лат. *diffusio* — распространение, растекание). Быстрее всего диффузия происходит в газах, намного медленнее — в жидкостях, совсем медленно — в твердых телах.

Задача о диффузионном движении молекулы очень похожа на задачу о броуновском движении. В 1827 г.

английский ботаник Роберт Броун, наблюдая в микроскоп за взвешенными в воде мельчайшими частицами (например, за зернами, выделенными из клеток пыльцы некоторых растений), неожиданно обнаружил, что эти частицы непрерывно совершают хаотические движения. И лишь много десятилетий спустя ученые поняли, что это явление связано с беспорядочными ударами невидимых молекул воды. Когда, наблюдая за частицами в микроскоп, наносили на клетчатой бумаге их положение через определенное время (например, каждые полминуты) получались ломаные линии — такие, как приведенные на рисунке. Оказалось, что очень малые частицы подвержены со всех сторон непрерывным ударам молекул воды, и эти удары не компенсируют друг друга (как в случае больших частиц). Если бы мы могли следить за положением данной молекулы в ходе ее непрерывных соударений с другими и нанесли бы эти положения на бумагу, то получилась бы такая же картинка.



Зарисовка последовательных положений трех броуновских частиц (капельки камеди размером около 1 мкм в эмульсии), сделанная французским физиком Жаном Перреном в 1908 г.

В этом хаосе движений смогли разобраться в начале XX в. Альберт Эйнштейн и польский физик Мариан Смолуховский, которые решили задачу о случайных блужданиях молекулы (или очень маленькой частицы). Сравнивая движения молекул и броуновских частиц, Смолуховский отмечал, что «частицы, взвешенные в жидкой или газообразной среде, ведут себя так, как если бы они были *самостоятельными молекулами* с нормальной кинетической энергией, но соответственно с гораздо меньшей длиной свободного пути».

Остроумные физики вскоре обозвали случайные блуждания молекулы или броуновской частицы «прогулкой пьяницы» (по-английски *the drunkard's walk*), причем с помощью этой «модели» оказалось возможным легко и наглядно вывести основную формулу для диффузии. В такой необычной форме задача о случайных блужданиях звучит так. Поздно вечером из кабачка, расположенного в середине улицы (пункт 0), вышел подвыпивший моряк и направился... допустим, к ближайшей остановке; обе они находятся в нескольких сотнях метров по обе стороны от кабачка. Улица освещена фонарями на столбах, расстояние между которыми равно λ . Моряк не помнит, в какую сторону нужно идти от пункта 0 и выбирает направление произвольно. Дойдя до ближайшего фонаря, он немного отдыхает, ухватившись за столб, а потом идет «дальше», до следующего фонаря (кавычки, потому что он не помнит, откуда пришел и потому опять может направиться в любую сторону с равной вероятностью). Спрашивается, дойдет ли он в конце концов до какой-нибудь остановки или так и будет совершать колебания около начального пункта 0, то удаляясь немалого от него, то опять приближаясь?

Решение этой строго научной задачи такое: постепенно моряк будет все дальше удаляться от началь-

го пункта, хотя и значительно медленнее, чем если бы он двигался только в одну сторону. Это можно показать достаточно простым способом.

Нам нужно выразить расстояние S_N от нулевой точки до местоположения моряка после N его блужданий от одного фонаря до другого, если известно среднее расстояние между столбами λ . (Отметим сразу, что для молекулы величина S соответствует диффузионному смещению — расстоянию, на которое продвинулись пары иода в воздухе или окрашенные ионы в воде; величина λ соответствует среднему свободному пробегу молекулы — расстоянию, которое она пролетает в свободном полете от одного столкновения до другого; величина N соответствует числу столкновений за определенное время — время, за которое диффузия прошла на расстояние S .)

А теперь немного простой математики. Дойдя до первого фонаря, моряк пройдет расстояние $S_1 = \pm\lambda$: $+\lambda$, если он пошел вправо, и $-\lambda$, если пошел влево от точки 0. Но нам не важно, в какую сторону пошел моряк, а важно только, какое расстояние он прошел. Чтобы избавиться от знаков, возведем обе части этого равенства в квадрат: $S_1^2 = \lambda^2$.

Пусть теперь, совершив $N - 1$ таких блужданий, моряк оказался на расстоянии S_{N-1} от начала. Пройдя до «следующего» фонаря, он очутится либо дальше, либо ближе к точке 0, то есть $S_N = S_{N-1} \pm \lambda$. Избавляемся от неопределенности в знаках таким способом. Возводим обе части равенства в квадрат: $(S_N)^2 = (S_{N-1})^2 \pm 2\lambda S_{N-1} + \lambda^2$. Теперь представим себе, что моряк много раз совершил единичное «блуждание» от точки S_{N-1} к точке S_N . В половине случаев, когда точка S_N расположена дальше, чем точка S_{N-1} , мы получим $(S_N)^2 = (S_{N-1})^2 + 2\lambda S_{N-1} + \lambda^2$, а в половине случаев, когда точка S_N расположена ближе к нача-

лу, чем точка S_{N-1} , мы получим $(S_N)^2 = (S_{N-1})^2 - 2\lambda S_N + \lambda^2$. Таким образом, плюсы и минусы взаимно сократятся, и в среднем квадрат удаления после N -го блуждания будет равен $(S_N)^2 = (S_{N-1})^2 + \lambda^2$.

Исходя из этой формулы и учитывая, что $S_1^2 = \lambda^2$, получаем, что $S_2^2 = S_1^2 + \lambda^2 = 2\lambda^2$ (квадрат предыдущего значения плюс λ^2), $S_3^2 = 3\lambda^2$ и т. д. То есть квадрат смещения после N -го блуждания $(S_N)^2 = N\lambda^2$ или $S_N = \sqrt{N\lambda}$.

Вот мы и получили основную формулу для процесса случайных блужданий. Из нее следует, например, что трезвый моряк, идущий все время в одном направлении, пройдя $N = 100$ столбов, расстояние между которыми $\lambda = 20$ м, удалится от точки 0 на 2000 м = 2 км. Подвыпивший же моряк удалится от начала всего на $\sqrt{100} \times 20 = 200$ м. Но все же в какую-нибудь сторону удалится!

Другой пример. Многие, возможно, замечали, что шнур от телефонной трубки часто очень сильно закручен в одну сторону. Причина может быть та же: если много раз снимать трубку, а потом класть ее на рычаг, случайно повернув то в одну сторону, то в другую, то в конце концов трубка окажется много раз повернутой в какую-нибудь одну сторону, и для распрямления провода его придется раскручивать.

Теория случайных блужданий имеет и более важное практическое приложение. Говорят, что без компаса и в отсутствие ориентиров (солнце, звезды, шум шоссе или железной дороги и т.п.) человек бродит в лесу, по полю в буране или в густом тумане кругами, все время возвращаясь на прежнее место. На самом деле он ходит не кругами, а примерно так, как движутся молекулы или броуновские частицы. На исходную точку он вернуться может, но только случайно. А вот свой путь он пересекает много раз — как броу-

новская частица на рисунке. Рассказывают также, что замерзших в пургу людей находили «в каком-нибудь километре» от ближайшего жилья или дороги. Однако на самом деле у человека не было никаких шансов пройти этот километр, и вот почему.

Чтобы рассчитать, насколько сместится человек в результате случайных блужданий, надо знать ту самую величину λ ; в данном случае это расстояние, которое человек может пройти по прямой, не имея никаких ориентиров. Эту величину с помощью студентов измерил профессор математики Московского государственного университета инженерной экологии Б.С. Горобец. Он, конечно, не оставлял их одних в дремучем лесу или на заснеженном поле, все было проще: студента ставили в центре пустого стадиона, завязывали ему глаза и просили в полной тишине (чтобы исключить ориентирование по звукам) пройти до конца футбольного поля. Оказалось, что в среднем студент проходил по прямой всего лишь около 20 метров (когда отклонение от прямой не превышало 5°), а потом начинал все более отклоняться от первоначального направления. В конце концов, он останавливался, далеко не дойдя до края.

Пусть теперь человек идет (вернее, блуждает) в лесу со скоростью 2 километра в час (для дороги это очень медленно, но для густого леса — очень быстро!), тогда если величина λ равна 20 метрам, то за час он пройдет 2 км, но сместится всего лишь на 200 м, за два часа — примерно на 280 м, за три часа — 350 м, за 4 часа — 400 м и т. д. А двигаясь по прямой с такой скоростью, человек за 4 часа прошел бы 8 километров и скорее всего вышел бы если не к жилью, то к дороге, просеке, речке, высоковольтной линии. Поэтому в инструкциях по технике безопасности полевых работ есть такое правило:

если ориентиры потеряны (сплошная облачность, не слышно шума шоссе или железной дороги), надо оставаться на месте, обустроив убежище и ждать окончания ненастья (может выглянуть солнце) или помощи. В лесу же двигаться по прямой помогут ориентиры — деревья или кусты, причем каждый раз надо держаться двух таких ориентиров — одного спереди, другого сзади. Но, конечно, лучше всего брать с собой компас...

Вернемся теперь к молекулярной диффузии. Итак, молекула иода хаотично мечется между огромным количеством мешающих ей молекул воздуха, постепенно смещаясь все дальше — в соответствии с выведенной формулой. Скорость движения молекулы I_2 при комнатной температуре равна, как мы помним, 170 м/с. В отсутствие столкновений (например, в глубоком вакууме космического пространства) эта молекула, двигаясь по прямой в одном направлении, прошла бы за время t расстояние $L = ut$. Это же расстояние можно получить, сложив все отрезки между столкновениями: $L = \lambda N$. Таким образом, $ut = \lambda N$. В случае же диффузии, при частых столкновениях, молекула сместится на значительно меньшее расстояние: $S = \lambda \sqrt{N}$. Исключив из этих двух формул не очень интересное для нас значение N (ведь оно зависит от времени диффузии), получим очень важную формулу: $S^2 = u\lambda t$, или $\lambda = S^2/ut$. А частота столкновений равна $Z = N/t = u/\lambda = u^2 t/S^2$.

Формулы получены, настало время ими воспользоваться. Для этого нужен не очень сложный эксперимент. Поместим кристаллик иода на дно пробирки и поставим ее в теплую воду, чтобы ускорить диффузию. Эксперимент показывает, что при температуре 59 °C (332 К) за две минуты (120 с) пары иода поднялись примерно на 6 см. При этой температуре средняя

скорость молекул иода равна $160 \sqrt{332/254} = 183$ м/с. Таким образом, средний свободный пробег молекул I_2 равен $\lambda = s^2/(ut) = (0,06 \text{ м})^2/(183 \cdot 120) \approx 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 0,16 \text{ мкм}$ — ничтожно малая величина! А вот частота столкновений получилась огромной: $Z = u/\lambda = 183/1,6 \cdot 10^{-7} \approx 1,1 \cdot 10^9$, то есть более миллиарда столкновений в секунду! С такой частотой сталкиваются между собой и молекулы воздуха. Двигаясь по прямой со скоростью 183 м/с, молекула иода за те же две минуты пролетела бы примерно 22 км!

Полученные значения для молекул иода не очень точны, так как массы молекул I_2 , O_2 и N_2 сильно отличаются (в $254/29 = 8,8$ раза), и в формулы для диффузии необходимо вводить поправки. Однако качественно приведенные расчеты дают правильный результат. Это можно подтвердить известными данными для диффузии. Например, для самодиффузии молекул кислорода в кислороде при нормальных условиях средний свободный пробег $\lambda = 0,12 \text{ мкм}$ — величина того же порядка, что и полученная для иода (0,16 мкм).

Средний свободный пробег молекул (и частота столкновений), конечно, сильно зависят от давления газа. Так, на высоте 10 км (примерно уровень самой высокой горы на Земле) давление воздуха снижается до 210 мм, а средний свободный пробег молекул O_2 и N_2 увеличивается до 2 мкм, хотя и остается очень маленьким. На высоте 50 км (давление 0,76 мм, то есть в 1000 раз ниже нормального) $\lambda = 0,08 \text{ мм}$, а на высоте 100 км (давление там снижается до $6 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$) $\lambda = 9,5 \text{ см}$. Это уже хороший вакуум. При таком давлении электроны в кинескопе телевизора смогут почти свободно долетать до экрана, рисуя на нем изображение; если же вакуум в телевизионной трубке хоть немного нарушится, узкий электронный луч сильно «размажется» по дороге, сталкиваясь с молекулами

воздуха, и никакого изображения не получится. В космосе в условиях высокого вакуума столкновений практически нет, и средний свободный пробег достигает многих тысяч километров.

Теперь попробуем оценить, через какое время мы почувствовали бы запах разлитых духов, если бы молекулы пахучего вещества распространялись бы в воздухе только за счет диффузии. Результат окажется удивительным. Действительно, молекулярная масса у многих пахучих веществ примерно такая же, как у молекул йода. В таком случае на расстояние $S = 3$ м эти молекулы диффундировали бы в течение времени $t = S^2/u\lambda = 9/183 \cdot 1,6 \cdot 10^{-7} \approx 300\,000$ с = 85 часов! Понятно, что мы чувствуем запах намного быстрее в результате не диффузии, а потоков воздуха, то есть конвекции.

До сих пор мы рассматривали диффузию в газах. В жидкостях она происходит намного медленнее. Например, смещение для ионов кобальта в водном растворе (эти ионы розового цвета) описывается формулой $S^2 = Dt = 7,3 \cdot 10^{-6}t$ см²/с (величина D называется коэффициентом диффузии, она получена экспериментально и аналогична произведению $u\lambda$ в полученной ранее формуле). Поэтому, например, через 1000 секунд (около 17 минут) эти ионы пройдут в растворе всего лишь $\sqrt{7,3 \cdot 10^{-3}} = 0,085$ см \approx 1 мм.

Диффузию в жидкостях легко наблюдать экспериментально. Проще всего это сделать для окрашенных ионов. Приготовим в небольшой баночке (например, из-под пенициллина) раствор желатина такой концентрации, чтобы в холодильнике он превратился в студень (обычно достаточно приготовить 2–3%-ный раствор в теплой воде, дождавшись полного растворения желатина после его набухания). С помощью маленького пинцета аккуратно поместим в центр баночки небольшой кристаллик хорошо растворимой в воде

окрашенной соли, например, медного купороса или перманганата калия. Через некоторое время вокруг кристаллика образуется окрашенный шарик, который медленно увеличивается в диаметре в результате диффузии ионов во всех направлениях от кристалла. Коллоидный раствор желатина практически не влияет на диффузию ионов в воде; его назначение — препятствовать конвективным потокам жидкости, которые неизбежно возникают в растворе, перемешивают его и «смазывают» картину. Правда, перманганат-ионы могут реагировать с желатином, задубливая его, поэтому для количественных измерений надо использовать кристаллик инертного органического красителя, например, бриллиантового зеленого. Но для качественной характеристики диффузии опыт с перманганатом калия весьма нагляден: с ним граница диффузии видна более четко. За день радиус шарика достигает примерно 0,8 см.

Можно поступить и иначе: поместить кристаллик перманганата калия на дно узкой трубочки, запаянной с одного конца, и с помощью шприца с тонкой иглой осторожно наполнить трубочку водой. За диффузией в этом случае следят по перемещению окрашенной границы между раствором и чистой водой (в узкой трубке конвективные потоки жидкости затруднены).

Когда холодильнику жарко

Обычный холодильник, который есть теперь практически в каждом доме, не смог бы работать без химического вещества со специально подобранными физическими свойствами. Как работает холодильник? В нем используется так называемый круговой термодинамический цикл. Он осуществляется с помощью рабочего тела, которое называется «холодильным

агентом» или просто хладагентом. Это может быть любой сжижающийся газ, в том числе пары воды, аммиак, смесь пропана и пропилена, фреоны (они же хладдоны) и даже воздух. Обычно в бытовых холодильниках хладагентом служат фреоны — их известно множество. Вот лишь некоторые из них.

Фреон	Марка	Температура кипения, °C
CCl_3F	11	23,6
CCl_2F_2	12	-29,7
CF_2ClBr	12B1	-4,0
CF_2Br_2	12B2	24,2
CF_3Cl	13	-81,5
CF_3Br	13B1	-57,8
CF_4	14	-128,0
CHFCl_2	21	8,7
CHF_2Cl	22	-40,8
CHF_3	23	-82,2
CF_2ClCF_3	115	-39,0
$\text{CF}_2\text{ClCHF}_2$	124a	-12,0
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$	218	-36,8

Несколько слов о цифровых обозначениях фреонов — для любознательных. Первая цифра — число атомов углерода минус 1 (для производных метана эта цифра опускается). Вторая цифра — число атомов водорода плюс 1. Третья — число атомов фтора (если оно больше 9, то перед ним ставится дефис). При наличии двойной связи в качестве четвертой цифры ставится 1, а при наличии атомов брома — буква B, за которой следует число этих атомов. При наличии изомеров приведенное обозначение соответствует наиболее симметричному соединению (наименьшая разность масс двух частей молекулы), постепенное снижение симметричности обозначается буквами a, b, c и т. д.

Пусть, например, хладагентом служит фреон 114 (1,1,2,2-тетрафтор-1,2-дихлорэтан, $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$). При атмосферном давлении и комнатной температуре это газ (он сжижается при охлаждении до $3,5^\circ\text{C}$). В компрессоре газообразный фреон сжимается (этот процесс сопровождается нагреванием). Нагретый газ, проходя через конденсатор (радиатор), отдает тепло окружающему воздуху, а сам охлаждается. Конденсатор расположен на задней стенке холодильника, в рабочем состоянии он всегда горячий; вот почему нельзя ставить холодильник вплотную к стенке — это ухудшает циркуляцию воздуха у конденсатора и отвод от него тепла.

Охлаждение сжатого газа приводит к его сжижению (конденсации); этот процесс также сопровождается отводом тепла в окружающую среду. Из конденсатора жидкий фреон поступает в специальное устройство — дроссель, назначение которого — резко снизить давление (это достигается путем прохождения вещества через небольшое отверстие с последующим увеличением объема); при этом часть жидкости испаряется, а ее температура резко падает. Каждый может легко почувствовать это явление, как говорится, собственной кожей, если будет интенсивно махать мокрой рукой. А ведь жидкий фреон испаряется намного легче, чем вода: для испарения одного грамма воды требуется 2260 Дж, а одного грамма фреона 114 — всего 134 Дж, почти в 17 раз меньше! В испарителе (он расположен в морозильной камере холодильника) жидкость полностью выкипает, что сопровождается дальнейшим значительным понижением температуры. Пары холодного фреона откачиваются компрессором, сжимаются и далее цикл повторяется.

Компрессор холодильника может создать определенное давление. Достаточно ли будет этого давле-

ния, чтобы сжатый газообразный хладагент, который после охлаждения в конденсаторе перешел в жидкое состояние? Это зависит и от температуры в помещении (сжатый газ охлаждается воздухом), и от мощности компрессора, и от природы хладагента. Для каждого соединения имеется своя зависимость температуры кипения жидкости (или температуры конденсации газа, что одно и то же) от давления. Пусть компрессор данного холодильника способен создать давление 4 атм. При таком давлении пары фреона 114 сконденсируются в жидкость, если их температура будет не выше 45 °С. Так оно обычно и бывает, если на кухне не слишком жарко, например, 25 °С. Но если температура в помещении повысится, положим, до 30 °С, пары фреона в конденсаторе не смогут остыть в достаточной степени, чтобы при 4 атмосферах превратиться в жидкость: для этого потребуется более высокое давление, которое компрессор не дает. Конечно, дросселирование сжатого газа в компрессоре газообразного фреона тоже приведет к некоторому понижению температуры. Однако охлаждение при этом будет значительно слабее, чем при испарении жидкости.

Теперь представим себе, что у другого, более мощного, холодильника компрессор может создать давление 6 атм. При таком давлении пары фреона 114 будут конденсироваться в жидкость даже при температуре 60 °С, поэтому холодильник с таким компрессором будет работать и в том случае, когда на кухне очень жарко (например, в тропических странах). Вот почему в очень жаркое лето одни холодильники работают исправно, а другие — нет.

Если в холодильнике используется фреон 12, зависимость его температуры кипения от давления (и, соответственно, требования к компрессору) будут дру-

гими. Температура кипения этого вещества составляет $-29,8$ °С при давлении 1 атм, 20 °С при 5,7 атм, 40 °С при 9,7 атм и 60 °С при 15,3 атм. Следовательно для сжижения этого хладагента требуется (при данной температуре) более высокое давление.

Сравнительно высокие давления требуются и для сжижения аммиака: при атмосферном давлении он кипит при температуре $-33,6$ °С, если повысить давление до 10 атм — при $25,7$ °С, до 20 атм — при $50,1$ °С, до 30 атм — при $66,1$ °С. То есть если хладагентом служит аммиак, требуются значительно более мощные компрессоры (такие холодильники работают, например, на мясокомбинатах). Преимущество аммиака — в очень высокой теплоте испарения: 1 кг кипящего аммиака отбирает у окружающей среды 1370 килоджоулей, тогда как 1 кг фреона 12 — только 162 кДж. Однако аммиак — ядовитый газ с сильным запахом, что при его утечке создает большие проблемы. Фреоны лишены этих недостатков: они не ядовиты, не горят, не имеют запаха. В холодильных машинах применяют несколько десятков различных фреонов и их смесей. Наиболее распространены фреон-12, фреон-22 и фреон-13 (последний применяется для создания очень низких температур, требующихся для хранения продуктов в течение длительного времени). В холодильных установках в нефтехимической и газовой промышленности применяются некоторые углеводороды: этан, пропан, этилен.

В заключение рассказа о холодильнике — старая задача: как изменится температура в комнате, если открыть дверцу стоящего в ней холодильника? Оказывается, эта задача имеет несколько решений. Обычно говорят, что правильный ответ — никак не изменится, потому что для создания холода внутри холодильника его агрегат нагревает воздух в помещении. В связи

с этим вспоминается такая анекдотичная история. В один из американских журналов пришло письмо, автор которого, простая домохозяйка, внесла очень интересное предложение: «В последнее время так много говорят о глобальном потеплении. Может быть, стоит правительствам всех стран предписать своим гражданам в определенный день включить на сильное охлаждение все кондиционеры в домах и офисах и открыть все окна и двери?».

По поводу этого письма Г.И. Шифф, который преподавал в университете Мак-Гилла в Монреале, рассказал одну поучительную историю. В начале 50-х гг. он задал своим студентам популярный вопрос: как изменится температура в помещении, если открыть дверцу холодильника. Один из студентов ответил, что в комнате станет холоднее. Преподаватель, конечно, начал снова терпеливо объяснять законы термодинамики, говорить про то, что «вырабатывая холод» внутри холодильника, агрегат в то же время заметно нагревает воздух в помещении. Однако студент упрямо стоял на своем: «Нет, в моей комнате станет холоднее! Там, где я живу, на все комнаты стоит один компрессор в подвале, поэтому холодильник у меня воздух не греет».

Преподавателю ничего не оставалось, как согласиться. Вероятно, студент жил в небольшом общежитии на несколько комнат, которое было оборудовано такими холодильниками. В некоторых наших научных учреждениях аналогично вакуум создается одним мощным насосом, к которому можно подключиться из разных помещений, а на краниках в лабораториях можно прочесть: «воздух», «газ», «вакуум». Значит, компрессор в упомянутом общежитии нагревал воздух только в подвале, а в комнатах «вырабатывал» только холод!

Кстати, можно придумать еще одну ситуацию. В любом современном холодильнике есть реле, которое выключает компрессор, когда температура внутри понизится до определенного значения (оно задается ручкой-регулятором). Так, если регулятор стоит в положении, которое соответствует, положим, температуре в морозильной камере -10°C , то как только температура в ней превысит это значение, специальный датчик даст команду реле включить компрессор. И холодильник будет «урчать» до тех пор, пока температура снова не понизится до заданного предела, после чего автоматически выключится. Такой режим «труда и отдыха» значительно удлиняет срок службы компрессора и экономит электроэнергию.

Теперь представим себе, что холодильник очень старый, и в нем нет реле. В таком холодильнике компрессор работает непрерывно. Пусть после длительной работы внутри этого холодильника накопилось много снега и льда. И если комната хорошо изолирована, то после открывания дверцы холодильника температура в комнате понизится, пока не растает весь снег со льдом. Правда, понижение температуры будет очень незначительным. Когда же весь лед растает, температура в комнате больше меняться не будет. А вот если открыть дверцу обычного холодильника, то температура в комнате повысится, так как компрессор будет работать более длительное время (или даже непрерывно).

Почему взлетает шарик, наполненный гелием?

Статью под таким названием опубликовал профессор химии Раметте. Он рассказал интересную историю о споре, который случился у него с коллегой, преподавателем физики. Как-то этот физик спросил его, как

пишет Раметте, «со своей обычной вредной улыбочкой» о том, понимает ли химик молекулярно-кинетическую теорию газов. Дальше между ними произошел примерно такой диалог (в вольном пересказе и с комментариями химика).

— Раз вы понимаете основы теории, представьте себе полностью изолированную комнату. Будет ли воздух в ней гомогенным, то есть полностью однородным, а движения молекул хаотичными?

— Конечно, это известно всякому, кто слышал о молекулярно-кинетической теории газов. Я имею в виду «гомогенный на макроуровне» (с этим типом надо быть остороже!).

— О'кей, тогда почему шарик, надутый гелием, взлетит в этой комнате к потолку?

— Я подозреваю, что вы к чему-то клоните (недаром у него такая самодовольная улыбка, но я не поддамся). По закону Архимеда тело, а у нас это шарик в гелием, погруженное в жидкость, а у нас — в воздух, выталкивается с силой, равной весу вытесненной жидкости (газа). Гелий в шарике весит меньше, чем вытесненный воздух. Вот и все.

— Нет не все! (Ишь, как уставился!) Это просто наблюдение, но вовсе не объяснение. То есть я хочу спросить, почему закон Архимеда «работает»? Как объяснить на молекулярном уровне почему шарик летит вверх? Или, если на то пошло, почему лодка плавает? Что за сила толкает шарик вверх? Думайте! (Наверное, он заметил мое замешательство и решил таким способом «подбодрить».)

— Ах, вот вы о чем! Ну, это элементарно: причина в ударах молекул воздуха о шарик. Каждый такой удар передает шарикку крошечный импульс, а так как таких ударов — мириады каждую секунду, они и толкают шарик вверх.

— Хмм, но ведь вы только что сказали, что молекулы движутся совершенно хаотично, а воздух гомогенный! Так разве частота ударов по шарикку сверху и снизу не будет одинакова? В таком случае шарик не должен взлетать, а будет просто свободно парить в воздухе! (Вот злорадствует!) Именно так ведь с ним и будет на космической станции, где нет силы тяжести.

— Ну, уж здесь вы неправы: ведь и на орбите земное притяжение никуда не исчезло, просто и сама станция, и все, что в ней, находятся в состоянии свободного падения, поэтому только кажется, что там нет силы тяжести. (Итак, счет один-один!).

— Правильное замечание (а чего покраснел-то?). Ну а дальше что?

— Я думаю, что знаю, в чем дело. Во-первых, нельзя говорить, что воздух полностью гомогенен. Из-за притяжения Земли молекулы воздуха притягиваются вниз.

— Ха-ха, тогда шарик должен испытывать больше ударов сверху, чем снизу, тогда почему же он взлетает, а не опускается на пол?

М-да, чтобы выиграть время, извинюсь, что мне надо срочно отлучиться на минутку, а сам подумаю. Ну вот, теперь можно и вернуться к столику.

— Решение такое. Из-за гравитации воздух внизу более плотный, поэтому концентрация молекул воздуха больше у нижней части шарика, чем у верхней. Поэтому и частота ударов о шарик снизу больше, чем сверху.

— Мои поздравления! Вы первый из тех, кому я задавал это вопрос и кто в конце концов пришел к правильному выводу (ну, «в конце концов» он мог бы и не говорить... Ничего, сейчас он у меня попляшет, потому что я тоже придумал и для него задачку).

— Спасибо, коллега, но есть один вопросик. Разве все эти рассуждения о градиенте плотности не при-

менимы также и к гелию в шарике? А значит, молекулы гелия тоже ударяют о нижнюю часть шарика чаще, чем о верхнюю, только изнутри! Значит, эти удары должны уравнивать внешние, со стороны молекул воздуха. (Ага, вот он и занервничал, и похоже, что сказать-то ему нечего.)

— Ого, посмотрите на часы: мы так заболтались, а я опаздываю на занятия! В то же время завтра?

Химик, кстати, тоже был рад передышке, поскольку у него самого не было ответа на поставленный вопрос. Вечером он просмотрел статьи, опубликованные в популярных журналах. Нашел статью о сравнении подъемной силы гелия и водорода, но кроме закона Архимеда в ней не было ничего для него нового. Тогда он в поисковой системе набрал «*atmospheric pressure equation*», на что получил 76 200 ссылок. Четвертая из них привела его к статье Карла Нейва, преподавателя факультета астрономии и физики университета штата Джорджия.

Там Раметте нашел известную барометрическую формулу, из которой можно приближенно рассчитать, как изменяется давление воздуха с высотой, если температуру на любой высоте принять равной 0 °C: $P = P_0 \exp(-h/8)$ где h — высота в километрах. При точных расчетах зависимости давления от высоты следует учитывать понижение температуры воздуха с высотой в тропосфере (далее температура вновь растет). Атмосферное давление зависит также от места измерения, температуры воздуха и погоды. Приведем зависимость среднегодового давления (в привычных миллиметрах ртутного столба) от высоты:

h/км	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	2	10	50	100	150
P/мм	760	751	742	733	725	716	674	596	210	0,76	$6 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$

Если, например, в Москве давление в какой-то день равно 745 мм рт. ст. (обычное для города давление), то в верхних этажах высотного здания оно будет на 20 мм ниже, на верхушке Останкинской телебашни оно снизится уже на 45 мм. Те, кто живет в горной местности, всегда находятся в области пониженного давления. Так, в Алма-Ате давление всегда понижено на 60–70 мм, а в Мехико — на 180 мм! Последнее особенно чувствовали спортсмены, когда в 1968 г. этом городе проводились Олимпийские игры.

Но вернемся к статье Раметте и шарикю с гелием. Средняя молекулярная масса воздуха $M = 29$, и если диаметр шарика 25 см, то отношение атмосферного давления в верхней и нижней точке $P/P_0 = 0,999971$. Именно эта ничтожная разница (всего 0,022 мм, что не фиксируется обычным барометром) и приводит к выталкивающей силе, достаточной, чтобы поднять легкий шарик (по расчетам Раметте, эта сила равна в данном случае 14 г). Гелий намного легче воздуха ($M = 4$) и для него внутри шарика $P/P_0 = 0,999996$. Так что разность в давлении внутри шарика меньше, чем снаружи. Соответственно меньше и разность в числе ударов молекул гелия и воздуха о верхнюю и нижнюю часть шарика.

Удовлетворенный химик с трудом дождался следующего дня, чтобы посрамить физика. Каково же было его разочарование, когда тот первым делом сказал: «Я тут немного подумал и пришел к простому выводу: так как молекулярная масса гелия намного меньше, чем средняя для воздуха, градиентом плотности гелия в шарике можно пренебречь». Более того, физик не искал барометрическую формулу в учебниках или в интернете, а сам ее вывел! Перед тем, как разойтись, физик все же взял свое, в свойственной ему манере:

— Ну хорошо, вы разобрались с шариком, из чего следует, что проблема эта легкая. А теперь подумайте над такой. Вы привязываете шарик с тяжелым углекислым газом к потолку своего автомобиля, так что он свисает сверху до середины салона. А шарик с гелием вы привязываете к сиденью, и он тоже витает в центре автомобиля, но привязан снизу. Когда вы резко берете с места, ваше тело по инерции вдавливается в кресло. А что будет с двумя шариками? И что будет с ними при резком торможении?

Физик ушел с самодовольным видом, помахав небрежно рукой на прощанье. Химик задумался. Но нельзя же признать себя побежденным! Проще всего посмотреть, как будут в действительности вести себя такие шарики, а уж потом можно подобрать этому объяснение. Задумано — сделано. Химику не составило большого труда надуть два шарика нужными газами (вместо дорогого гелия он вполне мог взять и водород, с которым эффект должен проявиться еще ярче) и в конце рабочего дня привязать их соответствующим образом в своей машине. Чтобы не отвлекаться, находясь за рулем, он посадил в машину в качестве наблюдателя своего внука. То, что произошло во время разгона и резкого торможения, не дало автору заснуть ночью до тех пор, пока он не нашел наблюдавшемуся явлению удовлетворительного объяснения. После чего решил обязательно спросить своего коллегу о механизме работы сифона (на молекулярном уровне!), а также почему ученые решили, что молекула воды имеет формулу H_2O . Дело в том, что редко кто может достаточно четко объяснить и то, и другое! Тем более, если заранее неизвестно, что водород и кислород состоят из двухатомных молекул. Над этим вопросом в XIX веке химики ломали головы десятки лет, и со

времен Дальтона довольно долго формулу воды записывали как HO .

Что же показал эксперимент с шариками в автомобиле? Оказалось, что шарики в обоих случаях отклоняются в противоположных направлениях! Объяснить это можно так. При разгоне и торможении автомобиль движется с ускорением, и это ускорение эквивалентно гравитации, только повернутой на 90° . Значит, и шарики с тяжелым и легким газом будут вести себя так же, как в комнате, то есть двигаться в разные стороны. Действительно, когда машина трогается с места, воздух из-за инерции уплотняется у задней стенки, а при торможении — у передней (конечно, все окна в автомобиле должны быть при этом закрыты). Поэтому при разгоне легкий шарик движется вперед, а тяжелый — назад. При торможении же шарик с гелием отклоняется назад, а с углекислым газом — вперед. А вот смог ли физик ответить на вопросы о сифоне и формуле воды?

Течет ли стекло?

В популярных статьях и даже в некоторых учебниках говорится, что стекло — это та же жидкость, только переохлажденная и потому очень вязкая. В таком случае стекло должно медленно течь, особенно под нагрузкой — примерно как кусок твердого с виду вара. Если к такому куску приложить большое кратковременное усилие, например, стукнуть молотком, он разлетится на куски — как это видно на фотографии. Но если его оставить на длительное время, то через несколько месяцев (или лет — в зависимости от температуры) он превратится в плоскую лепешку. Процесс значительно ускорится, если на кусок вара положить кирпич. Зависимость от температуры вязко-

сти подобных смолообразных веществ (в СИ вязкость изменяется в единицах паскаль на секунду) была измерена еще в 1914 г. итальянским физиком Альфредо Покеттино. Для образца, с которым он работал, вязкость составила примерно 10^9 Па·с при 10°C , а при 30°C она снизилась более чем в тысячу раз.

Красивый эксперимент, демонстрирующий течение очень вязкой жидкости, был поставлен в 1927 г. Томасом Парнеллом, профессором физики в университете австралийского штата Квисленд (город Брисбен). Он поместил (вернее, налил) в стеклянную воронку с запаянным кончиком разогретый кусок вара и оставил его там на три года. За это время смола равномерно заполнила всю нижнюю часть воронки, включая носик. В 1930 г. Парнелл вскрыл кончик воронки. Эксперимент начался! И как свидетельствует Книга рекордов Гиннеса, это самый длительный в истории эксперимент.

Через 8 лет, в декабре 1938 г., из воронки в стоящий под ней стаканчик упала первая капля. Примерно столько же времени пришлось ждать падения второй капли — это произошло в феврале 1947 г. В сентябре 1948 г. Парнелл скончался, но его дело было продолжено. Третья капля упала быстрее — в апреле 1954 г. Четвертая — опять через 8 лет — в мае 1962 г. Пятая — в августе 1970 г., шестая — в апреле 1979-го, седьмая — в июле 1988-го... На фотографии, сделанной вскоре после падения 6-й капли, видно, что должно пройти еще много времени, прежде чем упавшая капля растечется по поверхности смолы в стакане.

Впоследствии воронку со штативом поместили под стеклянный колпак. Удивительно, что никто не видел, как капля падает — это всегда происходит неожиданно, нередко ночью. Пытались установить в помеще-



«Текущая» смола после падения очередной «капли»

нии веб-камеру, но когда в конце ноября 2000 г. падала восьмая капля, камера именно в нужный момент отказала! Девятая капля упала в апреле 2014 г. Более длительное время, требующееся для падения последних капель, объясняется тем, что в лекционной аудитории, в фойе которой расположена воронка, вскоре после падения 7-й капли был установлен большой кондиционер (в Австралии жарко: Брисбен находится на широте, соответствующей Кувейту в Северном полушарии). Понижение температуры заметно увеличило вязкость смолы.

Поставленный Парнеллом эксперимент позволил оценить вязкость смолы; результаты были опубликованы в 1984 г. в «Европейском физическом журнале». Трудности при расчетах были связаны с тем, что вязкость очень сильно зависит от температуры, которая изменяется от месяца к месяцу. Так, самой холодной июльской зимой среднесуточная температура опускалась до 9,0 °С, тогда как жарким январским летом она повышалась до 29,8 °С. Конечно, внутри помещения колебания температуры были не такими

большими. В среднем оценка вязкости смолы дала значение $2,3 \cdot 10^8$ Па·с. Для сравнения: вязкость воды при комнатной температуре составляет $1,0 \cdot 10^{-3}$ Па·с, глицерина — 1,48 Па·с, а при 0°C повышается до $1,2 \cdot 10^4$ Па·с, вязкость очень густой смазки — до $5 \cdot 10^3$ Па·с. Интересно, что, по оценкам, вязкость земного шара составляет порядка 10^{20} Па·с.

Итак, эксперимент наглядно продемонстрировал, что смола действительно является очень вязкой жидкостью. А что со стеклом? Старинные стекла в церквях, которым много сотен лет, действительно нередко имеют с краю утолщение. Этот факт иногда считают доказательством очень медленного течения стекла под действием собственного веса. Однако специалисты по консервации старинных стекол отрицают сам факт их «натекания» на нижнюю раму, то есть утолщение стекла именно в нижней части. А один из реставраторов даже заявил, что, вынимая из переплетов средневековые стекла, он видел сотни случаев, когда стекло было толще именно в верхней части! Поэтому нельзя считать достоверным и такое объяснение: в старину стекла изготавливали неровными, и при установке удобнее было располагать их более толстый концом вниз.

Существует еще более убедительный аргумент: если бы оконное стекло обнаруживало признаки течения в течение нескольких столетий, то можно себе представить, что было бы с вулканическим стеклом — обсидианом, пролежавшим порой миллионы лет! Оно бы просто протекло через трещины в горных породах или образовало бы нечто наподобие плоских лепешек. Однако такого никогда не наблюдается. По составу же (от 66 до 77% SiO_2) вулканическое стекло не сильно отличается от старинного (50 – 75% SiO_2), поэтому и вязкость их должна быть одного порядка.

Астрономы, работающие с телескопами-рефлекторами, возраст которых превышает 100 лет, также не замечали деформации стеклянных зеркал. А ведь малейшее искажение формы зеркала привело бы телескоп в негодность.

А что изменится, если к стеклу приложить большую нагрузку? Будет ли оно в таком случае течь, пусть даже очень медленно? Такие опыты были проведены еще в 20-е гг. XX века Р. Дж. Рэлеем и К.Д. Спенсером. Они подвешивали за концы длинную стеклянную трубку или палочку, а в центре размещали груз. Эти опыты дали отрицательный результат — даже через много лет стеклянный стержень после снятия нагрузки практически оставался таким же, каким был в начале эксперимента. В начале 50-х гг. в опытах с очень высоким давлением было показано, что под нагрузкой происходит не вязкое течение стекла (как у вара или густой смолы), а его неэластичная деформация в результате медленной диффузии ионов натрия, которых в стекле много. Аналогичные явления наблюдались и в поверхностных слоях быстро охлажденного стекла, которые находятся под сильным механическим напряжением.

Что же происходит при охлаждении жидкого стекла? Сначала оно переходит в пластичное состояние. Именно в таком состоянии стеклодувы и формуют из стекла различные изделия. При дальнейшем охлаждении стекло при температуре T_g (оно называется температурой стеклования, индекс g — от англ. *glass* — стекло) становится твердым. Конкретное значение T_g зависит как от скорости охлаждения, так и от способа его определения (например, по повышению вязкости свыше 10^{12} Па·с). Ниже температуры стеклования вещество становится хрупким и разрушается при деформации. Для обычного стекла температура стекло-

вания может достигать $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше. Для пластмасс значения T_g могут варьировать от очень низких ($-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ для силиконовых полимеров) до достаточно высоких (до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ для полиимидов).

Некоторые жидкости при понижении температуры легко переохлаждаются, и кристаллы в них не образуются. Переохлажденная жидкость, температура которой ниже температуры кристаллизации, может, быстрее или медленнее, кристаллизироваться и переходить в истинно твердое состояние. Хорошо известен опыт по охлаждению горячего насыщенного раствора тиосульфата натрия: если раствор был чистым, он не закристаллизуется, но стоит внести в него затравку — кристаллик тиосульфата, как немедленно вся масса раствора перейдет в кристаллы. Аналогично, хотя и не так просто, можно закристаллизовать глицерин (при температуре ниже $+17,9\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Может ли что-то подобное происходить со стеклом? Иногда на старых стеклянных изделиях можно найти белесые непрозрачные пятна, которые часто считают следствием такого медленно протекающего процесса кристаллизации (его называют расстекловыванием). На самом деле это результат действия на поверхность стекла воды или ее паров, а также углекислого газа, которые образуют корочку непрозрачного гидратированного диоксида кремния. То есть с химической точки зрения этот процесс примерно такой же, как выделение «кремниевой кислоты» при стоянии на воздухе силикатного клея. С подобным явлением знакомы и музейные работники: если влажность воздуха выйдет из допустимых пределов, на изделиях из стекла могут появиться следы старения.

При настоящей кристаллизации стекла в его массе (а не только с поверхности) образуются ситал-

лы — вещества, получаемые в результате частичной направленной кристаллизации стекол при их термической обработке. Они были получены только во второй половине XX в. В ситаллах очень мелкие кристаллики (до 2 мкм) силиката распределены в обычном стекле. Эти вещества обладают высокой прочностью, твердостью, химической стойкостью. Из них делают трубопроводы, химические реакторы, зеркала больших телескопов, электрические изоляторы, многие другие изделия. Один из способов получения ситаллов состоит в частичной кристаллизации стекла путем его нагрева до размягчения и введения специальных затравок — центров кристаллизации. Что же касается обычного стекла, не содержащего таких центров, то расчеты показали, что даже при создании оптимальных условий доля закристаллизованного стекла за 1000 лет не превысит 0,0001%. В реальных же условиях достижение такой степени кристалличности потребует от миллиона до 10^{17} лет!

Химическое взаимодействие стекла с водой приводит еще к одному известному процессу — преобразованию вулканического стекла обсидиана (оно образуется при быстром застывании лавы) в частично закристаллизованную горную породу перлит. Помимо обсидиана, известны природные стекла, имеющие неземное происхождение. Так, образцы лунного стекла испещрены ямками и канавками от ударов микрометеоритов, но на них нет следов кристаллизации, что неудивительно ввиду отсутствия на Луне паров воды. Другой тип стекла, который обнаруживают в разных местах в виде зеленоватых кусочков, называется тектитом. Поскольку находки тектитов не связаны с вулканами, полагают, что они имеют неземное происхождение. В тектитах, в отличие от обсидианов,

тоже не нашли следов микрокристаллов. Это объясняется тем, что в обсидиане присутствует вода, поэтому микрокристаллические области в этом минерале свидетельствуют о начале процесса его перехода в перлит, а не о «настоящей» кристаллизации стекла, в которой не должна участвовать вода или другое постороннее вещество. Все эти данные свидетельствуют о том, что старение античных стекол — результат химических реакций, а не чисто физического процесса кристаллизации.

В книге Г. Смита «Драгоценные камни», изданной в Лондоне в 1972 г. (в русском переводе — в 1980-м), говорится, что в стекле, в отличие от кристалла, «нет закономерного расположения атомов... Различие между двумя типами структур можно сравнить с различием между батальоном солдат, выстроенных для парада, и простой толпой людей». Однако современная наука не вполне согласна с такой трактовкой. В стекле имеются области, в которых в расположении атомов имеется определенный порядок. Они возникают и исчезают под действием нагрева, давления или нагрузки. Самый известный пример — отжиг стекла. Если расплавленное стекло быстро охладить, образуется метастабильное состояние, которое при некоторых условиях может привести даже к взрывному разрушению. Чтобы избежать этого, стекло переводят в более стабильное состояние, выдерживая его при температуре ниже температуры размягчения. Это и есть отжиг.

В июле 2002 г. сотрудник химического факультета университета штата Орегон в городе Корваллисе Стивен Хокс опубликовал статью с безапелляционным названием: «Стекло не течет, не кристаллизуется и не является жидкостью». Говоря о структуре стекла, Хокс цитирует статью специалиста по физике

и химии твердого тела К.А. Энджела, опубликованную в 1995 г. в журнале *Science*. Ее автор подчеркивает, что атомы и ионы в стекле находятся вблизи минимума потенциальной энергии. В противном случае медленное движение к минимуму приводило бы к текучести, чего не наблюдается даже в геологической шкале времен (если только температура стекла не превышает $0,5T_g$). То есть стекла нельзя считать полностью аморфными структурами. Но если стекло — не «застывшая жидкость», то что же это? Свою статью Хокс заключает таким определением: «Стекло — это жесткое твердое тело, обладающее пониженной степенью молекулярной упорядоченности и соответственно более высокой энтропией, чем кристалл, но более высоким порядком (меньшей энтропией), чем жидкость».

Посмотрим, что скажет наука о стекле в будущем.

Вечный звонок

Когда в 1799 году итальянский физик Алессандро Вольта построил первый в мире источник постоянного тока («вольтов столб»), никто не знал, откуда появляется, казалось бы, неисчерпаемая электрическая энергия. Сам Вольта полагал, что получил неиссякаемый источник электрической энергии. Однако в начале XIX века большинство физиков уже интуитивно понимало, что вечного двигателя быть не может. Так, в изданном в 1829 г. «Трактате о гальванизме» английский врач и ученый Питер Марк Роже писал по поводу работ Вольты, что кажущийся неиссякаемым источник энергии в действительности таковым не является: «Все силы и источники движения, причины которых нам известны, при совершении ими своих собственных им действий иссякают в той же мере, в ка-

кой эти действия возникают». Действительно, любой гальванический элемент, любая «батарейка» рано или поздно вырабатывают свой ресурс.

Что же могло смутить Вольты? Если химический источник тока сделан качественно и не совершает работы (не включен ни в какую электрическую цепь), то напряжение на нем может практически не меняться в течение очень длительного времени. Многие «изобретатели» видели в этом указание на возможность построить вечный двигатель. И такие приборы были построены! Вероятно, самый известный из них — электрический звонок, хранящийся в музее физических приборов Кларендонской физической лаборатории в английском университетском городе Оксфорде. Этот звонок, без всякой подзарядки или смены батареи, исправно (и непрерывно) работает уже свыше полутора веков! Так что в буквальном смысле слова он действительно «вечный».

Звонок устроен так. Под стеклянным колпаком расположены две гальванические батареи. Никто не знает точно, из чего они сделаны. Судя по времени изготовления, это могут быть так называемые замбониевые столбы, описанные в 1812 г. итальянским физиком Джузеппе Замбони. Это гальваническая батарея, в которой электродами служат несколько тысяч тонких дисков диаметром около 20 мм из серебряной и цинковой фольги (применялись и другие металлы). А между ними вместо влажных фланелевых или картонных кружков, которые были у Вольты, помещена сухая бумага. Как и любая бумага, она содержит небольшое количество влаги, поглощенной из воздуха, которая и служит электролитом. Все устройство либо помещается в герметичную стеклянную трубку, либо погружается в расплавленную серу или смолу. Из-за очень

высокого внутреннего сопротивления такая батарея дает очень слабый ток, но служит долго.

В «вечном звонке» в каждой батарее находится около двух тысяч таких гальванических пар, и вместе они дают напряжение около 2000 В. Для герметичности обе батареи залиты расплавленной серой — это препятствует пересыханию батареи и проникновению в них кислорода (он реагирует с цинком). К каждой батарее (к разным их полюсам) присоединены латунные чашечки звонка, а между ними на тонкой нити колеблется полый металлический шарик диаметром около 4 мм. Притянувшись к одной чашечке под действием электростатических сил, шарик получает высоковольтный заряд того же знака и потому отталкивается от этой чашечки и притягивается к другой, заряд которой противоположен по знаку. Там он отдает свой заряд и снова начинает притягиваться к другой чашечке. Так шарик попеременно ударяет в чашечки, вызывая тихое, еле слышное, позвякивание (на том же принципе работает и маятник в Мантуе). Каждый раз шарик «вечного двигателя» переносит очень малый заряд; это соответствует ничтожно малому току разряда двух батарей, которые таким образом могут работать буквально веками (и все же не бесконечно долго!) — при условии хорошей изоляции гальванических батарей от атмосферы. Частота колебаний составляет около 2 Гц, так что за время своего существования прибор позвонил уже более 11 миллиардов раз, и не исключено, что механические части звонка изнашиваются быстрее, чем иссякнет электродвижущая сила батарей!

Кто и когда изготовил этот звонок, неизвестно. В записях музея есть лишь информация о том, что «вечный звонок» был куплен в 1840 г. оксфордским профессором физики Робертом Уокером в лавке на-

учных приборов в Лондоне. Однако историкам науки известно, что еще в 1815 г. в «Еженедельном вестнике искусства и ремесел королевства Баварии» появилось сообщение о новом *perpetuum mobile* — «вечном двигателе», построенном неким Рамисом из Мюнхена. Конструкция Рамиса принципиально не отличалась от описанного «вечного звонка». Источником тока в ней тоже служил «замбониев столб».

Вместо заключения

Ну вот, вы прочитали эту книжку. Она начиналась с высказывания великого древнегреческого философа, сделанного 24 века назад и за это время не потерявшего актуальности. А продолжить Аристотеля можно словами одного из самых известных химиков XX века Лайнуса Полинга: «Ни один человек без научных знаний не может правильно понять мир, в котором он живет». Целью этой книги как раз и было помочь читателю взглянуть на окружающий мир глазами химика, показать все его удивительное многообразие. Ведь нас окружает масса всего интересного — стоит только захотеть это увидеть. И не только интересного, но и непознанного. Ведь чем больше исследователь узнает, тем больше у него появляется вопросов. Так что не исключено, что некоторые помещенные здесь рассказы со временем придется дополнять и исправлять. Именно такое положение типично для любой науки — если только это настоящая наука!

Илья Абрамович Леенсон

ТАЙНАЯ ЖИЗНЬ ХИМИЧЕСКИ ВЕЩЕСТВ

Библиотека вундеркинда

Зав. редакцией *Юлия Данник*
Ответственный редактор *Ольга Лазуткина*
Оформление обложки *Ксения Кузнецова*
Компьютерная верстка *Анна Грених*
Технический редактор *Татьяна Тимошина*
Корректор *Мария Колесникова*

Общероссийский классификатор продукции
ОК-005-93, том 2; 953000 – книги и брошюры

Подписано в печать 21.09.2017
Формат 84x108/32. Усл. печ. л. 13. Бумага офсетная, печать офсетная.
Тираж 4000 экз. Заказ

ООО «Издательство АСТ»
129085, РФ, г. Москва, Звездный бульвар, дом 21, стр. 1, комната 39
Адрес нашего сайта: www.ast.ru
E-mail: ogiz@ast.ru

«Баспа Аста» деген ООО
129085 г. Мәскеу, жұлдызды гүлзар, д. 21, 1 құрылым, 39 бөлме
Біздің электрондық мекенжайымыз: www.ast.ru

Қазақстан Республикасында дистрибьютор және өнім бойынша арыз-талаптарды қабылдаушының өкілі «РДЦ-Алматы» ЖШС,
Алматы қ., Домбровский көш., 3«а», литер Б, офис 1.
Тел.: 8(727) 2 51 59 89,90,91,92, факс: 8 (727) 251 58 12 вн. 107;
E-mail: RDC-Almaty@eksmo.kz
Өнімнің жарамдылық мерзімі шектелмеген.

В основе привычных явлений лежат сложнейшие химические процессы, а за самыми обычными предметами стоят великие химические открытия и самоотверженные изобретатели. Об этом мы редко догадываемся и потому едва ли задумываемся. Между тем без химиков не было бы подушки безопасности, они придумали монетные сплавы, распознали опасность радиоактивных металлов и нашли способ добывать огонь без спичек и зажигалок. Вы прочтете о том, почему «щелкают» суставы, каким образом формируется вкус, почему у соли много оттенков, в чем растворяется золото и даже как течет стекло.

Благодаря всем этим занятным историям вы многое узнаете о том, как проходят химические реакции, как устроены молекулы, почему у веществ порой такие сложные имена и сколько «живут» различные атомы.

