



Издательский Дом
ИНТЕЛЛЕКТ

И.А. ЛЕЕНСОН

ХИМИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ ИНДУСТРИАЛЬНОГО ОБЩЕСТВА

И.А. ЛЕЕНСОН

ХИМИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ ИНДУСТРИАЛЬНОГО ОБЩЕСТВА

Обзорное введение в специальность



ДОЛГОПРУДНЫЙ
2011

И.А. Леенсон

Химия в технологиях индустриального общества: Учебное пособие / И.А. Леенсон – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 280 с.

ISBN 978-5-91559-106-5

Почему бензин марки 98 такой дорогой? И может ли марка бензина быть больше 100?

Какой русский изобретатель не позволил американским фирмам получить патент по переработке нефти?

Может ли «зеленая энергетика» заменить традиционные источники энергии?

Что такое закаленное стекло и почему оно такое прочное?

Как устроены жидкокристаллический дисплей, аккумулятор для мобильного телефона, ксеноновые фары, подушки безопасности и многие другие вещи?

Чем свекловичный сахар отличается от тростникового?

Почему первые воздушные шары наполняли дымом от горения мокрой шерсти и соломы?

Что происходит в коже при загаре и чем он может быть вреден?

Можно ли самому за одну минуту провести анализ крови на сахар?

Почему все люди подвергаются радиоактивному облучению «изнутри»?

Наконец, какие почтовые марки разных стран посвящены достижениям химии, о которых рассказывается в этой книге?

Обо всем этом и многом другом вы узнаете, прочитав книгу, которая посвящена «Году химии».

Книга адресована всем интересующимся достижениями науки и техники.

ISBN 978-5-91559-106-5

© 2011, И.А. Леенсон

© 2011, ООО «Издательский Дом
«Интеллект», оригинал-макет,
оформление

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Огонь и химия	8
Огонь — трением	9
Зажигалки	11
Современное «огниво»	13
Из истории спичек	14
Как горит свеча	17
Химия пламени	21
Уголь и газовое освещение	29
Как образуется уголь	29
Газ из угля	31
Нефть и нефтехимия	35
Как возникла нефть?	35
Из истории нефтедобычи	37
Первые шаги нефтепереработки	38
Нефть и бензин	41
Нефть в современном мире	47
Нефть и асфальт	51
Ядерная энергетика	51
Первые открытия	52
Атомные электростанции	56
Радиоактивность внутри и вне нас	60
Портативные источники питания	67
Удивительные открытия Гальвани и Вольты	67
Гальванические элементы	72
Аккумуляторы	75

Альтернативные источники энергии	80
Ветрогенераторы	80
Геотермальные станции	83
Солнечная энергетика	84
Химия — автомобилестроению	88
Подушки безопасности	88
Прочное и безопасное стекло	91
Автомобильные фары	98
Каучук для шин — и не только	101
Алюминий в автомобилестроении	108
Синтетические волокна	111
Искусственный шелк	111
«Найлоновая драма»	114
Люминофоры — источники «холодного» света	120
Флуоресценция и фосфоресценция	120
Холодный «химический свет»	122
Из истории воздухоплавания	124
Вычислительная техника	131
От абака до «Феликса»	131
От машины Бэббиджа до персонального компьютера	133
Жидкокристаллические мониторы	137
Химия и медицина	140
«Сито для лекарств»	144
Иод и человек	149
Из истории антибиотиков	156
Глюкоза, диабет и химия	164
Что такое диабет	164
Зачем нужен инсулин	165
Триумф химии: синтез инсулина	168
Анализ на глюкозу — за 60 секунд	172
«Когда молекула смотрится в зеркало»	174
Поляризация света и оптическая активность	175
Открытие Пастера	176
Хиральные лекарства	181

Радионуклиды в медицине	184
Хевеши, супруги Жолио–Кюри и радиоактивные индикаторы	184
Технеций и его свойства	188
Технеций в медицине	191
Химия и парфюмерия	199
Парфюмерия древних	199
Химики — парфюмерии	205
Химия загара	220
Загар и ультрафиолетовые лучи	220
Защита от ультрафиолета	226
Из истории удобрений	234
«Сладкая» химия	241
Стандарт сладости — сахароза	241
Сахароза и фотосинтез	244
Как получить фруктозу?	247
Другие сладости	250
Сладости в природе	253
Сохранение продовольствия	255
Озон и фреоны	258
Получение и свойства озона	258
Фреон и «озоновые дыры»	260
Озон в тропосфере	263
Озон и здоровье	268
Питьевая вода	271

ПРЕДИСЛОВИЕ

На шестьдесят третьей Ассамблее ООН 2011 год был провозглашен Международным годом химии. В резолюции, принятой по этому поводу Исполкомом ЮНЕСКО, отмечается ключевая роль химии в решении важнейших проблем современности: сохранении систем поддержания жизни на планете, обеспечении человечества чистой водой, продовольствием и энергией, смягчении последствий климатических изменений.

Что дает химия современному человеку? Вот как образно рассказала о роли химии в современном мире главный редактор журнала «Химия и жизнь — XXI век» 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?» Аудитория дружно ответила: «Чтобы бензин был и машины ездили». — «А еще зачем?» До керосина мы добрались с трудом. С еще большим скрипом дался мазут и топливо для тепловых электростанций. «А еще зачем?» И в аудитории повисла тишина. Тогда 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: на чем сидим, что на стенах и т. д. И очень быстро студентам все стало ясно. 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, — это стало настоящим открытием для студентов четвертого курса».

Поэтому когда кто-то говорит, что «химия портит окружающую среду и надо от нее отказаться», такого человека следует спросить, согласился бы он отказаться от автомобиля и телефона, компьютера и телевизора, стекла и фарфора, цемента и кирпича, бумаги и полимерной

упаковки, а также многих других вещей и материалов, которые нельзя получить без развитых химических производств. Так что нужно не отказываться от «химии», а придумывать более совершенные малоотходные способы получения нужных человеку вещей. Придумывать экономичные способы обезвреживать вредные отходы производства. Разрабатывать способы получения электроэнергии без сжигания природного газа, нефти или угля. И тогда польза от химии только возрастет, а вред будет сведен к минимуму.

Что дала и продолжает давать химия для развития цивилизации? На этот вопрос попыталась кратко ответить группа американских химиков — членов Американского химического общества под руководством профессора Аттилы Павлата. Они написали небольшой обзор некоторых важнейших достижений химии и химической промышленности. А в венгерском городе Сегед студенты и преподаватели кафедры физической химии Сегедского университета создали по этим материалам презентацию, на которой было представлены красочные плакаты, иллюстрирующие текст. Химики разных стран перевели текст с английского на многие языки мира. Более подробно об этом проекте можно узнать на сайте <http://www.chemistryinyourlife.org>, а на страничке <http://www.chemistryinyourlife.org/Exhibition.html> можно посмотреть переводы на разные языки мира, в том числе и на русский.

Книга, которую Вы держите в руках, содержит ряд очерков на ту же тему с необычными «филателистическими» иллюстрациями. Наши очерки дают более развернутый ответ на многие вопросы, вытекающие из уже заданного — что дает химия нашей цивилизации?

Издание будет полезно прежде всего для учащихся старших классов и учителей (не только химии), для студентов и преподавателей вузов, а также для всех интересующихся ролью науки в современном обществе. Книга не только пропагандирует достижения химии и смежных областей науки и их роль в жизни каждого человека. Другая ее важная цель — борьба с хемофобией, страхом перед химией, непониманием ее роли в жизни каждого из нас.

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.



Огонь символизирует права человека на советской марке 1963 г.

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.

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).



Греческий философ Гераклит считал, что «первичным элементом», из которого произошло все остальное, был огонь. Этот «огненный элемент» символически изображен на марке Лихтенштейна (1994, 1 швейцарский франк)

Без, сомнения, впервые использованный человеком огонь был некотворным: он был зажжен молнией или же раскаленной вулканиче-

ской лавой. Вид горящего леса должен был вызывать панический ужас у всего живого. «Красным цветком... называли огонь, — пишет Редьярд 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; дав людям огонь, он был за это жестоко наказан богами.

Вспыхнувшее от удара молнии дерево — явление очень редкое, поэтому 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, горят свечи в христианских храмах, Благодатный (животворящий) огонь сходит на Пасху в Иерусалиме, в память о погибших горит Вечный огонь, перед очередными олимпийскими играми из Греции несут олимпийский огонь. И даже издательство есть в Москве «Неугасимая лампада»...

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 плашки с растительным маслом или животным жиром (изредка для этих целей использовали спермацет — воскообразное вещество из головы кашалота). Затем их сменили свечи (восковые и более дешевые стеариновые и парафиновые), ке-

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

Огонь — трением

Искусственное добывание огня было насущной потребностью первобытного человека. Окончательно покорить огонь человек смог только тогда, когда научился самостоятельно добывать его. С помощью огня можно было освещать жилища, изготавливать гончарные изделия для приготовления пищи или отваривания лекарственных растений, об-

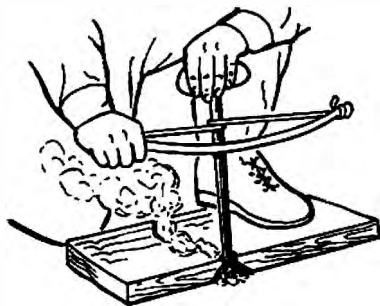


Разрушительная сила огня на датской марке (1981, 2 кроны)



Прикованный к скале Прометей изображен на марке Чешской республики (2004, 26 крон)

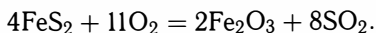
жигать кирпичи, выплавлять металлы. Со школы мы знаем, что в древности люди добывали огонь трением. Но редко кто пытался воспроизвести это действие. А из тех, кто



из любопытства все же пытался, мало кому удавалось разжечь костер без спичек и зажигалки. Тут нужны и специальные материалы, и особая сноровка и умение. Иллюстрация одного из способов — на рисунке.

Со временем примитивный способ добывания огня при помощи палочки сменился более производительным. В дело пошли кремён, кресало и трут.

Кремень — это природный минерал пирит (от *греч.* руг — огонь), кубическая модификация дисульфида железа FeS_2 , золотисто-желтые тяжелые кристаллы с металлическим блеском. Следует иметь в виду, что в обиходе слово «кремён» может означать также кварцевый минерал халцедон. (А для любителей украшений интересна другая, ромбическая модификация дисульфида железа — 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 и стали использовать в приспособлении для добывания огня — огнйве, 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). Химия здесь та же, что и при обжиге пирита; обжиг пирита применяют в промышленности и изучают в школе на уроках химии, а на вступительных экзаменах преподаватели часто просят абитуриента написать соответствующее уравнение и подобрать к нему коэффициенты:



Но получить хорошие искры — это еще не все. Не так-то легко разжечь огонь, даже если у вас есть мотор с точильным камнем и нож из самой лучшей стали. Для получения «настоящего» огня нужен еще



Кристаллы пирита на марке Французской Антарктики (2009, 0,15 евро)

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 ясени. 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.

Зажигалки

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 Дёберейнера. Одно из важнейших его открытий — катализ: способность мелкораздробленной платины (платиновой черни) инициировать протекание ряда химических реакций; при этом сама платина не претерпевает изменений. В 1821 г. Дёберейнер 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 может взорваться. На основании своего открытия Дёберейнер сконструировал «водородное огниво» — прибор, широко применявшийся для получения огня до изобретения спичек. В нем струя водорода, получаемого действием цинка на раствор серной кислоты, направлялась на тонко раздробленную платину и загоралась.

В 1862 г. голландский промышленник Петрус Якоб Кипп сконструировал удобный аппарат для получения водорода, ныне носящий его имя. Эту конструкцию использовали и в водородном огниве: выходящую из



Дёберейнер, открывший явление катализа, изображен рядом с его каталитической горелкой на марке ГДР (1980, 5 пфеннигов)

аппарата струю водорода направляли на губчатую платину. Придя с ней в соприкосновение в присутствии воздуха, водород воспламенялся. Конечно, аппарата Киппа в карман не положишь; прибор мог 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, для их изготовления используется опасная бертолетова соль. Альтернативой спичкам служит не менее распространенная зажигалка.

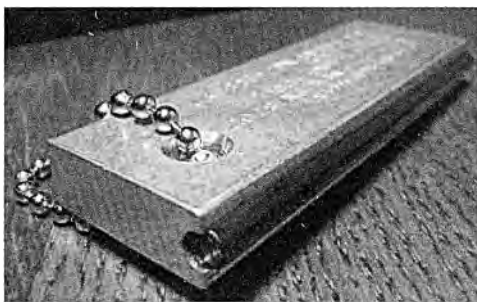
Раньше зажигалки заправляли бензином. Бензин пропитывал фитиль, испарялся, и его пары поджигались искрой, получаемой от трения стального колесика о маленький цилиндр, сделанный из специального сплава. Этот сплав изобрел австрийский химик Карл Ауэр фон Вельсбах, воспользовавшись удивительным свойством церия: если проволоку из этого металла поскрести ножом, то образующиеся мельчайшие пылинки самовоспламеняются на воздухе (такое свойство называется пирофорностью — от греческих слов *pyr* — огонь и *phoros* — несущий). Ауэр усилил пирофорность церия, сплавив его с другими металлами. Получился сплав (так называемый мишметалл, от немецкого *mischen* — смешивать), который при ударе или энергичном трении о стальное колесико дает множество искр, и они легко поджигают фитиль. Для зажигалочных кремней оптимален такой состав: церий — 66%, лантан — 8%, железо — 25%, магний — 0,5%, медь — 0,5%. Зажигалки позволили сэкономить во всем мире бесчисленное количество спичечных коробков. Аналогичный сплав на основе церия используется и в трассирующих пулях и снарядах. Специальная насадка из пирофорного сплава надета на снаряд снаружи, а роль «колесика» в зажигалке, высекающего искру, здесь играет воздух. При больших скоростях трение насадки о воздух заставляет снаряд искрить, в результате чего ночью легко проследить его путь.

Бензиновые зажигалки со временем уступили место более удобным газовым. В них под небольшим давлением находится сжиженный газ — бутан или его смесь с пропаном. «Зажигательный» механизм в них оставался прежним: колесико и кремль. Но наиболее «продвинутой» конструкции обходятся без движущихся деталей: в них нет ни традиционного зубчатого колесика, ни кремня. Зажигание газа производится либо раскаляемой током тонкой нихромовой проволокой, либо искрой, которая проскакивает между двумя электродами. В обоих случаях в зажигалке должна быть батарейка, а во второй конструкции — еще заряжаемый от нее конденсатор, без которого не возникнет электри-

ческий разряд. Альтернативой могут служить пьезоэлектрические зажигалки, которые не требуют дополнительных источников питания. В них используется пьезоэффект: при сдавливании некоторых кристаллических материалов в них генерируется высокое напряжение, которое и создает искру. Сравнительно недавно венгерские изобретатели, вспомнив «огниво» Дёберейнера, 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.

Современное «огниво»

Все знают, как трудно разжечь костер, если недавно прошел дождь. В последние годы немецкая компания Ruypa GmbH (GmbH в переводе с немецкого — это наше ООО) разработала так называемый «Брусок для добычи огня». Комплект состоит из бруска магния и твердого стержня — огнива. Это современное приспособление, помогающее легко развести огонь даже в дождливую или ветреную погоду. Для этого с помощью ножа нужно настрогать из бруска магниевую стружку, собрать ее в небольшую горку и добавить любой трут (бумагу, листья, маленькие веточки, кору и т. п.). Далее следует резко провести ножом по всей длине огнива. Из него брызнут искры, которые мгновенно подожгут магниевую стружку, а затем и трут — ведь горящий магний развивает очень высокую температуру.



Из чего же сделан черный стержень? Можно было предположить, что это недорогой ферроцерий, который широко используется в металлургии для улучшения свойств сталей. Обычно он содержит железо и смесь редкоземельных элементов.

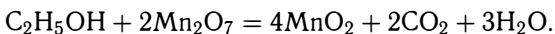
Точный состав огнива был определен на химическом факультете МГУ методом рентгеноспектрального анализа. Этот метод основан на

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% железа, и 33,5% церия. 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, подтвердился. Конечно, в быту никто таким бруском не пользуется — на то есть спички и зажигалки.

В заключение следует сказать о том, что физик может предложить получать огонь с помощью собирающей линзы, тогда как химик сможет добыть огонь чисто химическим способом. Он положит в фарфоровую ступку несколько кристалликов перманганата калия, капнет на них серной кислотой, и с помощью стеклянной палочки коснется зеленоватой жидкостью (она содержит Mn_2O_7) ватки, смоченной спиртом. Вата немедленно загорится: марганцевый ангидрид — сильнейший окислитель, который немедленно воспламеняет спирт. Сначала спирт окисляется до уксусного ангидрида:



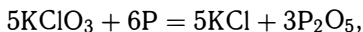
который потом сгорает. Суммарное уравнение реакции:



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.

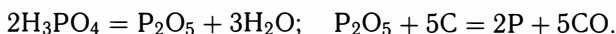
Из истории спичек

Водородное «огниво» Дёберейнера было громоздким и непеносным 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.

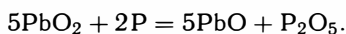
Фосфорные спички стали исключительно популярны, и в результате спрос на белый фосфор резко возрос. В Германии и Франции начали строиться фабрики по производству фосфора путем прокаливания смеси фосфорной кислоты с древесным углем:



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 сопровождались многочисленными пожарами и отравлениями. Среди «тургеневских барышень» пользовался популярностью такой способ самоубийства: с головок спичек соскабливался фосфор и выпивался с водой. Известны 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.).

Более безопасными 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:

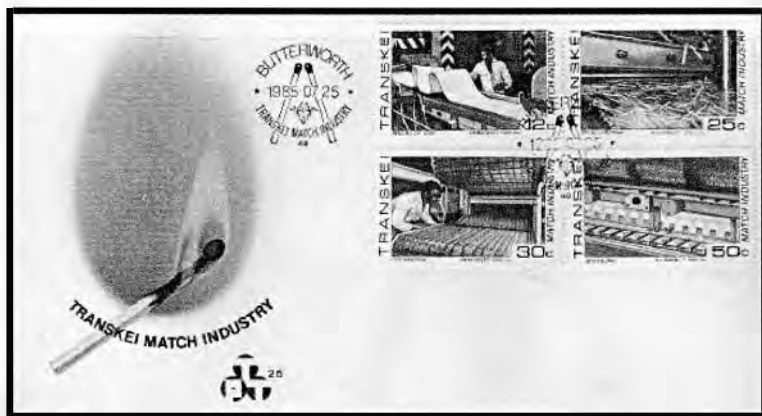


Однако любые усовершенствования ничего не могли поделать с ядовитостью белого фосфора. Проблема была решена, когда на смену фосфорным пришли так называемые безопасные (они же шведские) спички. Произошло это только после того, как в 1847 г. австрийский химик Антон Шрёттер фон Кристелли обнаружил, что если белый фосфор нагревать в герметичном железном сосуде, он превращается в не известную до этого разновидность — красный фосфор. (Шрёттер сделал еще одно замечательное изобретение: он первым рекомендо-



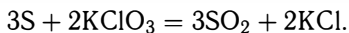
Я. Ирини изображен на венгерской марке, выпущенной в 1954 г. (дата рождения на марке указана неверно, Ирини родился в 1817 г.)

вал дамам использовать перекись водорода для обесцвечивания волос.) Шведские спички были изобретены в 1848 г., но не шведом, а немецким химиком Рудольфом Бёттгером. Бёттгер 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 Лундстрём в Йенчёпинге на юге Швеции.



Производство спичек показано на марках бантустана Транскея в ЮАР (1985)

В современных спичках 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 горючее вещество и окислитель поступают в зону горения независимо и в этой зоне реагируют, образуя пламя. Идеальной и в то же время достаточно простой 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 позапрошлом 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 книга «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 $C_nH_{2n+1}COOH$, среди которых преобладает стеариновая кислота (обычно с примесью пальмитиновой и олеиновой). Стеарин плавится в интервале $50-65^\circ C$, 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



На марке США (1959, 1 доллар) свеча — символ света

семи страниц мелкого текста и 16 рисунков, тогда как в современной полнотомной Химической энциклопедии — всего четыре строчки).

Сейчас свечи делают в основном из парафина — бесцветного воскообразного вещества, состоящего из смеси твердых предельных неразветвленных углеводородов состава C_nH_{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 немедленно погаснет.

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 °С. Этого вполне достаточно, чтобы закипели и более тяжелые углеводороды. Так, гексадекан $C_{16}H_{34}$ кипит при температуре 286,8 °С, эйкозан $C_{20}H_{42}$ — уже при 343 °С, докозан $C_{22}H_{46}$ — при 368,6 °С. Но тяжелые углеводороды при высокой температуре и атмосферном давле-

нии 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°C , а в верхней — 1000°C . В эту часть пламени кислород почти не доходит. Темный конус окружен желтым пламенем, которое и испускает свет; его температура — 1200°C . А сбоку желтого пламени, в основном в нижней его части, виден тонкий слой голубого огня — это самая горячая часть пламени, ее температура — 1400°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.

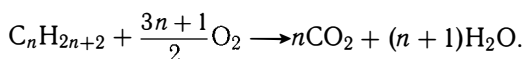
Свечение твердых тел и газов зависит от температуры. Чем выше температура, тем энергичнее сталкиваются атомы и молекулы. Энергия столкновения передается электронам, которые переходят на более высокий энергетический уровень. Самопроизвольное возвращение электронов в исходное состояние сопровождается излучением 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, 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.

Цвет пламени зависит от природы находящихся в зоне горения возбужденных частиц. Так, горящий магний испускает ослепительный белый свет — это 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 составах — 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.

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 зажигалкой (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 капельками воды.

В заключение — об одной распространенной ошибке. Иногда на уроках показывают такой опыт. В тарелку с водой пускают плавать деревянный или пенопластовый кружок, на котором укреплена горящая свеча. На кружок со свечой опускают перевернутую стеклянную банку и ставят ее в таком виде на дно сосуда с водой. Через некоторое время свеча гаснет, и примерно пятая часть банки заполняется водой. Этот опыт должен якобы показать, что лишь пятая часть воздуха (кислород) поддерживает горение. Однако это «доказательство» некорректно. Действительно, свечи делают из парафина, а парафин состоит из предельных углеводородов состава C_nH_{2n+2} с 18–35 атомами углерода. Уравнение реакции его горения:



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 . В 1 объеме воздуха

содержится примерно 0,21 объема O_2 , и даже если кислород израсходуется полностью, то вместо него после сгорания выделится 0,13 объема углекислого газа. Как показали специальные опыты, углекислый газ при атмосферном давлении растворяется в воде очень медленно: 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 воды должно войти в банку всего $0,21 - 0,13 = 0,08$ объема (около 8%). Значит, вода вовсе не должна заполнить пятую часть банки!

Но и это не все. Оказывается, свеча «сжигает» лишь малую часть находящегося в банке кислорода. Анализ воздуха, в котором погасла свеча, показал, что в нем все еще содержится 16% кислорода (интересно, что примерно столько же кислорода остается в выдыхаемом человеком воздухе). 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, который выходит из банки. И после охлаждения воздуха и понижения давления «недостающую» его часть занимает вода. Чтобы объем воздуха увеличился на $1/5$, его температура (абсолютная) также должна увеличиться на $1/5$, т. е. повыситься с 293 К ($20^\circ C$) до $1,2 \cdot 293 = 352$ К (около $80^\circ C$). Нагрев воздуха пламенем свечи на 60° вполне возможен. Горящая свеча создает восходящий поток нагретого воздуха, и когда банку надевают на свечу сверху, нагретый воздух вытесняет из банки более холодный еще до того, как край банки коснется воды. Если же надеть банку на пламя не сверху, а сбоку, а потом поставить ее на дно тарелки, то сразу же из-под края банки начнут бурно выходить пузыри воздуха. В любом случае после прекращения горения свечи вода засасывается внутрь. Так что данный опыт со свечой никак не может иллюстрировать состав воздуха. Зато он еще раз подтверждает высказывание Фарадея: «Явления, наблюдающиеся при горении свечи, таковы, что нет ни одного закона природы, который при этом не был бы так или иначе затронут».

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 температу-

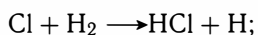
ре с компонентами горючего вещества, превращает его чаще всего в углекислый газ и пары воды, суммарная масса которых при полном сгорании равна суммарной массе сгоревшего вещества и израсходованного кислорода. Впоследствии содержание кислорода в атмосферном воздухе было уточнено: его там 20,95% по объему. 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 смешиваются 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:

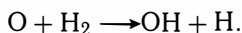
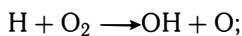


На каждой стадии (звене реакции) происходит исчезновение одного активного центра (атома водорода или хлора) и одновременно появляется новый активный центр, продолжающий цепь. Цепи обрываются, когда встречаются две активные частицы, например, $\text{Cl} + \text{Cl} \longrightarrow \text{Cl}_2$. Каждая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



Марка (Россия, 1996, 750 руб.), посвященная 100-летию со дня рождения Н.Н. Семёнова

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», т. е. 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 H) превращается в три (атом водорода и два гидроксильных радикала OH), 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: $\text{O} + \text{O}_2 = \text{O}_3$, которые и были вынесены из пламени холодным воздухом.



Безопасная лампа Дэви изображена на испанской марке (1996, 30 песет)

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 исчеза-

ют, 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°C) 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.

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 $\text{NC}\equiv\text{C}\text{—CN}$). А по некоторым сведениям, при горении в атмосфере озона температура может достигать 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 углеводородов; 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 $2\text{C}_8\text{H}_{18} + 25\text{O}_2 = 16\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$. Однако все 8 атомов углерода и 18 атомов водорода в молекуле октана никак не могут одновременно соединиться с 50 атомами кислорода! Для этого должно разорваться множество химических связей и образоваться множество 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 качественный 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 большая 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 моле-

кулами при разных температурах. Зная механизм отдельных стадий процесса, можно «собрать» и весь процесс, т. е. смоделировать пламя. Сложность такого моделирования заключается не только в изучении всего комплекса элементарных химических реакций, но и в необходимости учитывать процессы 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, $\text{C}_8\text{H}_{18} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_{13}$. Активные частицы с нечетным числом атомов углерода 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 сине-голубого 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 $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}$, $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2 + \text{H}$ и т. д. В результате образуются частицы са-

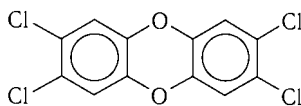
жи, состоящие почти исключительно из атомов углерода. Они имеют форму крошечных шариков диаметром до 0,1 мкм, которые содержат примерно миллион атомов углерода. Такие частицы при высокой температуре дают хорошо светящееся пламя желтого цвета. В верхней части пламени свечи эти частицы сгорают, поэтому свеча не дымит. Если же происходит дальнейшее слипание этих аэрозольных частиц, то образуются более крупные частицы сажи. В результате пламя (например, горящей 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 назвали 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, со-

проводящих 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 следующее. 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-тетрахлор-дибензодиоксида

УГОЛЬ И ГАЗОВОЕ ОСВЕЩЕНИЕ

Как образуется уголь

Уголь образовался из остатков древних растений в результате сложных химических превращений, которые продолжались в течение очень долгого времени. Сотни миллионов лет назад климат на Земле был влажный и жаркий. Ее поверхность была покрыта буйной растительностью. Когда растения отмирали, они часто оказывались в воде. Это происходило в заболоченных низинах, на побережье морей, многочисленных заливов, озер, рек. Со временем затопленная растительная масса подвергалась различным превращениям. Вначале отмершие растения под действием микроорганизмов и при ограниченном доступе воздуха превращались в торф. Со временем слой торфа становился все толще и толще. Образование торфа идет и в наши дни. Торф сохраняет структуру тех растительных волокон (чаще всего мхов), из которых он образовался.

В истории Земли были периоды (их называют эпохами углеобразования), когда земная кора совершала очень медленные колебательные движения. Большие участки, в которых накопилось много торфа, опустились вниз. Сверху они оказались засыпанными песком, глиной

и другими горными породами. Под их тяжестью в отсутствие воздуха торф уплотнялся и постепенно превращался в бурый уголь. Этот уголь имеет коричневый цвет, в нем также легко заметить структуру древесных пород, из которых он образовался. Под микроскопом в тонких средах углей были обнаружены фрагменты растений. Поэтому не удивительно также, что уголь, особенно бурый, содержит заметные количества сложных органических соединений, в состав которых входят, кроме углерода, азот, водород, сера и ряд других элементов.

В течение миллионов лет большие массы бурого угля продолжали опускаться в глубь земной коры. Под действием все усиливающегося давления и повышенной (до 350°C) температуры бурый уголь превращался в черный каменный уголь, а каменный в антрацит, который отличается металлическим блеском. Антрацит — самый древний уголь, в нем уже не видно каких-либо следов растений. При переходе молодых углей в старые содержание углерода в них повышается. Больше всего углерода в антраците — до 97%; меньше всего — в буром угле, примерно 65%. Поэтому антрацит — наиболее ценное топливо: при сгорании он дает почти вдвое больше тепла, чем бурый уголь.

Каменный уголь известен человеку с древнейших времен. В Древнем Китае уголь использовали для обогрева, для обжига фарфоровых изделий, для выпаривания соли из морской воды. В Древнем Риме углем отапливали дома и термы — общественные бани. Но массовая добыча угля началась только в XVII веке, в ходе промышленной революции в Англии, богатой залежами высококачественного угля. Этому способствовало подробное описание угленосных пластов в юго-западной части Англии английским геологом Джоном Стречи в 1725 г. Начиная со второй половины XVIII века, уголь в больших количествах стали использовать для выплавки чугуна. С начала XIX века, когда появились железные дороги, уголь стали сжигать в топках паровозов. В настоящее время ежегодная мировая добыча каменного и бурого угля исчисляется миллиардами тонн. По запасам угля Россия занимает одно из первых мест в мире, в нашей стране ежегодно добывается более 300 млн тонн угля.

В XVIII веке уголь начали использовать не только как топливо. Было обнаружено, что при сильном нагреве (пиролизе) угля до $800\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ без доступа воздуха получается твердый пористый продукт — кокс, который с тех пор применяют в огромных количествах для выплавки чугуна. В этом качестве кокс заменил когда-то древесный уголь, чем спас от вырубания огромные лесные массивы. Кокс горит без пламени, давая больше тепла, чем антрацит. При выплавке чугуна кокс одновременно служит и топливом, и восстановителем: при высокой температуре он отнимает от железной руды кислород, превращая ее в железо.

Газ из угля

Химики установили, что при пиролизе угля помимо кокса образуется множество разнообразных жидких и газообразных при обычных условиях веществ. В 1888 г. Д. И. Менделеев выдвинул идею подземной газификации угля, без его добычи и поднятия на поверхность. «Настанет, вероятно, со временем даже такая эпоха, — писал он, — что угля из земли вынимать не будут, а там, в земле его сумеют превращать в горючие газы, и их по трубам будут распределять на дальние расстояния». В свое время на территории бывшего СССР работало несколько промышленных предприятий, воплотивших идею Менделеева. Так, в Кузбассе с 1955 г. эксплуатировалась Южно-Абинская станция «Подземгаз», снабжавшая горючим газом котельные в городах Киселевске и Прокопьевске. Промышленные станции подземной газификации работают во многих странах. Сначала с поверхности земли бурят скважины до угольного пласта. Затем в нем создают управляемый очаг горения, в результате чего уголь непосредственно в недрах превращается в горючий газ, который по скважинам поступает на поверхность. Таким образом, отпадает необходимость тяжелого и опасного подземного труда шахтеров. В случае воздушного дутья основными горючими компонентами газа являются водород (12–16%), оксид углерода (10–14%) и метан (2–4%). При использовании парокислородного дутья доля водорода доходит до 50%, СО — до 35%, углеводородов — до 9%. Присутствие больших количеств угарного газа делает этот газ сильно ядовитым.

В XIX веке до воплощения этой идеи было далеко. Однако процесс пиролиза угля получил массовое распространение на газовых заводах, с использованием уже добытого угля. В них при нагревании без доступа воздуха тонны хорошего каменного угля получается до 700 кг кокса и свыше 200 кг (300 м³) газообразных продуктов пиролиза. Горячие газы охлаждают, а затем пропускают через воду, при этом получается примерно 30 кг каменноугольной смолы и 40 кг аммиачной воды. Оставшийся газ состоит в основном из горючих веществ — водорода (45%), метана (35%), и монооксида углерода (8%). Этот газ раньше называли светильным, потому что его использовали для освещения в газовых фонарях.

Впервые процесс пиролиза угля без доступа воздуха разработал французский инженер Филипп Лебон, который в 1799 г. взял патент на



Французская марка (1955, 5 франков) с изображением Лебона и горящего газа, полученного из угля. Надпись на марке гласит: «Газовое освещение»

газовую лампу. Но до практического воплощения своей идеи Лебон не дожил: он был убит неизвестным на темной неосвещенной улице Парижа в 1804 г.

Первые газовые фонари зажглись в 10-е годы XIX века в Лондоне. А молодой Пушкин мог наблюдать в Петербурге осенью 1819 г. первый в России уличный газовый фонарь. В Москве же газовое освещение появилось намного позже, в 50-х годах XIX века. В 1863 г. в Москве был построен небольшой газовый заводик для освещения Большого и Малого Императорских театров. Он находился во дворе Малого театра. Так что к фонарям на улицах крупных городов мира в течение целого столетия тянулись не провода или электрические кабели, а трубы с газом. Специальные работники должны были ежедневно зажигать и тушить газовые фонари. Не удивительно, что производство светильного газа было когда-то мощной отраслью промышленности. И только в 20-е гг. XX века электрическое освещение окончательно вытеснило газовое.



Перевозка газа во Франции, XIX век

Отметим, что первые фонари в Москве появились в 1730 г. по указу императрицы Анны Иоанновны. В нем говорилось: «... на Москве, в Кремле, Китае, в Белом и Земляном городах и в Немецкой слободе, по большим улицам для зимних ночей сделать из полицмейстерской канцелярии и поставить на столбах фонари стеклянные один от другого на 10 сажень <...> в которых вместо свеч зажигать масло конопляное с фитилем». И лишь в следующем веке масляные фонари сменились керосиновыми, а керосиновые — электрическими. Сегодня система наружного освещения Москвы является одной из крупнейших в мире.

Сам по себе горящий газ дает мало света. И здесь большую роль сыграл австрийский химик Карл Ауэр фон Вельсбах (1858–1929). Он

сделал много открытий. Так, он доказал, что «химический элемент ди-дим» на самом деле является смесью двух элементов, которых он назвал неодимом и празеодимом. В 1900 г. Ауэр предложил использовать в лампах накаливания вместо угольной нити нить из тугоплавкого металла осмия. Этот металл оказался слишком дорогим, но идея Ауэра нашла применение, когда осмий заменили вольфрамом. Зато другое изобретение Ауэра нашло очень широкое применение. Он заметил, что если тугоплавкие оксиды редкоземельных элементов нагреть в пламени горелки, то они начинают очень ярко светиться. И он начал интенсивно работать над усовершенствованием газовой горелки. Ауэр пропитывал ткань раствором разных солей редких земель, а затем нагревал ее до полного выгорания органического вещества. При этом соли металлов разлагались, а на их месте оставался хрупкий каркас их оксидов. Перепробовав множество солей, Ауэр в 1885 г. взял свой первый патент на способ изготовления калильных сеток из оксидов лантана и циркония с добавкой оксида иттрия. В дальнейшем он использовал также слабо радиоактивный элемент торий. Хлопчатобумажную ткань пропитывали раствором солей, сушили, резали на полоски и заплетали их в косички. Из них с помощью вплетенных тонких платиновых проволочек, которые служили каркасом, работницы изготавливали колпачки. В пламени ткань в колпачках быстро выгорала и оставалась сетка из оксидов, которая сохраняла форму исходного колпачка. Изделие было очень хрупким, и обращаться с ним нужно было очень осторожно. В горячем пламени светильного газа такие колпачки испускали ослепительно яркий белый свет.

Благодаря публичным демонстрациям новой горелки изобретение вызвало интерес во многих странах. В 1887 г. Ауэр основал недалеко от Вены фабрику, на которой готовили растворы для пропитки тканей. Самые лучшие сетки получались из оксида тория, содержащего немного оксида церия. Эти элементы получали переработкой монацитового песка, который добывали на Атлантическом побережье Бразилии. 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. Однако вскоре правительство Бразилии спохватилось, что ценное сырье буквально уплывает из рук, после чего Ауэру пришлось за песок платить, и немало.



Портрет Ауэра на австрийской марке (1936, 40 грошей)

В конце 1891 г. настоящую сенсацию вызвали газовые горелки, которыми Ауэр осветил оперный театр в Вене. На новые горелки начался ажиотажный спрос. Предприятия по производству сеток появились и в других странах — Германии, Англии, Франции, США. Только в 1892 г. было продано 90 тыс. ауэровских газонакалильных горелок. Ручную работу вскоре заменили станки, дающие до 50 тыс. сеток в день. И в течение



Австрийская монета (1958, 25 шиллингов), посвященная 100-летию со дня рождения Ауэра

многих лет эти 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.

Знаменитые ауэровские сетки продолжали выпускать в течение всей жизни изобретателя; к моменту его смерти в 1929 г. их было изготовлено около 5 млрд! Однако со временем все очевиднее становились преимущества электрического освещения. Если в начале 30-х гг. XX века улицы Лондона освещались примерно поровну газом и электричеством, то в послевоенное время электричество полностью вытеснило газ. Сейчас

газовое освещение практически повсеместно забыто, а ауэровские горелки можно увидеть лишь в музеях да в китайских деревнях, где для их накаливания служат специальные лампы с подачей керосина под давлением.

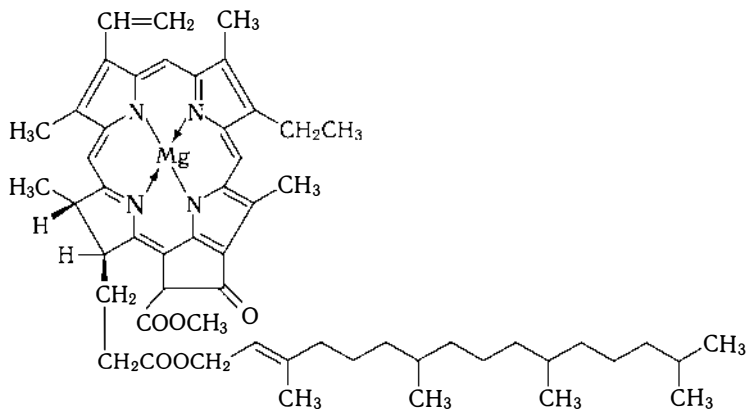
Тем не менее, процесс пиролиза угля не только не прекратился, а значительно расширился. Дело в том, что каменноугольная смола — богатейшее сырье для химической промышленности. Достаточно сказать, что в ее состав входят тысячи различных соединений. Важнейшие из них — бензол, толуол, нафталин, фенолы, пиридин и др. Еще в 1834 г. немецкий химик Фридрих Фердинанд Рунге в продуктах перегонки каменноугольной смолы открыл не известные ранее органические соединения — карболовую кислоту (фенол), пиррол, хинолин и анилин. Многие из них нашли широкое применение. Так, хинолин — основа для синтеза энтеросептола и других лекарственных препаратов, а также красителей. В настоящее время ежегодно в мире получают около 20 млн тонн каменноугольной смолы, продукты переработки которой используют для синтеза лекарств, взрывчатых и душистых веществ и многого другого. Вообще углехимия — большая современная отрасль науки и производства. Так, под давлением водорода при высоких температурах происходит превращение угля в ценные жидкие и газообразные продукты (это процесс называется гидрогенизацией угля). В ре-

зультате из угля можно получать бензин, дизельное топливо, смазочные масла, парафин, ряд других веществ, используемых в химической промышленности.

НЕФТЬ И НЕФТЕХИМИЯ

Как возникла нефть?

Нефть состоит в основном из смеси разных углеводородов. В свое время много копий было сломано в дискуссиях о происхождении нефти. Со временем в нефти были найдены порфирины; эти комплексные полициклические соединения были обнаружены также в асфальтах — продуктах дальнейшего превращения нефтей и в углях. Порфирины могли образоваться лишь в результате распада хлорофиллов и родственных им пигментов, содержащихся в растениях. Из нефти удалось также выделить все вещества, образующиеся в ходе распада хлорофиллов, в частности не только «головку» молекулы, но и ее зигзагообразный «хвост».



Структура хлорофилла

Кроме порфиринов, в нефти найдены углеводороды, возникшие в результате распада стероидов — веществ, крайне характерных для живых организмов; типичные представители этой группы соединений — холестерин и фитостерин.

В настоящее время принято считать, что источником нефти служили остатки органического вещества водорослей, бактерий, планктона и высших растений. Если это так, то значительная часть углеводородов нефти должна вести свое происхождение от жирных кислот, входивших в состав живых организмов. При порче жиров — их прогоркании

образуются жирные (насыщенные) кислоты общей формулы RCOOH , где R — органический радикал, от строения которого зависит, будет ли кислота жидкой (как, например, уксусная с $\text{R} = \text{CH}_3$) или твердой (как например, стеариновая с $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$). Сами по себе эти кислоты — устойчивые соединения, в обычных условиях они могут сохраняться очень долго. Например, в конце XIX века французский химик Шарль Фридель сообщил, что нашел стеариновую и пальмитиновую кислоты в египетских гробницах. В земной коре при контакте жирных кислот с природными катализаторами — алюмосиликатами происходит отщепление от них углекислого газа — декарбоксилирование с образованием углеводорода: $\text{RCOOH} \rightarrow \text{RH} + \text{CO}_2$. Эти процессы пытались воспроизвести в лаборатории. Например, бегеновую кислоту $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$ смешивали с глиной (глина — тоже алюмосиликат) и выдерживали в течение месяца в запаянной ампуле при температуре 200°C . В результате бегеновая кислота превратилась в основном в углеводород генэйкозан $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$, что свидетельствует об отщеплении молекул CO_2 от молекул бегеновой кислоты.

В живой природе встречаются, за редкими исключениями, жирные кислоты с четным числом атомов углерода, что связано с особенностями биосинтеза этих кислот из более простых фрагментов: каждый раз к растущей углеродной цепочке присоединяются по два атома углерода. Причем начальный фрагмент также содержит два атома углерода. А что показывают результаты анализов природных смесей углеводородов? Такие анализы, позволяющие количественно определять индивидуальные углеводороды в сложных смесях, химики стали проводить сравнительно недавно, когда появились точные хроматографические методы. И здесь выявились удивительные закономерности. Прежде всего, оказалось, что так называемый «коэффициент нечетности» $K_{\text{неч}}$, т. е. отношение суммы нечетных углеводородов к сумме четных в данном образце, очень сильно зависит от того, где именно найдены углеводороды. Например, для углеводородов, выделенных из торфа, который содержит большое количество не полностью разложившихся органических остатков, значение $K_{\text{неч}}$ может достигать 12, т. е. нечетных углеводородов в торфе действительно преобладающее количество — более 92%. Однако дальнейшая деструкция органических остатков приводит к появлению как четных, так и нечетных углеводородов примерно в равных количествах, поэтому величина $K_{\text{неч}}$ снижается. Так, в углеводородах молодых осадочных пород все еще преобладают нечетные — их там от 75 до 90% ($K_{\text{неч}} = 3\text{--}8$); в бурых углях нечетных углеводородов уже меньше — от 62 до 77% ($K_{\text{неч}} = 1,6\text{--}3,4$), а в каменных углях обычно наблюдается примерно равное соотношение нечетных и четных углеводородов ($K_{\text{неч}} \approx 1$).

А как обстоит дело с нефтью? В «молодых» нефтях все еще преобладают нечетные углеводороды; для них $K_{\text{неч}} = 3,8$, т. е. нечетных углеводородов 80%, что является одним из важных доводов в пользу биологического происхождения нефти. В более древних отложениях, возраст которых исчисляется многими миллионами лет, в результате различных химических превращений происходит «созревание» нефти, следствием которого является постепенное выравнивание количества нечетных и четных углеводородов. При этом $K_{\text{неч}}$ в разных типах нефти колеблется от 0,9 до 1,1, что соответствует содержанию нечетных углеводородов от 47,5 до 52,5%.

Из истории нефтедобычи

Добыча и переработка нефти — одно из важнейших направлений современной промышленности. Как и уголь, нефть известна человеку с древнейших времен. Ведь нефть не обязательно залегает на больших глубинах. В местах близкого залегания нефтеносных пластов она изредка может самопроизвольно выливаться на поверхность. В Древнем Китае нефть использовали в основном для освещения. Ее наливали в плоские сосуды с фитилем. В Древней Греции, а затем в Византии нефть в смеси с серой и селитрой использовали в военном деле в знаменитом «греческом огне». Применяли нефть и как лекарственное средство. На территории современной России нефть собирали в середине XVIII века на реке Ухте, притоке Печоры. А на территории Азербайджана — за тысячу лет до этого!

До середины XIX века единственным способом добычи нефти в больших масштабах было рытье колодцев. Обычно их глубина не превышала 25 м. В 1848 г. на Апшеронском полуострове, который вдаётся в Каспийское море в 100 км к востоку от Баку, была заложена первая скважина глубиной до 45 м. В 1859 г. американский инженер Эдуард Дрейк разработал технологию бурения скважин для добычи нефти в Пенсильвании. Аналогичные методы начали применяться и в России. Из нефти путем ее перегонки получали ряд ценных продуктов. В 1882 г. Д.И. Менделеев сконструировал и установил на Куковском нефтеперегонном заводе под Москвой первый куб для непрерывной перегонки нефти. В 1883 г. на заводе Нобеля в Баку вводится в действие первая кубовая батарея, состоявшая из ряда кубов непрерывного действия, работавших по принципу куба Менделеева.



Почтовая марка (США, 1959, 4 цента), посвященная 100-летию бурения нефтяных скважин

С тех пор добыча нефти начала расти быстрыми темпами. К концу XIX века все окрестности Баку уже были покрыты буровыми вышками. И если в 1865 г. в России было добыто около 1 млн пудов нефти, то в 1880 г. — уже 31 млн, а в 1895 г. — более 350 млн (5,6 млн тонн). Примерно так же росла добыча нефти в Северо-Американских Штатах, которые вместе с Россией были в те времена главным поставщиком нефтяных товаров во всем мире. Так, в 1870 г. мировая добыча нефти составила 700 тыс. тонн, в 1901 г. — уже 22,5 млн тонн, в 1913 г. — 52,3 млн тонн (в первые годы XXI века она достигла, как полагают, своего максимума — около 5 млрд тонн в год; при этом в России только за 2010 год добыто более полумиллиарда тонн!).

Первые шаги нефтепереработки

В XIX веке, до массового распространения двигателей внутреннего сгорания, наиболее важными продуктами переработки нефти были осветительный керосин для ламп и смазочные масла. Первые керосин хорошего качества был получен из нефти фармацевтом Львовской аптеки Игнацием Лукасевичем и лаборантом Яном Зегом в 1852 г. Лукасевич получил магистерскую степень по фармацевтике в Венском



Польская монета (1983, 50 злотых) с изображением Лукасевича

университете и вернулся в Польское королевство, входившее тогда в состав Российской империи. Тогда же была разработана удачная конструкция керосиновой лампы. В ней горели нефтяные фракции, кипящие при температуре от 200 до 250 °С. В отличие от бензина, холодный керосин нельзя поджечь спичкой. Чтобы керосин горел, его надо либо предварительно нагреть, либо смочить им тряпку или какое-либо пористое вещество. Это свойство и было использовано в керосиновой лампе. В ней керосин смачивает матерчатый фитиль, который и поджигают. Бывшие в широком употреблении масляные осветительные лампы начали переделывать под новое более дешевое горючее — керосин. Керосиновой лампой была освещена операционная в больнице на окраине Львова. И ночью 31 июля 1853 г. в этой больнице хирург Загорский сделал первую в мире срочную операцию по удалению аппендикса при освещении керосиновой лампой.

Во второй половине XIX века керосиновое освещение покорило весь мир, большие города и маленькие поселки. С керосиновой лампой ездили в поездах и спускались в шахты, ею освещали улицы и дома. Керосин широко использовали для нагрева пищевых продуктов. Пожилые



Польские марки (1962) с изображением Лукасевича и первых керосиновых ламп

люди еще помнят, как всего полвека назад на кухнях готовили еду на «керосинках», а в каждом населенном пункте, в том числе и в Москве, были керосиновые лавки. Керосина требовалось все больше и больше. Для его получения нужна была нефть. Во многих странах, где находили нефть, быстрыми темпами развивалась нефтяная промышленность, строились нефтяные вышки и заводы по переработке нефти. Добыча нефти росла из года в год. Были, конечно, у керосинового освещения и недостатки. Главный из них — пожароопасность. Рассказывали, будто большой пожар в Чикаго в конце XIX века начался из-за того, что корова разбила в сарае керосиновый фонарь... Помимо прочего, керосин имеет навязчивый запах, что остроумно обыграно Джеромом К. Джеромом в книге «Трое в одной лодке»:

«Я не знаю, что еще обладает такой способностью просачиваться, как керосин. Мы держали его на носу лодки, и оттуда он просочился до самого руля, пропитав по пути всю лодку и ее содержимое, и расплылся по реке, и въелся в пейзаж, и отравил воздух. Дул то западно-керосиновый ветер, то восточно-керосиновый ветер, то северо-керосиновый ветер, то юго-керосиновый ветер; но приходил ли он с ледяных просторов Арктики или зарождался в знойных песках пустынь, он был одинаково насыщен благоуханием керосина. И керосин просачивался до самого неба и губил солнечные закаты; а лунный свет положительно провонял керосином».

Кубовая батарея конструкции Менделеева, которая среди других продуктов давала керосин, получила широкое распространение не только в России, но и во всем мире. К 1900 г. кубы непрерывного действия заняли господствующее положение в нефтепереработке, вытеснив кубы периодического действия. При нагревании нефти вначале отгоняются легкие бензиновые фракции, затем постепенно все более тяжелые: лигроин, керосин, газойль, мазут. Последний тоже начали использовать в качестве топлива: его распыляли сжатым воздухом и вводили в таком виде в топку. В 1879 г. под Ярославлем при участии Д. И. Менделеева был построен завод, где из нефти вырабатывали уже несколько продуктов, в числе которых был керосин и смазочные масла (их получали из мазута). Смазочное масло было еще более ценным продуктом, чем керосин, его использовали для смазки множества различных машин и механизмов. Менделеев предвидел также огромный потенциал нефти для развития химической промышленности, ему принадлежит знаменитое выражение: «Нефть — не топливо, топить можно и ассигнациями».

Расширение добычи и переработки нефти привело поначалу к очень неприятной проблеме — куда девать легкие фракции, попросту говоря, бензин. Использовать его для освещения вместо керосина нельзя: бензин намного более летуч и очень легко воспламеняется. Применение бензина для «химической» чистки тканей по своим масштабам было ничтожным. Поэтому бензин долгое время считался вредным и опасным отходом нефтепереработки! А производство его поневоле увеличивалось, поскольку керосина требовалось все больше, и добыча нефти росла из года в год. Избавлялись от бензина, кто как мог, поскольку в XIX веке еще не было строгих законов об охране окружающей среды. Некоторые промышленники пытались сливать бензин в реки или в море, но это было чревато пожаром: в отличие от нефти, летучий бензин мог легко загореться и на поверхности воды. Выкапывать для его слива глубокие траншеи и ямы было дорого. Оставалось одно — сжигать.



Почтовая марка (Азербайджан, 1921) с изображением нефтяного фонтана начала XX века

Поэтому вблизи нефтеперерабатывающих заводов днем и ночью полыхали бензиновые пожары, уничтожающие в громадных количествах ценнейший с современной точки зрения продукт. Так, в одном только Грозном в 1902 г. было сожжено около 70 тыс. тонн бензина!

Нефть и бензин

В XX веке для бензина нашелся достойный потребитель — автомобиль, и к 1910 г. бензин стал наиболее важным продуктом переработки нефти. С тех пор несколько поколений химиков трудятся над тем, чтобы как можно больше «выжать» из нефти именно легких бензиновых фракций. А керосин, как ни странно, занял место бензина и стал ненужным отходом: спрос на него уменьшался по мере развития электрического освещения. А вот бензина, который еще недавно был отбросом, стало катастрофически не хватать, и цена на него начала быстро подниматься — в США с 10 центов за галлон (3,8 л) в 1910 г. до 30 центов в 1913 г. Разразился «бензиновый кризис», который был преодолен, когда американский химик Уильям Бёртон получил в 1913 г. патент на разработанный им промышленный метод крекинга нефти.

Слово «крекинг» происходит от англ. глагола *сгасс* — расщеплять, раскалывать. В этом процессе большие молекулы углеводородов нефти при высокой температуре без доступа воздуха расщепляются на молекулы меньшего размера, из которых и состоит бензин. Сначала Бёртон подвергал крекингу пары нефти при атмосферном давлении, но при этом получалось мало бензина, и он был плохого качества. Дело несколько поправилось, когда крекинг нефтяных паров стали вести в присутствии катализаторов. Но разработать приемлемый для промышленности процесс все равно не удалось. Пришлось изменить тактику и заняться крекингом жидкой нефти. Для этого потребовалось нагревать нефть до высоких температур (350–450 °C) под давлением около 5 атмосфер, что было в те времена опасно: в швах, соединенных заклепками, нередко обнаруживались течи. Рабочие поначалу откровенно боялись испытаний и при малейшем намеке на неисправность убегали подальше от опасного места. Пришлось потратить значительные усилия на усовершенствование конструкции. Наконец, в 1913 г. удалось получить бензин не только с хорошим выходом, но и с приемлемой ценой. В 1914 г. Бёртон получил второй патент на усовершенствование процесса крекинга. Из некоторых сортов нефти стало возможным получать до 60% бензина — вдвое больше, чем это кому-либо удавалось раньше. К 1922 г. 1600 установок установки Бёртона ежедневно давали 2 млн галлонов бензина.

В том же 1922 г. Верховный суд США разбирал тяжбу между двумя американскими компаниями. Они оспаривали друг у друга приоритет, касающийся разработки установки для перегонки нефти под давлением при высоких температурах. Однако суд отказал обеим компаниям: американские юристы выяснили, что еще в 1891 г. на этот процесс получили патент русские инженеры В. Г. Шухов и С. П. Гаврилов. Они создали



Монета Румынии (3 леи, 1963), посвященная добыче и переработке нефти

Кстати, Шухов предложил также для подъема нефти использовать сжатый воздух. Это метод получил название эрлифта (от *англ.* airlift).

Сейчас о патенте Шухова знают лишь специалисты. А широкую известность Владимиру Григорьевичу Шухову, почетному члену Академии наук СССР, герою труда принесли другие его работы. В 1896 г. он получил патент (как тогда у нас говорили — привилегию) на конструкцию башни в виде гиперболоида, которая сочетала прочность с легкостью и простотой сооружения. В стране было построено много таких башен для разных целей, например, водонапорных. Самая известное из таких сооружений — башня в Москве на улице Шаболовке высотой 148,3 м; она была сооружена в 1921 г. и использовалась для трансляции радиопередач. А с 1938 г. эта башня стала телевизионной. До 1973 г. миллионы жителей нашей страны смотрели телепередачи «с Шаболовки». Были у инженера Шухова и другие известные проекты, среди которых — стеклянная крыша Государственного универсального магазина в Москве (ГУМа).

По мере развития автомобиле- и авиастроения все важнее становилась проблема повышения качества бензина, его октанового числа. Чем оно выше, тем мощнее двигатель. Что же такое октановое число?

первую в мире установку по крекингу жидкой нефти (модель этой установки, сделанная по подлинному чертежу патента, полученного Шуховым, находится в Политехническом музее в Москве). Эта разработка российских инженеров опередила другие страны, в том числе США, на два десятилетия. Однако в то время еще не было спроса на продукты, которые могли быть получены с помощью нового способа переработки нефти, и идея Шухова не получила развития. Не удивительно также, что именно в США — лидере быстро развивающегося автомобилестроения получение бензина новым способом было поставлено на поток. В СССР первая промышленная установка крекинга нефти была запущена в 1929 г. в Баку.



Портрет Шухова и его башня на марках СССР (1963, 4 коп. и 1979, 32 коп.), посвященных 110-летию со дня рождения изобретателя и 50-летию первой передачи Московского радио для заграницы (на немецком языке)

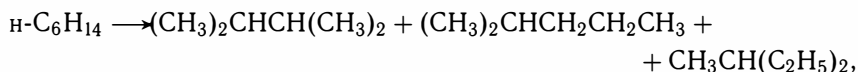
Чтобы бензин сгорал в цилиндрах автомобиля «правильно», он должен обладать рядом свойств. И октановое число — одно из важнейших. Именно оно написано на всех бензозаправках, от него зависит качество и цена бензина. В бензиновом двигателе сначала поршень сжимает смесь паров бензина с воздухом, а потом с помощью искры сжатая смесь поджигается, толкая с огромной силой поршень назад. Чем сильнее сжать смесь, тем мощнее будет двигатель. Но тут проявляется одно неприятное свойство. Бензин — это смесь углеводородов. И оказалось, что некоторые из них (в основном это предельные углеводороды с линейной цепочкой из атомов углерода) вместо сгорания с положенной им скоростью (15–60 м/с) начинают взрываться — детонировать. Ударная волна детонации (ее скорость 2000–2500 м/с) многократно отражается от стенок цилиндра, создавая неприятный стук, резко снижая мощность двигателя и ускоряя его износ. Для повышения детонационной стойкости есть два пути. Первый — повысить в составе бензина долю разветвленных и ароматических углеводородов, которые менее склонны к детонации. Второй путь — ввести в топливо небольшие количества специальных добавок. Обычно используют оба пути.

Чтобы определить антидетонационные свойства полученной смеси, в 30-х гг. XX века была предложена специальная шкала, в соответствии с которой стойкость данного бензина к детонации сравнивают со стандартными смесями. В качестве стандартов были выбраны два вещества: гептан нормального строения $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ и один из изомеров октана — 2,2,4-триметилпентан $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (его обычно называют изооктаном). Смесь паров гептана с воздухом при сильном сжатии легко детонирует, поэтому качество гептана как топлива считается нулевым. Изооктан, будучи разветвленным углеводородом, весьма устойчив к детонации, и его качество принимают равным 100. Октановое число определяют так. Готовят смесь из нормального гептана и изооктана, которая по своим характеристикам эквивалентна испытываемому бензину. Процентное содержание изооктана в этой смеси и будет октановым числом бензина. Существуют горючие жидкости с более высокими антидетонационными характеристиками, чем изооктан. Добавки таких жидкостей позволяют получить бензин с октановым числом более 100. Для оценки октанового числа выше 100 создана условная шкала, в которой используют изооктан с добавлением различных количеств тетраэтилсвинца $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Известно, что это вещество уже в очень малых концентрациях значительно повышает октановое число бензина. Зная, сколько тетраэтилсвинца надо добавить в бензин, чтобы повысить его октановое число на одну единицу, несложно приготовить из изооктана стандартные смеси с октановым числом 101, 102 и т. д.

Роль строения углеводорода наглядно видна из таблицы, в которой приведены октановые числа некоторых чистых химических соединений:

<i>n</i> -Бутан	91,0
Изобутан	99,0
<i>n</i> -Пентан	61,7
2-Метилбутан	90,3
2,2,3-Триметилбутан	101,0
1-Пентен	77,1
2-Метил-1-бутен	81,9
2-Метил-2-бутен	84,7
Бензол	111,6

Видно, что повышению октанового числа способствуют разветвление цепи, введение двойной связи и появление ароматического кольца. Например, если в результате изомеризации нормального гексана (процесс идет в присутствии катализатора) получить смесь разветвленных изомеров этого углеводорода:



то октановое число смеси повысится сразу на 20 единиц.

Бензин, получаемый из нефти путем простой перегонки (такой бензин называется прямогонным), имеет низкое октановое число — в пределах 41–56, в зависимости от качества исходной нефти. Поэтому сейчас такой бензин не применяют. Для повышения октанового числа используют термический и каталитический крекинг, а также риформинг. Термический крекинг производят нагреванием нефти до 450–550 °С

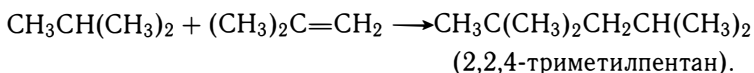
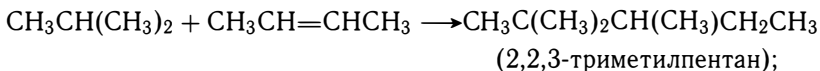


Марка СССР (1961, 4 коп.), посвященная столетию со дня рождения Н. Д. Зелинского

под давлением в несколько атмосфер. При этом молекулы тяжелых углеводородов, которых много в сырой нефти, расщепляются до более коротких, среди которых много непредельных. У бензина термического крекинга октановое число повышается до 65–70. В ходе каталитического крекинга процесс ведут в присутствии алюмосиликатного катализатора. У бензина каталитического крекинга октановое число повышается до 75–81. Риформинг (от *англ.* *reform* — преобразовывать, улучшать) проводят в присутствии катализаторов, способствующих ароматизации насыщенных углеводородов и повышающих долю ароматических углево-

дорогов в бензине. Раньше в качестве катализаторов применяли оксиды молибдена и алюминия, сейчас используют катализаторы, содержащие платину (поэтому такой процесс называют платформингом). У бензина, получаемого путем риформинга, октановое число еще выше и равно 77–86. В основе современных процессов каталитического риформинга нефтяных фракций лежат исследования выдающегося химика-органика Николая Дмитриевича Зелинского.

Для дальнейшего повышения октанового числа в бензин вводят также так называемые высокооктановые компоненты. К ним относятся ароматические углеводороды с короткой разветвленной боковой цепью, например, изопропилбензол (кумол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Другая добавка — так называемый алкилат (алкилбензин), смесь насыщенных углеводородов изостроения, получаемая алкилированием изобутана непредельными углеводородами — алкенами, в основном бутенами. В результате образуется смесь изооктанов, например:



Алкилат имеет октановое число не менее 90–91,5. Очень эффективно введение в бензин добавки метил-*трет*-бутилового эфира $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ — нетоксичной жидкости с октановым числом 117; в бензин можно добавлять до 11% этого вещества без снижения его эксплуатационных характеристик. Таким образом, современный автомобильный бензин — это сложная смесь углеводородов, полученных в различных процессах переработки нефти, и специальных добавок.

Чтобы повысить октановое число бензина, широко используют и второй метод: добавляют в него специальные вещества — антидетонаторы. Самым первым из них был сравнительно недорогой и очень эффективный тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ — бесцветная очень токсичная жидкость. Чтобы образовавшиеся при сгорании тетраэтилсвинца оксиды свинца не отлагались на внутренних деталях двигателя, в бензин одновременно вводят в количестве 0,3–0,4% специальный «выноситель» свинца, обычно это этилбромид $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и дибромпропан $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$. В присутствии этих веществ свинец выносится вместе с выхлопными газами в виде бромида PbBr_2 . Смесь тетраэтилсвинца с этилбромидом называется этиловой жидкостью, а бензин с такой добавкой называется этилированным (чтобы отличить этилированный бензин от обычного, его окрашивают). Добавка всего 0,1% тетраэтилсвинца может повысить октановое число бензина на 10 единиц. В авиационные бензины добав-

ляют до 0,3% тетраэтилсвинца. Однако это соединение высокотоксично: предельно допустимая концентрация его паров в воздухе равна всего 0,005 мг/м³ — намного меньше, чем у хлора! Кроме того, ядовитые соединения свинца сильно загрязняют придорожные участки земли. Все это привело во многих странах к полному запрещению этилированного бензина в качестве автомобильного топлива или к значительному ограничению его применения.

Были разработаны и другие, менее токсичные антидетонаторы, например, трикарбонил(η -циклопентадиенил)марганец $Mn(CO)_3(C_5H_5)$, димер карбонил(η -циклопентадиенил)никеля $[Ni(CO)(C_5H_5)]_2$, ферроцен $Fe(C_5H_5)_2$. К сожалению, эти антидетонаторы слишком дороги, а кроме того образуют твердый нагар на стенках цилиндров в значительно больших количествах, чем тетраэтилсвинец. Так что работа в этой области продолжается.

О том, какую роль играет увеличение октанового числа, можно проиллюстрировать на примере авиационного бензина во время Второй мировой войны. Эту войну часто называют «войной моторов». Моторы — это танки, самоходные пушки, автомобили, самолеты. Для моторов необходимо топливо, и определенную роль в поражении Германии и ее союзников сыграла нехватка топлива. Менее известный, но не менее важный фактор — наличие у стран антигитлеровской коалиции лучшего по качеству бензина. У немцев и японцев октановое число авиационных бензинов не превышало 87–90, тогда как у их противников оно было не менее 100. Хотя разница может показаться небольшой, летчики оценили ее в полной мере: она позволила заметно увеличить мощность авиационного двигателя при взлете и наборе высоты, снизить расход топлива, увеличить дальность и высоту полета, полезную нагрузку и максимальную скорость. Во время воздушного боя это могло стать решающим фактором. Как отметил британский министр Дэвид Ллойд Джордж, его страна не смогла бы выиграть в 1940 г. воздушную «битву за Британию», если бы у английских летчиков не было авиационного бензина марки «100».

Массовое производство «бензина-100» началось в США в конце 30-х гг. XX века, когда промышленность перешла на каталитический процесс переработки нефти, разработанный французским инженером Эженом Гудри. Он достиг значительных успехов в разработке крекинга нефти при высокой температуре с использованием дешевых алюмосиликатных катализаторов на основе природных глин. С их помощью можно было получать бензин даже из тяжелых труднорасщепляемых нефтяных фракций. В 1930 г. Гудри переехал в США, где из Эжена стал Юджином. Там он продолжил свои исследования. В 1936 г. начала работать полупромышленная установка Гудри производительностью 2000 барре-

лей в сутки (американский баррель для сырой нефти и нефтепродуктов равен 139 л). Успешная работа установки позволила уже через 10 месяцев ввести в действие полномасштабный завод мощностью 15000 баррелей в сутки. Другие нефтяные компании также начали внедрять на своих предприятиях установки Гудри, и в 1939 г., в канун мировой войны, их суммарная производительность достигла 220000 баррелей в сутки. В 1940 г. Гудри удалось существенно улучшить работу реакторов, заменив природные глины на более производительный синтетический алюмосиликатный катализатор. В результате «бензин Гудри» имел октановое число 82, тогда как ранее не удавалось получить более 72. Поэтому именно бензин, получаемый на установках Гудри, стал основой для получения в широких масштабах нового высококачественного бензина с неслыханным для того времени октановым числом, достигавшим 100 и более.

Армейские чины США еще в 1934 г. заинтересовались высокооктановым бензином. Испытания показали, что он дает значительные преимущества и является стратегическим продуктом. Но этот бензин был в то время весьма дефицитным. Его получали, добавляя тетраэтилсвинец, изооктан, изопентан и другие компоненты к лучшим сортам авиационного бензина. Процесс Гудри позволил вдвое снизить количество дорогих добавок, необходимых для получения «бензина-100». В 1941–1942 гг. установки, работающие на основе процесса Гудри, давали 90% всего авиационного бензина стран антигитлеровской коалиции. К 1944 г. производительность установок была доведена до максимума — 373000 баррелей в сутки. За свои заслуги Гудри получил американское гражданство.

После войны и до конца своей жизни (он умер в 1962 г.) Гудри был активным борцом за охрану окружающей среды. Именно он предложил использовать дожигание топлива в двигателях внутреннего сгорания, чтобы снизить выброс в атмосферу несгоревших углеводородов. Гудри разработал также метод каталитического производства бутадиена для получения синтетического каучука, сделал ряд других изобретений.

Нефть в современном мире

Нефть остается основой современной энергетики. Люди старшего поколения помнят, как несколько десятилетий назад говорили, что запасов нефти хватит только до конца XX века, но опасаться нечего, так как к тому времени человек покорит термоядерные процессы, и мы будем обеспечены безграничным запасом энергии. Как известно, оба прогноза не сбылись. Что касается нефти, то время полного иссякания ее запасов просто отодвинулось: ведь добыча нефти идет неизмеримо быстрее, чем ее естественное возобновление (как показали

ученые из Института нефтехимического синтеза РАН и Кемеровского института угля и углехимии СО РАН, медленное образование нефти происходит и в наши дни).

Современные запасы нефти оцениваются в несколько сотен миллиардов тонн, при этом основные месторождения находятся на Ближнем Востоке. Однако нефть нефти рознь. «Сливки», если можно так выразиться, т. е. самая высококачественная нефть, зачастую уже выработана. Наметилась четкая тенденция к ухудшению качества добываемой нефти. Увеличивается доля тяжелых фракций, в том числе мазута, количество которого может достигать 50% от массы исходной нефти. Существуют и особо тяжелые сорта, вязкость которых в тысячи раз превышает вязкость обычной нефти; примером может служить Яренгское месторождение в Республике Коми. Масштабы ежегодно перерабатываемых во всем мире нефтей таковы, что даже незначительное улучшение технологических процессов и повышение выхода целевых продуктов дает огромный экономический эффект.



Марки СССР (1968), посвященные разведке нефтяных месторождений

Особо актуальной является проблема рациональной переработки тяжелого углеводородного сырья. Оно включает высоковязкие нефти и природные битумы — твердые или смолоподобные продукты, мировые запасы которых превышают запасы легких нефтей. Значительные количества битумов образуются и в ходе традиционной переработки нефти. Чтобы превратить битум в более ценные продукты, необходимо расщепить большие углеводородные молекулы на более короткие фрагменты, а также изменить его качественный состав, превратив углеводороды одних классов в другие. Обычно это осуществляется с помощью специально разработанных катализаторов — соединений, которые избирательно и с высокой скоростью направляют реакцию по нужному пути. Известны и некаталитические процессы переработки тяжелого углеводородного сырья, например, Flexicoking, разработанный американской компанией Esso Research. В этом процессе из гудрона, мазута, битумов получают бензин, моторные и котельные топлива, кокс.

Помимо углеводов, нефть содержит значительные количества соединений азота, кислорода, серы, металлов (в основном ванадия и никеля). Эти компоненты, если их заранее не удалить, создают множество проблем. В ходе переработки нефтяного сырья они приводят к отравлению катализаторов, регенерация или замена которых приводит к значительным дополнительным затратам. Соединения серы в составе топлива при сжигании превращаются в сернистый газ, который отравляет воздух, вызывает кислотные дожди. Контакт с горячими стенками котла, которые могут служить катализатором, сернистый газ при высокой температуре частично превращается в серный ангидрид — исключительно агрессивное соединение, приводящее к быстрой коррозии металла.

Работами отечественных ученых была детально исследована структура тяжелых нефтей, что явилось первым шагом на пути к новым принципам их переработки. Следующим шагом явилась разработка принципиально новых процессов переработки тяжелого углеводородного сырья. Эти процессы включают и такие нетрадиционные методы как озонлиз и радиоллиз. Обработка озоном нефтяных фракций приводит к множеству различных химических процессов. Наиболее перспективно избирательное присоединение озона к атомам серы, азота, к тяжелым ароматическим молекулам. Озон атакует и металлоорганические соединения, разрушая их и облегчая последующую деметаллизацию.

Особый интерес представляют реакции озона с сернистыми соединениями. В соответствии с требованиями спецификаций стран Западной Европы и России на экологически чистое дизельное топливо, содержание серы в нем жестко лимитировано и не должно превышать сотых долей процента. В исследованиях отечественных нефтехимиков, проведенных еще в довоенные годы, была доказана принципиальная возможность обессеривания легких нефтяных фракций с помощью озона. В последнее время в Институте химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук исследовали реакции озона с нефтяными и природными битумами. Оказалось, что продукты озонирования могут служить эффективными деэмульгаторами, т. е. веществами, которые способствуют разрушению стойких эмульсий — взвесей мелких капелек жидких частиц одного вещества в жидкой среде другого (примером эмульсии является молоко — взвесь жира в воде.) Полученные деэмульгаторы позволили разработать оригинальную технологию разрушения стойких водонефтяных эмульсий — процесс, осуществляющийся при подготовке нефти на месте ее добычи.

Другой путь — обработка нефти частицами высокой энергии. В отличие от нагревания, такое воздействие имеет избирательный характер и идет в мягких условиях — при невысокой температуре, атмосферном



давлении и сопровождается заметным увеличением наиболее ценных светлых фракций нефти. Таким образом, имеется реальная возможность резкого повышения эффективности классических процессов переработки тяжелых фракций нефти и качества получаемых продуктов. Соответствующие исследования были проведены сотрудниками химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова и Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.

Другое важное исследование, выполненное во Всероссийском научно-исследовательском институте по переработке нефти, посвящено разработке многофункциональных катализаторов для получения низкозастиывающих нефтепродуктов. Актуальность этой проблемы связана с климатическими особенностями нашей страны. Например, смазочное масло, которое прекрасно работает в южных регионах России, может оказаться абсолютно непригодным для северных, где нередки зимние холода, при которых замерзает ртуть в термометрах ($-38,9^{\circ}\text{C}$). А автомобильное дизельное топливо, содержащее в растворенном виде твердые парафины, даже не в очень сильные морозы превратится в «кашу», которая не позволит завести двигатель.

Для производства низкозамерзающих масел и топлив необходимо провести ряд операций, включающие гидрирование — присоединение водорода к ненасыщенным органическим соединениям, гидрообессеривание — перевод серосодержащих органических соединений в легко удаляемый газообразный сероводород, депарафинизацию — удаление высокомолекулярных твердых углеводородов или превращение их в низкомолекулярные жидкие. Для такой переработки в нашей стране были разработаны катализаторы, позволяющие получить целевые нефтепродукты требуемого качества в одну стадию. Основа этих катализаторов — высококремнеземные цеолиты. Цеолиты — это кристаллические силикаты с каркасной структурой, которые при нагревании выделяют пары воды и вспучиваются; отсюда — их название (в переводе с греческого цеолиты — «кипящие камни»). При высокой температуре в присутствии водорода ионы металла выходят из кристаллической решетки цеолита и образуют на его поверхности слой мелкодисперсного металла, который служит катализатором. В присутствии сернистых соединений металл переходит в сульфид, который также обладает каталитической активностью: он способен дробить большие углеводородные молекулы на фрагменты с одновременным гидрированием образующихся продуктов. В случае железо- и никельсодержащих катализаторов удалось получить продукт, замерзающий ниже минус 60°C ! Это замечательный результат, поскольку более низкие температуры у нас бывают (да и то изредка) лишь в Верхоянске и Оймяконе (например, в феврале

1933 г. в Оймяконе температура воздуха понизилась до $-67,7^{\circ}\text{C}$, а на поверхности снега было $-69,6^{\circ}\text{C}$).

Попытки повысить выход целевого продукта (максимально — до 84%) привели к повышению температуры его застывания до -48°C . Это — обычное явление, и не только в химии: выигрывая в одном, мы обычно проигрываем в другом. Однако для большинства регионов и эта температура более чем приемлема. Например, в Москве минимальная температура (минус $42,3^{\circ}\text{C}$) была зафиксирована лишь в январе 1940 г.

Нефть и асфальт

В тех местах, где нефть самопроизвольно изливается на поверхность, после испарения из нее легких фракций и окисления тяжелых остатков в течение многих тысячелетий образуется легкоплавкая черная масса, содержащая в основном углерод (80–85%) и водород (10–12%). Это — природный асфальт; слово это греческого происхождения: *asphaltos* — горная смола. Известны месторождения природного асфальта — асфальтовые озера. Таково известное месторождение Ла-Бреа в Калифорнии (США). Недавно группа ученых из разных стран обследовала озеро Пич-Лейк на юго-западе острова Тринидад в Карибском море, глубина которого достигает 75 метров. Это не обычное озеро — вместо воды в нем находится горячий и потому полужидкий асфальт, из которого периодически поднимаются и лопаются пузыри газов. Самое необычное — в этом вареве были обнаружены микроорганизмы нескольких видов. Интересно, что множество «углеводородных озер» космонавты нашли бы на спутнике Сатурна Титане. Только температура там очень низкая, поэтому вместо воды в этих «озерах» плещется жидкий метан.

Наши дороги и тротуары покрыты искусственным асфальтом — смесью нефтяных битумов с тонкоизмельченными минеральными наполнителями, в основном с известняком. В смеси с песком, гравием, щебнем искусственный асфальт широко используется в дорожном строительстве. Если взять светлые битумы и ввести в смесь пигменты, получится цветной асфальт. А для разметки обычно используют белый пигмент — диоксид титана TiO_2 .

ЯДЕРНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Потребление энергии человеком растет быстрыми темпами. Поэтому известные в настоящее время запасы ископаемого топлива окажутся исчерпанными уже в обозримом будущем. Правда, угля может хватить на несколько веков, а вот нефти и газа — всего на

несколько десятилетий. Поэтом во многих странах, например, во Франции, уже давно сделали ставку на ядерную энергетику. Но для этого потребовались усилия многих ученых и инженеров, претворивших научные открытия в повседневную практику.

Первые открытия

Основа современной ядерной энергетики — уран. В греческой мифологии Ураном назывался бог неба, отец титанов и циклопов — одноглазых гигантов. По традиции называть планеты по именам мифологических богов имя Урана было присвоено седьмой планете солнечной системы, открытой в 1781 г. А когда в 1789 г. немецкий химик Мартин Генрих Клапрот открыл новый химический элемент, он, тоже по традиции, назвал его в честь планеты. В периодической системе Менделеева уран с номером 92 стал последним встречающимся в природе химическим элементом.

До открытия в конце XIX века радиоактивности уран не привлекал к себе особого внимания. Его главную руду — урановую смолку (оксиды урана) добывали в Богемии (латинизированное название Чехии), вблизи знаменитых шахт Иоахимсталя (ныне город в Чехии Яхимов), где веками добывали серебро. Отсюда, кстати, появились названия монет «талер» и «доллар», а в России, по первой части названия города, — «ефимок». Урановая руда ценилась только за возможность получения из нее красителей для фарфорово-фаянсового производства. Для этого руду сплавляли с содой при доступе воздуха. Плав обрабатывали сначала водой, уран при этом переходил в раствор в виде карбонатного



Мария и Пьер Кюри на марке Монако (1938, 65 + 25 сантимов)

комплекса, затем действовали на раствор разбавленной серной кислотой для получения сульфата UO_2SO_4 . Соединения урана использовали для производства дорогого богемского уранового стекла, а также для глазури по фарфору. Добавки урана придавали стеклу в проходящем свете красивый желтый или оранжевый цвет, а в отраженном стекло флуоресцировало зеленоватым цветом. Остаток руды (содержащий весь радий) после извлечения урана просто выбрасывали.

В 1903 г. Пьер Кюри обнаружил, что соли урана непрерывно и без видимого уменьшения массы со временем выделяют тепловую энергию. Эта энергия в расчете на единицу массы оказалась огромной. Так, всего один грамм урана теоретически выделил бы такое же количество энергии, как и 18 тонн(!) обычного взрывчатого вещества. Но уран, если его взять в небольших количествах, выделяет

энергию очень медленно. Намного быстрее ее выделяет радий, открытый Марией и Пьером Кюри в 1898 г. Как показали расчеты, имеющих в глубинах земного шара радиоактивных элементов достаточно, чтобы расплавить магму!

Большой вклад в понимание того, что же происходит с радиоактивными веществами, внес один из наиболее выдающихся английских физиков XX столетия Эрнест Резерфорд. В 1908 г. Резерфорду была присуждена Нобелевская премия по химии «за проведенные им исследования в области распада элементов в химии радиоактивных веществ». По поводу решения Нобелевского комитета присудить ему премию в области химии сам лауреат высказался так: «Мне приходилось иметь дело со всевозможными превращениями весьма различной длительности, но быстреее из всех, мне известных, — это мое собственное превращение из физика в химика: оно произошло в мгновение ока».

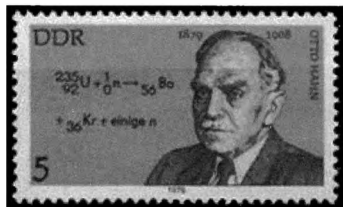
В 1919 г. Резерфорд впервые осуществил реакцию искусственного превращения одного элемента в другой. В 1932 г. в лаборатории Резерфорда были успешно осуществлены реакции расщепления легких элементов протонами. Однако о практическом использовании ядерной энергии тогда никто не думал. Сам Резерфорд высказался довольно определенно: «Расщепление атома — это всего лишь наиболее элегантный эксперимент и элегантность его в том и состоит, что он не имеет никакого практического применения!». Более того, когда незадолго до смерти (Резерфорд скончался в октябре 1937 г.) его спросили, когда ядерная энергия найдет практическое применение, Резерфорд коротко ответил: «Никогда!». Подумав, добавил: в крайнем случае, лет через 200–300. Это было всего за пять лет до запуска первого атомного реактора и за восемь лет — до взрыва первой атомной бомбы.

Всего через два года, в январе 1939 г., немецкие ученые Отто Хан и Фриц Штрассман обнаружили, что под действием нейтронов ядра урана расщепляются на два осколка примерно одинаковой массы. Это был первый шаг к практическому использованию ядерной энергии. Такое использование стало возможным благодаря двум обстоятельствам. Во-первых, при расщеплении ядер урана выделяется очень большая энергия. Во-вторых, в этом процессе выделяются нейтроны, которые могут расщеплять другие ядра урана. Получается разветвленная цепная реакция, которая, если ее не контролировать, может привести к взрыву.



Монета (ФРГ, 1979, 5 марок), посвященная 100-летию со дня рождения Отто Гана, с изображением цепной реакции деления урана

Открытие деления урана под действием нейтронов позволило эмигрировавшему в США итальянскому физiku Энрико Ферми построить в



Почтовая марка ГДР (1979, 5 пфеннигов) с портретом О. Гана и схемой деления урана

1942 г. первый в мире экспериментальный действующий ядерный реактор (его называли «атомным котлом»). Он был сооружен в обстановке строгой секретности под трибунами стадиона в Чикаго. Это было сложная техническая задача. Оксид уран (и немного металлического урана) размещались между блоками из очень чистого графита. Его назначение — замедлять нейтроны, потому что только медленные нейтроны эффективно захватываются ядрами урана, вызывая их деление. Ко всем компонентам сооружения предъявлялись неслыханные для того времени требования по химической чистоте, так как малейшие примеси поглощали нейтроны и цепная реакция не смогла бы начаться. Глубокая очистка графита требовала применения очень сложных технологий.

Для определения интенсивности нейтронного потока внутри блока поместили детектор — родиевую пластинку. Под действием нейтронов природный родий-103 превращается в радиоактивный родий-104 с периодом полураспада 42 с. Излучение ^{104}Rh , регистрируемое счетчиком Гейгера, позволяло оценить, много ли нейтронов выделяется в реакторе.



На итальянской марке (1967, 50 лир), посвященной 25-летию создания первого ядерного реактора, изображены Энрико Ферми и его реактор, а на второй марке (2001, 800 лир), посвященной 100-летию со дня рождения ученого, видна схема расположения графитовых блоков первого ядерного реактора

Графитовые блоки для реактора укладывали в соответствии с проделанными Ферми расчетами. В итоге получилась многотонная машина. Потому что при меньших размерах цепная реакция обрывалась. Нейтроны, проходя через графитовый блок, замедляются и, попадая в со-

седний блок с оксидом урана, вызывают реакцию деления. При этом выделяются новые нейтроны, которые тоже замедляются графитом. Чтобы реакция не вышла из-под контроля, в графитово-урановой кладке были отверстия, в которые входили регулирующие кадмиевые стержни. Кадмий очень эффективно захватывает нейтроны и не дает распространяться цепной реакции. Когда эти стержни начали медленно выдвигать, приборы зафиксировали резкий всплеск нейтронов. Это была первая в мире самоподдерживающаяся цепная реакция, осуществленная человеком. Она была осуществлена 2 декабря 1942 г. и продолжалась 28 мин. На очереди был Манхэттенский проект создания атомной бомбы. А через несколько лет аналогичный проект был осуществлен в СССР.

Откуда же берутся «первичные» нейтроны, запускающие цепную реакцию? Оказывается, изредка ядра урана могут делиться самопроизвольно. Это установили в 1940 г. Георгий Николаевич Флеров и Константин Антонович Петржак. И так же, как для взрыва гремучей смеси водорода и кислорода достаточно крохотной искорки, так же и для запуска цепной ядерной реакции достаточно небольшого исходного количества нейтронов, которые в результате процесса деления ядер «размножаются». При этом оба процесса — химическая реакция и деление ядер урана имеют много общего и описываются сходными математическими зависимостями. В случае реакции водорода с кислородом (и многих других цепных реакций)



Марка (Россия, 2004, 3 руб.) с портретом Ю. Б. Харитона и его «изделием» — первой атомной бомбой

роль нейтронов играют активные частицы — атомы водорода и кислорода, гидроксильные радикалы OH и др. Справедливо ради следует сказать, что впервые осуществили в 1939–1941 гг. расчет цепной реакции деления урана отечественные физики — будущие академики Юлий Борисович Харитон и Яков Борисович Зельдович. Они же были среди руководителей советского атомного проекта.



Изображение верхней части реактора на первой в мире атомной электростанции в Обнинске

Первый в Европе исследовательский уран-графитовый ядерный реактор Φ -1 был построен в 1946 г. под руководством Игоря Васильевича Курчатова. Реактор до сих пор работает в исследовательских целях на территории Института, носящего имя И. В. Курчатова.

ва. (Американцы свой первый реактор разобрали.) В 1954 г. в нашей стране, в городе Обнинске Калужской области, была введена в действие и первая в мире атомная электростанция (АЭС). Ее мощность была невелика — всего 5 мегаватт (МВт). Современные АЭС имеют в сотни раз большую мощность. В США в 1951 г. президентом Дуайтом Эйзенхауэром также была объявлена программа «Атом для мира».



На российских марках (2003, 2,5 руб.) — портреты выдающихся физиков И. В. Курчатова и А. П. Александрова и схемы разработанных ими ядерных реакторов

Одним из основателей отечественной ядерной энергетики был академик Анатолий Петрович Александров, заместитель директора, а после смерти Курчатова — директор Института атомной энергии имени И. В. Курчатова. В июне 1955 г. И. В. Курчатов и А. П. Александров возглавили разработку программы развития ядерной энергетики в СССР. Вскоре началось сооружение крупных атомных электростанций — Белоярской и Нововоронежской мощностью 400 МВт каждая. По инициативе Александрова и при его участии были разработаны и построены реакторы для атомных ледоколов «Ленин», «Арктика» и «Сибирь». Параллельно шло создание реакторов для атомных подводных лодок.

Атомные электростанции

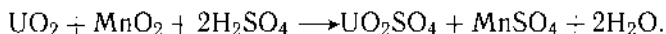
АЭС имеют ряд преимуществ перед другими видами электростанций. Прежде всего, для работы АЭС требуется очень мало топлива. Даже средняя электростанция потребляет в сутки 100–200 вагонов угля! Второе преимущество АЭС (при правильной их эксплуатации) заключается в их экологической чистоте по сравнению с тепловыми станциями. Даже живущие недалеко от АЭС практически не получают дополнительное облучение по сравнению с фоновым. Конечно, после черновыльскай катастрофы отношение к ядерной энергетике у широких слоев населения, мягко говоря, сдержанное. Есть даже такое понятие как радиофобия — страх перед радиацией. Однако мало кто знает, что авария на Чернобыльскай АЭС произошла потому, что в ходе проведения на станции некоего «эксперимента» персонал грубейшим

образом нарушил все требования техники безопасности и совершил множество фатальных ошибок. В том числе была отключена аварийная защита, отключены все контуры охлаждения, из зоны реактора были выведены почти все регулирующие стержни. Расследовавшая аварию комиссия сделала вывод, что «авария произошла в результате крайне низкого уровня культуры персонала».

Основная проблема с АЭС в другом. Переработка отработанного ядерного топлива — очень сложная инженерная и химическая проблема, так как оно имеет очень высокую радиоактивность. Вообще, для функционирования атомных электростанций на собственном топливе в стране необходимо создать множество предприятий. Это шахты по добыче урановой руды. Обоганительные фабрики по отделению урана от руды и его очистке. Заводы по изотопному обогащению урана. Заводы по переработке обогащенного урана в форму, используемую в реакторах (часто это керамика на основе диоксида урана UO_2). Заводы по изготовлению тепловыделяющих элементов (ТВЭЛОВ). Сами АЭС. Заводы по переработке отработанного ядерного горючего. Полигоны для захоронения отходов, не пригодных для дальнейшего использования. И на все этапах очень большая роль отводится работе химиков.

Все начинается с добычи урановой руды. Урана в земной коре немало: столько же, сколько брома и в десятки раз больше, чем серебра. Однако этот элемент очень рассеян, месторождения его собственных минералов редки. В основном они содержат минерал уранинит, который часто называют урановой смолкой или урановой смоляной рудой. Его состав близок к оксиду UO_2 . Обычно руда считается пригодной для добычи, если концентрация урана в ней превышает 0,1%, т. е. сотни раз больше среднего содержания урана в земной коре. Часто вместе с ураном из руды извлекают другие элементы — золото, титан, тантал, редкие земли.

Химики разработали много способов извлечения урана из руды. Например, после обогащения руду обрабатывают серной кислотой и диоксидом марганца, при этом четырехвалентный уран окисляется до шестивалентного и переходит в сульфат уранила:



Из полученного раствора UO_2SO_4 извлекают экстракцией специально подобранными органическими растворителями или с помощью ионообменных смол. После добавления щелочи и прокаливания получают оксид урана. Если нужно получить металлический уран, то из раствора осаждают нерастворимый в воде фторид UF_4 и используют металлотермическую реакцию $\text{UF}_4 + 2\text{Ca} \rightarrow 2\text{CaF}_2 + \text{U}$. Реакция эта сопровождается таким сильным разогревом, что уран плавится.

Полученный уран или его соединение требуют очень тщательной очистки от таких элементов, которые легко захватывают нейтроны и будут препятствовать цепной реакции деления. Таких элементов — бора, кадмия, лития, редких земель в очищенном уране должно остаться не больше миллионных долей процента! Для очистки уран переводят обработкой азотной кислотой в уранилнитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, который экстрагируют из раствора трибутилфосфатом. Значительное количество примесей при этом остается в растворе. Но и это не все. При осторожном прокаливании нитрат уранила переводят в триоксид UO_3 , а его водородом восстанавливают до UO_2 .

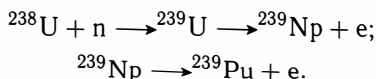
Уран-235 обладает лучшими характеристиками для деления нейтронами, но в природном элементе его очень мало (0,72%), поэтому производят разделение смеси изотопов, вернее, ее обогащение ураном-235. Для этого используют либо диффузию летучего UF_6 через пористую мембрану (легкий изотоп проникает в нее чуть легче, чем тяжелый уран-238), либо газовую смесь разделяют на центрифугах (тяжелый изотоп сильнее отбрасывается к стенке центрифуги). Поскольку массы $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ отличаются очень мало, для обогащения необходимы тысячи диффузионных ступеней и очень большие заводские площади. Обогащение производят, пока содержание ^{238}U не повысится до нужного уровня (для ядерной бомбы требуется значительно более полное обогащение, чем для АЭС). Обогащенный уран в виде диоксида UO_2 поступает на завод по изготовлению тепловыделяющих элементов (ТВЭлов). ТВЭлы представляют собой тонкие длинные трубки из циркония, внутри которых помещены спеченные таблетки или гранулы из UO_2 . Цирконий используют потому, что этот металл почти не захватывает нейтроны и потому не мешает протеканию ядерной реакции деления. Но для этого цирконий нужно очень тщательно очистить от его аналога — гафния, который как раз очень эффективно нейтроны захватывает. Поэтому реакторный цирконий должен иметь чистоту не менее 99,99%. А из гафния делают стержни, замедляющие, а в случае необходимости — полностью прекращающие ядерную реакцию деления.

При работе уранового реактора на АЭС выгорает лишь небольшая его доля. Поэтому отработавшие положенный срок ТВЭлы отправляют на переработку. Трудность операций усугубляется высокой радиоактивностью материалов. ТВЭлы растворяют в кислотах и методом экстракции извлекают уран — так же, как это делается при его извлечении из руды. А в растворе остаются осколки деления. В нашей стране все работы с ураном доведены до высокой степени совершенства. Недаром в рамках российско-американской программы ВОУ-НОУ (высокообогащенный уран — низкообогащенный уран) в России было переработано 400 тонн высокообогащенного урана, что эквивалентно 16 тыс. ядерных

боеголовок. Уран был разбавлен до уровня, пригодного к использованию в гражданской атомной энергетике, и поставлен в США. На этом уране работает около половины всех американских АЭС. Всего по соглашению должно быть переработано 500 тонн американского урана.

Следует отметить, что разделяют изотопы не только урана. Для научных целей нужны также стабильные изотопы многих химических элементов — водорода, бора, углерода, азота, кислорода, неона и др. Их разделение также основано на различии физических свойств более легких и более тяжелых изотопов данного элемента. В Дальневосточном геологическом институте имеется лаборатория стабильных изотопов, в которой изучают, в частности, вариацию изотопов кислорода в горных породах. А по относительному содержанию легкого (^{16}O) и тяжелых (^{17}O и ^{18}O) изотопов кислорода в составе древнего льда можно определить, какая температура была на Земле в древние периоды.

В зависимости от типа уранового реактора в нем протекают те или иные процессы с выделением энергии. В урановом топливном цикле делящимся материалом служит ^{235}U . В случае реактора на тепловых нейтронах возможно использование низкообогащенного урана, содержащего от 1 до 5% урана-235. Уран-235 при делении высвобождает нейтроны, а уран-238 их захватывает, превращаясь в уран-239, который превращается в искусственный элемент нептуний. В результате его бета-распада образуется плутоний:



Образовавшийся плутоний-239 способен, как и уран-235, к цепной реакции деления. Таким образом, плутоний — ценный материал для реакторов. В настоящее время его запасы оцениваются сотнями тонн (к сожалению, половина его приходится на так называемый оружейный плутоний). В реакторах на быстрых нейтронах используют высокообогащенный уран (до 93% урана-235).

Безопасные АЭС в обозримом будущем помогут решить многие проблемы. Например, электромобили, работающие на аккумуляторах, могут оказаться эффективным решением топливного кризиса. Но только в том случае, если эти аккумуляторы можно будет заряжать от электричества, полученного на атомных электростанциях. Иначе для



Установка для разделения изотопов кислорода на израильской марке (1968, 1 фунт)

работы электромобиля потребуется сжечь намного больше топлива (на тепловых электростанциях), чем сгорит бензина в двигателе обычного автомобиля.

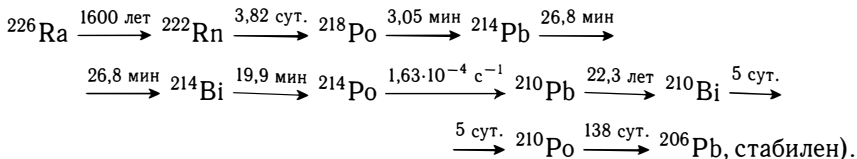
Радиоактивность внутри и вне нас

Проникающее радиоактивное излучение не зря вызывает страх у многих людей. Ведь оно не ощущается никакими органами чувств человека. Однако исключить воздействие радиации на организм невозможно ни при каких условиях. Специалисты знают, что практически все клетки человеческого тела ежегодно испытывают хотя бы одно событие радиационного поражения, многие — несколько раз. А от внешнего радиоактивного фона большинство людей получает от 0,3 до 0,6 миллизиверта в год. В среднем от земных источников естественной радиации мы получаем примерно 0,35 миллизиверта в год. И в основном мы получаем эту дозу от газа радона и продуктов его распада.

Но сначала — о единице облучения. Она названа в честь шведского физика Рольфа Максимилиана Зиверта и является единицей эквивалентной дозы излучения в СИ, принятой на XVI Генеральной конференции по мерам и весам в 1979 г. (с 1975 до 1979 гг. 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. 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°. Для человека же такая доза, особенно если она однократная, означает исключительно сильное поражение! Поэтому на практике применяют дольные единицы: одну тысячную (1 мЗв) и одну миллионную (1 мкЗв) долю зиверта.

Что же представляет из себя радон и почему он может быть опасен? Радон — тяжелый (почти в восемь раз тяжелее воздуха) благородный газ без запаха и цвета. Его среднее содержание в атмосфере ничтожно, примерно $7 \cdot 10^{-17}\%$ по массе. В периодической таблице он расположен в той же группе, что и гелий, неон, аргон, криптон и ксенон. Чем же он может быть опасен, и почему? Дело в том, что радон, в отличие от других благородных газов, не имеет ни одного стабильного изотопа. Известно три десятка изотопов этого элемента. Большинство их получено искусственно, и все они радиоактивны с периодом полураспада от долей микросекунды (радон-214) до нескольких суток (радон-222).

Природный радон состоит из смеси четырех изотопов: ^{222}Rn с периодом полураспада 3,82 сут., ^{220}Rn (55,6 с), ^{219}Rn (3,96 с) и ^{218}Rn (0,035 с). Все они альфа-излучатели и являются членами природных радиоактивных рядов. Понятно, что практическое значение имеет только самый долгоживущий радон-222, который образуется в результате цепочки распадов:



Из этой цепочки следует, что при распаде каждого атома радона довольно быстро, в течение нескольких часов, выделяются три α -частицы (а именно, при распаде ядер ^{222}Rn , ^{218}Po и ^{214}Po). Лимитирует выделение третьей α -частицы сравнительно долгоживущий свинец-214.

У большинства людей радон ассоциируется с радоновыми ваннами. Они стимулируют обмен веществ, обладают обезболивающим и противоаллергическим действием. Врачи назначают их при болезнях органов опорно-двигательного аппарата, нервной системы, органов пищеварения, некоторых заболеваниях суставов. Влияние на организм радоновых ванн обусловлено не самим радоном, а продуктами, образующимися под действием альфа-излучения при его распаде. Под воздействием излучения происходит ионизация воды, образуются свободные радикалы и перекиси, которые активизируют химические процессы, стимулируют выработку ферментов и гормонов. Но какое это имеет отношение к «обычному человеку», например, городскому жителю?

Мало кто знает, что радон в некоторых районах — один из самых сильных источников радиоактивного облучения человека. Из радий-содержащих руд в земной коре непрерывно выделяется газообразный радон, который по трещинам поднимается к поверхности и выделяется в воздух. Там он более или менее равномерно распределяется в нижних частях атмосферы. И при наличии в воздухе насыщенных паров воды вызывает их конденсацию в результате альфа-распада (как в ионизационной камере). Кстати, это явление по его тепловому эффекту могут обнаружить расположенные на спутниках приборы. Скорость выделения радона очень сильно зависит от местности и особенно велика вблизи тектонических разломов. Попав в замкнутое помещение, радон уже не рассеивается в воздухе. Второй источник радона в воздухе помещений — выделение из строительных материалов стен и перекрытий. В их состав может входить, например, гранитная щебенка. Ведь содержание



радия в граните значительно выше, чем в среднем в земной коре; в этом легко убедиться, выйдя в безветренную погоду с дозиметром на набережную, облицованную гранитом. Но и в бетоне, шлаке, гипсе, кирпиче из красной глины в зависимости от их состава, может содержаться заметное количество радия, непрерывно выделяющего радон.

Если помещение плохо проветривается, в нем создается стационарная концентрация радона, при которой скорость его поступления равна скорости распада и «выветривания». Особенно много радона может накапливаться в плохо проветриваемых помещениях первого этажа и подвалах, куда он попадает через щели в фундаменте. Известный факт: когда в Швеции для экономии энергии стали строить дома с улучшенной изоляцией (а большинство шведов живет в малоэтажных домах), оказалось, что у жителей этих домов увеличилась доза облучения. В многоэтажных домах радона в несколько раз меньше. Проведенные в США измерения показали, что содержание радона внутри помещений в среднем в 10 раз превышает его концентрацию снаружи. При этом радон создает дозу радиоактивного излучения, втрое превышающую ту, которую средний американец получает в течение всей своей жизни при медицинских обследованиях. И это только средний. Например, измерения, проведенные в некоторых строениях на границе Пенсильвании и Нью-Джерси, показали концентрацию радона в сотни раз выше, чем в «среднем» доме: эти строения находились в особой геологической зоне, обогащенной ураном и торием. Значительные количества радона могут содержаться также в воде из артезианских скважин.

Итак, каждый житель Земли в течение всей своей жизни вдыхает с воздухом радон — кто больше, кто меньше. Но ведь радон химически совершенно инертен и поэтому должен покидать легкие при выдохе. Однако часть радона, попавшего в легкие при вдохе, вместе с кислородом попадает в кровь и потому задерживается на некоторое время в организме. А поскольку период полураспада этого газа мал, значительная часть радона успеет распасться, прежде чем покинет тело человека с выдыхаемым воздухом. Продукты же распада — изотопы полония, свинца и висмута, покинуть организм уже не могут и добавляют свою дозу «внутреннего облучения». В случае внешнего облучения α -частицы практически не представляют опасности, поскольку не могут пробить даже листок бумаги. Но при внутреннем облучении эти частицы высокой энергии вызывают разрушение многих молекул в клетках организма, в том числе и очень важных молекул в клеточных ядрах и митохондриях.

Но даже если человека полностью изолировать и от радона, и от всех других внешних источников радиации, он все равно будет облучаться изнутри! Источник этого облучения — радионуклиды в его

собственном теле, которые попали к нему при рождении и продолжают пополняться всю 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). Очевидно, что невозможно всю жизнь (или даже хотя бы один день) кормить человека пищей, в которой бы не было этих радионуклидов (только при этом условии ^{40}K и ^{14}C довольно быстро покинут организм).

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}K	^{40}K	^{41}K
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 — уравнение первого порядка, т. е. она пропорциональна числу имеющихся атомов (N): $dN/dt = -kN$; знак минус показывает, что число атомов уменьшается со временем. (В радиохимии константу k обычно называют постоянной распада и обозначают греческой буквой λ .) Константа k связана с периодом полураспада простым соотношением: $k = \ln 2/t_{1/2} = 0,693/1,28 \cdot 10^9 = 5,41 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$. Таким образом, в теле человека в год распадается $5,41 \cdot 10^{-10} \cdot 2,47 \cdot 10^{20} = 1,34 \cdot 10^{11}$ 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 96500 Дж/моль или $96500/6 \cdot 10^{23} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ в расчете на одну частицу. Следовательно, энергия всех испущенных за год в теле человека β -частиц составит $1,314 \cdot 10^6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,2 \cdot 10^{11} = 0,025 \text{ Дж}$ или $0,36 \text{ мЗв}$.

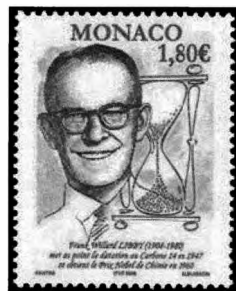
Но и это не все. Помимо калия-40, в нашем теле всегда присутствует радиоактивный углерод-14 с периодом полураспада 5730 лет, избавиться от которого тоже невозможно. Земля, как известно, подвергается непрерывному облучению космическими частицами. Если бы не атмосфера, пропускающая к земной поверхности 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 азота 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 в атмосфере 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 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 радионуклида 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 в атмосфере 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 радиоуглерода 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 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 обменном 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 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».



Портрет У. Либби на фоне символических «углеродных часов» на марке Монако (2004, 1,8 евро)

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 (она 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 $15,3 \cdot 70 \cdot 10^3 = 1,07 \cdot 10^6$ 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 $0,156 \cdot 10^6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \times \times 5,63 \cdot 10^{11} = 0,014$ Дж или 0,2 мЗв. Общая же доза от «внутреннего» облучения составит $0,36 + 0,2 = 0,56$ мЗв, т.е. столько же, сколько в среднем от всех внешних источников! Следует 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 «внутреннее» облучение, тогда как человек подвергается также и внешнему. Еще важнее то, что одна частица высокой энергии может вызвать целый каскад превращений и поразить не одну клетку. Поэтому данные о «внутреннем» поражении клеток организма выглядят вполне правдоподобно, хотя и парадоксально для небиолога. Нельзя исключить, что такое излучение могло вызывать мутации и в конечном счете способствовать эволюции!

В заключение — 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 — не хватит, чтобы надуть один воздушный шарик...

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 к современному рассчитывается по простой формуле: $N_0/N = \exp(-kt) = = \exp(5,41 \cdot 10^{-10} \cdot 4,5 \cdot 10^9) = 11,4$. Теперь рассмотрим образец земной коры, содержащей 100 атомов калия. Из них сейчас на долю ^{39}K приходится (в среднем, конечно) 93,2581 атомов, на долю ^{40}K — 0,0117 атомов и на долю ^{41}K — 6,7302 атомов. В момент образования Земли число атомов ^{39}K и ^{41}K в этом образце такое же, а число атомов ^{40}K было в 11,4 раза больше, 0,1334; т.е. к настоящему времени распалось 91,2% от первоначального количества атомов калия-40! Итак, 4,5 млрд. лет назад наш воображаемый образец содержал 100,1217 атомов. Их суммарная масса составляла $93,2581 \cdot 38,9637 + 0,1334 \cdot 39,9640 + 6,7302 \cdot 40,9618 = = 3914,6929$ 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.

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 калия-40 распадается за 95 млн лет.) Будем считать, что калий распространен равномерно, а теплоемкость земных пород примем для простоты равной $1 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$. Сейчас в 1 кг породы содержится примерно 21 г калия, из которых на долю ^{40}K приходится $21 \cdot 0,000117 \approx 0,0025 \text{ г}$. При распаде в этой породе 5% ^{40}K , т. е. $0,0025 \cdot 0,05 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ г}$ или $3,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$, выделится $1,314 \cdot 10^6 \text{ эВ} \cdot 96,5 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{эВ}) \times \times 3,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \approx 400 \text{ кДж}$. 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 генерации радиогенной энергии в земной коре.

ПОРТАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ПИТАНИЯ

Удивительные открытия Гальвани и Вольты

Электрические явления были известны еще в античные времена: янтарь при трении заряжается и притягивает к себе соломинки и легкие щепочки. Некоторые археологи полагают даже, что в Древней Месопотамии умели изготавливать простейшие гальванические элементы, нужные для золочения и серебрения изделий из металлов. Но только открытия Гальвани, Вольты, Фарадея, других ученых привели к созданию электрических генераторов и двигателей. Сейчас трудно даже представить себе, какой была бы жизнь человека без этих открытий. Любой транспорт был бы возможен только с паровыми машинами. Даже металлы выплавлять приходилось бы вручную, в небольших печах! А руду для выплавки металлов добывать кайлом и лопатой, как это происходило еще недавно:

И железная лопата
В каменную грудь
Добывая медь и золото
Врежет страшный путь!

М. Ю. Лермонтов

Электростатические машины, которые сейчас стоят в школьных кабинетах физики, накапливают статическое электричество. С их помо-



щью можно заряжать простейшие конденсаторы — лейденские банки, получать электрические разряды — искры, проводить разные опыты с электризацией тел. Но эти машины не могут давать электрический ток в течение даже нескольких секунд. Изучение электрического тока стало возможным только с появлением гальванических элементов.

В 1791 г., после 11 лет исследований, итальянский профессор анатомии Луиджи Гальвани опубликовал «Трактат о силах электричества при мышечном движении», в котором подробно рассказал о сделанном им открытии. Произошло это случайно. Гальвани препарировал лягушку на столе, где помимо прочего помещалась электрическая машина. Когда острие скальпеля коснулось бедренных нервов лягушачьей ножки, то, как писал Гальвани, «немедленно все мышцы конечностей начали так сокращаться, что казались впавшими в сильнейшие тонические судороги». Помощник Гальвани проводил поблизости опыты с электричеством. И наблюдавшая за опытами жена Гальвани Лючия заметила, что лягушачьи лапки начали сокращаться в тот самый момент, когда между полюсами машины проскочила искра. Однако при некоторых опытах лягушачьи мышцы сокращались без всяких видимых причин: ни грозы, ни электрической машины поблизости не было. Оказалось, что это происходит в тех случаях, когда мышца и нерв соединены металлической дугой, и с особой силой — если эта дуга составлена из двух разных металлов; особенно эффективно действовала пара железо — серебро. Гальвани объяснил результаты всех своих опытов существованием некоего «животного электричества». По его мнению, мышцы и нервы образуют как бы две обкладки конденсатора — лейденской банки. Здесь Гальвани ошибался, однако у электрических рыб и скатов действительно имеются довольно емкие конденсаторы. Но это стало известно намного позже.

Сейчас понятно (хотя мало кто об этом знает), что Гальвани со своей женой фактически предвосхитили открытие немецкого физика Генриха Рудольфа Герца, который спустя столетие сконструировал свой знаменитый излучатель электромагнитных волн. Когда в приборе Герца между латунными шариками проскакивали искры, в окружающее пространство излучались электромагнитные волны. Герц смог также уловить эти волны с помощью простого приемника. У Гальвани же роль приемника мог играть скальпель. Недаром итальянская марка с портретом Гальвани, выпущенная в 1991 г., была посвящена, как свидетельствует надпись на ней, «100-летию радио»!

После публикации своего труда Гальвани вернулся к чисто анатомическим проблемам, так что раскрыть природу открытого им явления пришлось другому ученому. Им стал итальянский физик Алессандро Вольта. Вначале он вообще не поверил Гальвани, но собственноручное

повторение опытов убедило его, что все это правда. Но объяснял Вольт эти опыты совершенно иначе, считая, что лягушка сама не имеет никакого отношения к возникновению электричества. Лягушачья ножка просто реагирует на него — так же, как и человеческие мышцы. Появляется же электричество в другом месте — там, где разные металлы касаются друг друга. «Металлы не только прекрасные проводники, — писал Вольт в 1792 г., — но и двигатели электричества», имея в виду, что они сами могут быть источником электрического тока.

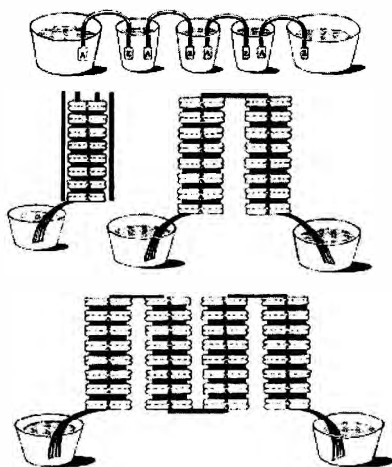
Возражая Гальвани, Вольт сначала изобрел от лягушки, заменив ее собственным языком. Он, например, клал на язык золотую или серебряную монету, а под язык — медную. Как только две монеты соединяли кусочком проволоки, сразу же во рту ощущался кислый вкус, знакомый каждому, кто пробовал «на язык» контакты батарейки для карманного фонаря. Затем Вольт и вовсе исключил возможность «животного электричества», используя в опытах только физические приборы. Оставался один шаг



На итальянской марке (1991, 750 лир) рядом с портретом Гальвани изображена электрофорная машина и препарированная лягушка

до изобретения первого постоянно действующего источника электрического тока. Он получился, когда Вольт соединил пары металлов, разделенные слоем жидкости, последовательно, так что получилась цепочка. Сначала это были чашечки с раствором кислоты, в которую были опущены металлические полоски, затем — кружочки из цинка и меди (или серебра), разделенные прокладками из бумаги или ткани, которые были пропитаны раствором щелочи или просто рассолом.

Введение в электрическую цепь растворов (Вольт назвал их проводниками второго рода в отличие от металлов — проводников первого рода) оказалось решающим в изобре-



Конструкции первых электрических батарей

тении Вольты. Он получил устройство, которое служило удобным источником тока. Следует отметить важную роль собственного языка

в открытии Вольты: два разных проводника должны быть разделены проводящим ток раствором. Во рту это слюна, в вольтовом столбе — раствор соли или кислоты. Самодельный гальванический элемент можно приготовить даже из... лимона. Если воткнуть в него рядышком (но без непосредственного контакта) оцинкованный гвоздь и медную монету (а еще лучше — серебряную вилку), то языком можно почувствовать небольшое напряжение между этими «электродами»: появится кисловатый вкус. Силы такого элемента недостаточно, чтобы зажечь лампочку от карманного фонаря, но трех последовательно соединенных «лимоновых элементов» достаточно, чтобы заработал микрокалькулятор или будильник. Последовательное соединение означает, что гвоздь одного лимона подсоединяется к монете следующего. Одна пара цинк — медь (при расстоянии между электродами 2 см) дает напряжение около 1 В при силе тока менее 0,0002 А.



В 1984 г. в Италии были выпущены в обращение банкноты достоинством 10000 лир, на которых изображен А. Вольта и изобретенный им вольтов столб. На обратной стороне — так называемый храм Вольты в городе Комо (недалеко от Милана), в котором родился итальянский физик; в здании находится музей его имени

Электричество возникает не только при контакте разных металлов. Даже если два проводника сделаны из одного металла, но по-разному



обработанных или имеющих разные примеси, ток при их контакте тоже возникнет, только очень слабый. Это можно проверить, если взять в руки концы двух проволок, а другие их концы подсоединить к чувствительному прибору — цифровому вольтметру. Он покажет наличие слабого напряжения; в данном случае проводящим ток раствором служит сам человек, вернее, его кровь. Вот и еще одно объяснение опытов Гальвани: когда он касался рукой лезвия скальпеля, мышцы лягушки сокращались, а когда рука касалась только костяной ручки скальпеля, никакого эффекта не было!

Изобретение Вольты сразу же привлекло к себе внимание ученых всего мира. Ведь с его помощью можно было проводить длительные разнообразные опыты, в том числе и химические. Раньше, когда единственным источником электричества была электрофорная машина, заряжавшая простейшие накопители электричества — лейденские банки, такие опыты были невозможны. Вероятно, наиболее восторженный отзыв об открытии Вольты оставил его биограф французский физик Доминик Франсуа Араго: «Столб, составленный из кружков медного, цинкового... Чего ожидать от такой комбинации? Но это собрание, странное и, по-видимому, бездействующее, этот столб из разнородных металлов, разделенных небольшим количеством жидкости, составляет снаряд, чуднее которого никогда не изобретал человек, не исключая даже телескопа и паровой машины».

Изобретение Вольты сразу дало ученым постоянно действующий источник электрического тока. Об этом раньше не могли и мечтать! «Силу», которая создавала в проводнике поток «электрической жидкости», называли напряжением или разностью потенциалов — по аналогии с потоком воды с высокого места (где у воды более высокая потенциальная энергия) в более низкое (где потенциал ниже).

Оставалось выяснить еще одно важное обстоятельство: многие ученые не были уверены в том, что «электричество Вольты» и электричество, получаемое от трения в электрофорной машине, — это одно и то же. Убедиться в этом помог простой прибор — электроскоп. Это была пара скрепленных сверху тонких золотых листочков. Когда их заряжали, листочки расходились в стороны, отталкиваясь друг от друга. Ученым удалось, накопив электричество от вольтова столба, добиться такого же результата.

Были и другие доказательства. Оба вида электричества могли разлагать воду на кислород и водород. Это действие электрического тока называли электролизом, что в переводе с греческого означало «разложение электричеством». Различия были лишь количественным: вольтов столб мог давать постоянный электрический ток в течение очень долгого времени (оно зависело от размера металлических пластин).



Гальванические элементы

Совершенствуя свою батарею, Вольта проделал множество опытов с самыми разными металлами и растворами. Ставил он опыты и над собой. Так, он заметил, что если присоединить выводы небольшой батареи из нескольких элементов к голове на уровне ушей, то будут слышны потрескивание и жужжание.

Составляя гальванические элементы из разных металлов, Вольта установил опытным путем «ряд напряжений»: сила гальванического элемента тем больше, чем дальше отстоят друг от друга члены этого ряда. Химики с удивлением увидели, что в таком же порядке изменяется и химическая активность металлов. Например, цинк и железо растворяются в соляной кислоте, но цинк растворяется быстрее — он химически более активный. А медь и серебро в соляной кислоте не растворяются (но растворяются в азотной, причем медь более активно). В результате, имея эти четыре металла, самое большое напряжение получается для пары цинк–серебро, а пары цинк–медь, и железо–серебро дают меньшее напряжение. В современном виде этот ряд в



Итальянская марка (1999, 3000 лир, 1,5 евро), посвященная 200-летию открытия «вольтова столба»

сокращенном виде выглядит так (слева — химически самые активные металлы, справа — наименее активные): алюминий, цинк, железо, олово, свинец, медь, серебро, ртуть, платина, золото. Например, пара медь–цинк дает напряжение 1,1 В, а серебро–цинк — более 1,5 В.

Один гальванический элемент давал небольшое напряжение и слабый ток. Чтобы их усилить, Вольта соединял их друг с другом либо последовательно (т. е. «плюс» к «минусу»), что повышает напряжение, либо параллельно (т. е. «плюс» к «плюсу», а «минус» к «минусу»), что позволяет увеличить силу тока. Несколько соединенных между собой гальванических элементов стали называть «вольтовым столбом». Сейчас его называют батареей — так же, как батарея центрального отопления состоит из нескольких соединенных отсеков, а аккумуляторная батарея — из нескольких аккумуляторов. Поэтому круглые цилиндрики, которые работают в фонарях, плеерах, будильниках и других бытовых приборах, — это, строго говоря, не «батарейки», а гальванические элементы.

Первыми об изобретении Вольта узнали в Англии: 20 марта 1800 г. в письме к президенту Лондонского Королевского общества Джозефу Бэнксу Вольта описал различные конструкции элементов, которые в память о Гальвани, умершего в 1798 г., называли гальваническими.

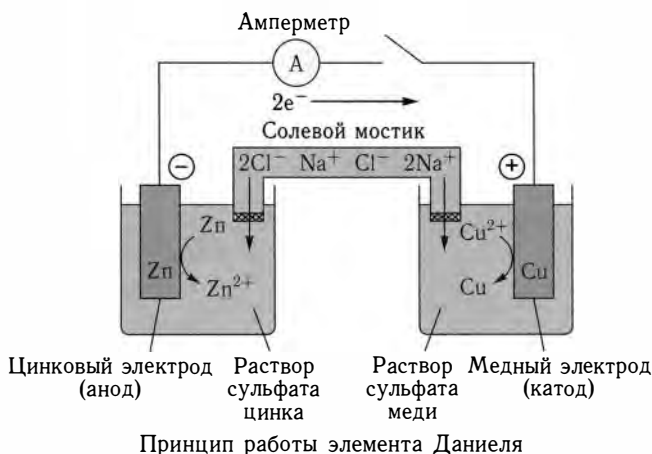
В честь же самого Вольты впоследствии была названа единица электрического напряжения — вольт. Бэнкс показал письмо своим коллегам и уже в конце апреля того же года английский хирург и химик (опять соединились электричество и медицина!) Энтони Карлейль изготовил вольтов столб из 17 последовательно соединенных цинковых кружков и монет в полкроны, которые в те времена делали из серебра 925 пробы. Затем число элементов батареи было увеличено до 36. В первых же опытах с батареей наблюдалось разложение воды с образованием газов.

С помощью вольтова столба можно было проводить длительные разнообразные опыты, в том числе и химические. Во многих лабораториях мира началось настоящее заочное состязание физиков — кто построит самую мощную гальваническую батарею? Знаменитый английский физик Гемфри Дэви сначала проводил опыты с батареей, подаренной ему самим Вольтой; затем он начал изготавливать все более мощные собственные батареи из медных и цинковых пластинок, разделенных водным раствором аммиака. Первая его батарея состояла из 60 таких элементов, но через несколько лет он собрал очень большую батарею, состоящую уже из тысячи элементов.

Одну из лучших батарей создал в 1802 г. русский физик-самоучка Василий Владимирович Петров. Его батарея состояла из 4200 медных и цинковых пластин, между которыми были проложены картонные кружки, пропитанные раствором нашатыря. Эта гигантская батарея была составлена из четырех рядов, каждый длиной около 3 м, соединенных последовательно медными скобками. Она располагалась в сухих узких деревянных ящиках. Теоретически такая батарея из 2100 медно-цинковых пар может давать напряжение до 2500 В! С помощью этой гигантской батареи Петров провел множество опытов: он разлагал током различные вещества, а в 1803 г. впервые в мире получил электрическую дугу. С ее помощью ему удалось расплавлять металлы, ярко освещать большие помещения.

В гальванических элементах происходит прямое превращение химической энергии в электрическую. В ходе химической реакции взаимодействия более активного металла с электролитом совершается полезная работа. Основу современных гальванических элементов разработал в 1836 г. Джон Фредерик Даниель — британский химик и метеоролог (он изобрел также измеритель влажности — гигрометр). Даниель использовал для своего элемента пластинки из цинка и меди, погруженные в растворы медного и цинкового купороса. Эти растворы были разделены пористой глиняной перегородкой. Когда пластинки соединяли проволокой, заряженные ионы, образующиеся при растворении цинковой пластинки, текли к медной, на которой разряжались. Когда цепь была разомкнута, цинк не растворялся. Элемент Даниеля обеспечивал

возможность получать электрический ток в течение длительного времени. За это изобретение Даниель был удостоен высшей награды Королевского общества — золотой медали. Независимо аналогичный элемент был разработан российским ученым Борисом Семеновичем Якоби. В течение нескольких десятилетий его применяли как источник питания на телеграфе. И в настоящее время работу химических источников тока объясняют на примере элемента Даниеля.



Значительно усовершенствовал гальванический элемент и сделал его удобным для практического использования французский инженер Жорж Лекланше в 1867 г. Вместо жидкого раствора он использовал загущенный клейстером. Это революционным образом изменило дело: «сухие» элементы Лекланше перестали бояться случайного опрокидывания, их можно было использовать в любом положении. Изобретение Лекланше имело немедленный коммерческий успех, а сам изобретатель, забросив свою основную профессию, открыл фабрику по производству элементов.

Марганцево-цинковые элементы Лекланше — самые дешевые, они выпускаются миллиардами. Этот элемент состоит из цинкового стаканчика, в который помещают загущенный крахмалом раствор хлорида аммония (его старинное название — «нашатырь»). В центре элемента — графитовый стержень, погруженный в массу, содержащую диоксид марганца MnO_2 . В процессе работы, когда электроды элемента замкнуты на внешнюю нагрузку, происходит окисление (и растворение) цинкового электрода и одновременное восстановление диоксида марганца. Графитовый электрод хорошо проводит ток и химически инертен — не ржавеет, не растворяется в кислотах и щелочах. Элемент Лекланше

дает напряжение 1,55 В. Недостатком этого элемента является малая емкость и склонность к вытеканию электролита. В более дорогих элементах вместо хлорида аммония используют хлорид цинка — такие элементы обычно помечают как «heavy-duty», т. е. повышенной мощности. Одно время широко применялись мощные и долго работающие ртутно-цинковые батареи. Но ртуть ядовита, поэтому сейчас используют другие элементы (например, серебряно-цинковые), на которых часто можно видеть надпись: «mercury free», т. е. «не содержит ртути». В щелочных элементах (на них написано «alkaline»; по-английски alkali — щелочь) используется раствор сильной щелочи, поэтому такие элементы не следует разбирать: щелочь растворяет кожу и особенно опасна для глаз. Одни из самых мощных элементов — литиевые, (их применяют, в частности, для питания стимуляторов сердца), они дают напряжение до 3,5 В. У них самый низкий ток саморазряда, значит, в нерабочем состоянии они практически не разряжаются. Но эти элементы дороже и более опасны при нарушении герметичности.



Устройство сухого элемента Лекланше

Современные «пуговичные» элементы могут быть очень маленькими — они помещаются даже в миниатюрных часах. Но напряжение, который дает гальванический элемент, не зависит от его размеров. Просто в маленьком элементе быстрее израсходуются его компоненты, и он перестанет давать ток. Но часы потребляют очень мало электрической энергии и потому элементы в них могут работать непрерывно больше года.

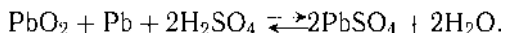
Аккумуляторы

Действие гальванического элемента прекращается после полного или частичного израсходования запаса химических веществ в нем. Такой элемент нельзя снова «зарядить». Поэтому в последние годы большое распространение получили аккумуляторы (название происходит от латинского слова, означающего «накапливать», «собирать»). Когда аккумулятор заряжают, в нем идут такие химические процессы, которые восстанавливают вещества, израсходованные в процессе работы.

Видов аккумуляторов немало. Очень распространенный кислотный свинцовый аккумулятор был создан в 1859 г. французским изобретателем Гастоном Планте. Для получения больших токов Планте применял

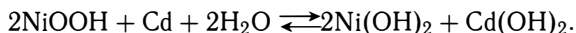


аккумуляторную батарею, содержащую до 4000 небольших свинцовых аккумуляторов, соединенных параллельно. Современный свинцовый аккумулятор дает напряжение около 2 В. Это самый распространенный (и самый тяжелый из-за свинца) аккумулятор. Такие аккумуляторы установлены на автомобилях. Действие свинцового аккумулятора основано на реакции



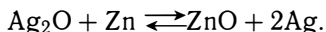
В процессе потребления электроэнергии, когда аккумулятор разряжается, происходит электрохимическая реакция окисления свинцового электрода и восстановления диоксида свинца, запрессованного в другом электроде. При зарядке аккумулятора от внешнего источника тока идет обратный процесс.

Второе место по распространенности после свинцовых занимают щелочные аккумуляторы — никель-кадмиевый (он дает напряжение 1,3 В) и никель-железный (напряжение 1,4 В). Работа никель-кадмиевого аккумулятора основана на реакции



В процессе разряда кадмиевый электрод окисляется до гидроксида кадмия, а оксид-гидроксид трехвалентного никеля на другом электроде восстанавливается до гидроксида двухвалентного никеля. При заряде идут обратные процессы. Такие же процессы происходят и в никель-железном аккумуляторе, в котором вместо кадмия используется железо.

В щелочном серебряно-цинковом аккумуляторе идут процессы



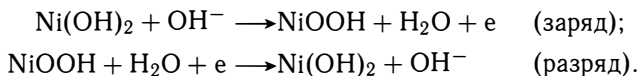
Такой аккумулятор запасает много энергии, но из-за дороговизны серебра имеет ограниченные области применения. Любопытно, что серебряные аккумуляторы на английских подводных лодках, списанные после окончания Второй мировой войны, помогли английским химикам Рональду Норришу и Джорджу Портеру сконструировать установку импульсного фотолиза. В ней аккумуляторы заряжали конденсатор большой емкости, который давал мощный разряд. Под действием этого разряда импульсная лампа давала яркую вспышку, длительность которой измерялась миллионными долями секунды. В результате исследователям удалось изучить кинетику и механизм сверхбыстрых химических реакций и получить в 1967 г. за эти работы Нобелевскую премию.

Напряжения одного аккумулятора вполне достаточно для работы часов, но уже лампочка для карманного фонаря гореть от него не будет. Поэтому, как и гальванические элементы, аккумуляторы для по-

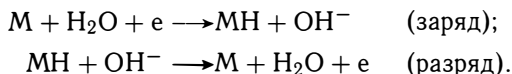
вышения напряжения соединяют в батареи. Для питания диктофона, плеера или фотоаппарата часто достаточно двух соединенных последовательно аккумуляторов. На автомобилях соединяют последовательно уже шесть свинцовых аккумуляторов. Автомобильные аккумуляторы запасают много электроэнергии: подключенная даже к одному кислотному аккумулятору лампочка для карманного фонаря может гореть сотни часов. Но основное назначение этих аккумуляторов другое: они способны кратковременно давать очень большой ток (сотни ампер!), необходимый для запуска двигателя. Аккумуляторы работают также на космических кораблях, в электромобилях и электрокарах, их используют для аварийного освещения. Гальванические элементы, в отличие от аккумуляторов, больших токов давать не могут: у них слишком высокое внутреннее сопротивление. Однако способность аккумуляторов давать большие токи, имеет и обратную сторону: они не переносят короткого замыкания.

Интересно, что самая большая в мире аккумуляторная батарея была в свое время сооружена в Западном Берлине. Этот город находился в центре Германской Демократической Республики, но, имел особый статус. Власти ГДР, поддерживаемые СССР, относились к Западному Берлину не слишком дружелюбно. Достаточно вспомнить попытку в 1948–1949 гг. полной блокады Западного Берлина в первые послевоенные годы (тогда от голода многомиллионный город с помощью авиамоста спасли западные союзники) или строительство знаменитой Берлинской стены в 1961 г. Опасаясь, что власти ГДР могут снова предпринять попытку задушить Западный Берлин, отключив его от снабжения электроэнергией, в городе построили аварийные электростанции, а также огромную аккумуляторную батарею. Эта батарея массой 630 тонн при мощности 17 МВт могла в случае необходимости в течение часа, до запуска аварийных электростанций, снабжать город электроэнергией.

В 1980 г. для замены никель-кадмиевых были разработаны никель-металлогидридные (Ni-MH) аккумуляторы. Один из электродов в нем сделан из оксида никеля, на нем протекают реакции



Второй электрод изготовлен из гидрида сплава никеля и лантана или никеля и лития, на нем протекают реакции (М — металл, входящий в состав сплава)



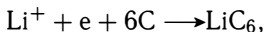


Электролитом в таких аккумуляторах служит гидроксид калия. Такой аккумулятор при тех же габаритах имеет на треть большую емкость, но меньший срок службы.

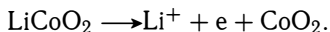
В настоящее время большое распространение получили литий-ионные аккумуляторы. Литий отличается очень большим отрицательным потенциалом и малой плотностью: он вдвое легче воды, в 22,6 раза легче свинца. Однако литий как щелочной металл легко реагирует с водой, поэтому литиевый источник тока не должен содержать воду. Первыми на основе лития были созданы гальванические элементы. Электролитами в них служили растворы солей лития (перхлорат LiClO_4 , тетрафтороборат LiBF_4 , тетрафторофосфат LiPF_6 и др.) в органических растворителях. Литиевые элементы служили намного дольше марганцевых и не теряли своих свойств даже после длительного хранения. Здесь, однако, не все просто, потому что литий, хотя и медленно, все же реагирует с органическим растворителем.

При создании литиевых аккумуляторов ученым тоже пришлось преодолеть немало трудностей. Одна из них связана с тем, что при заряде металлический литий осаждается на электроде в виде иголочек, растущих по направлению к противоположному электроду. Если они вырастут достаточно большими, произойдет короткое замыкание. Поэтому вместо чистого лития попробовали применять его сплавы (хотя это и приводило к снижению активности литиевого электрода).

И тут химики вспомнили о давно известном явлении — включении металлов и ряда других соединений в кристаллы веществ со слоистой структурой. К таким слоистым веществам принадлежит и графит. Со щелочными металлами он образует при нагревании соединения состава C_8M , C_{16}M , C_{24}M , C_{36}M , C_{40}M , C_{64}M и др., где M — атом металла. При образовании таких соединений углеродные слои в графите раздвигаются, и вещество разбухает. Маленькие атомы лития меньше всего искажают кристаллическую структуру графита. Именно это свойство лития использовали японские электрохимики для получения литиевого электрода аккумулятора. А другой электрод они сделали из оксидов кобальта. При разряде литий выходит из графита в виде ионов и внедряется в оксид кобальта на другом электроде, частично восстанавливая его. При заряде процесс идет в обратном направлении: на одном электроде



на другом электроде



В таком аккумуляторе нет свободного металлического лития, а процессы заряд–разряд сводятся лишь к переносу ионов лития с одного элект-

трода на другой. Именно поэтому такие аккумуляторы называются литий-ионными. Два электрода в них разделены пористой перегородкой, пропитанной органическим электролитом. Основное требование к таким аккумуляторам при их изготовлении — абсолютная герметичность.

Литий-ионные аккумуляторы практически обеспечили развитие сетей сотовых телефонов. Мировой объем их продаж в 1990-е гг. всего за несколько лет вырос в сотни раз. Их производят в Японии, Китае, ФРГ, Франции, США, Канаде. Рабочее напряжение литий-ионных аккумуляторов при разряде составляет около 3,5 В, они могут работать и в двадцатиградусный мороз, и на самом жарком солнцепеке. Правда, в отличие от никель-кадмиевых аккумуляторов, они выдерживают обычно не более тысячи циклов заряд-разряд. Но и этого достаточно, чтобы при подзарядке раз в два дня аккумулятор проработал несколько лет.

Следующий шаг — литий-полимерные аккумуляторы. Они отличаются от литий-ионных составом электролита. Это может быть сухой полимерный электролит (чаще всего на базе полиэтиленоксида, в который вводятся различные соли лития); гель-полимерный электролит, который получается при введении в полимер с солями лития пластификатора-растворителя; наконец, в качестве электролита может использоваться неводный раствор солей лития, связанный в микропористой полимерной матрице. Полимерный электролит снижает вероятность его утечек и увеличивает безопасность аккумулятора.

Литий в принципе можно «привязать» к фуллерену — углеродному шарик из 60 атомов С. По мнению ученых, в качестве электродов для литиевых аккумуляторов можно будет использовать фуллерид лития Li_4C_{60} . Вместо графита возможно также использование полупроводникового кремния с микропорами. Известно, что чем больше емкость анода (чем больше атомов лития может вобрать его структура), тем больше емкость аккумулятора и продолжительность работы батарей. Поры в кремниевой пластине, используемой для производства микрочипов, позволяют такой пластине-электроду эффективно абсорбировать, т. е. вбирать в себя атомы лития. На каждый атом кремния в этой структуре приходится четыре атома лития, тогда как в случае углерода соотношение не в пользу лития (в лучшем случае получается C_6Li). Новый материал для электрода позволит на порядок повысить емкость



Марка России (2006, 7 руб), посвященная 15-летию мобильной связи в нашей стране. Работа современных мобильных телефонов была бы невозможна без литий-ионных аккумуляторов



литиевых аккумуляторов. И если диаметр пор будет примерно 1 мкм, а длина 10–50 мкм, то такой композит будет устойчив к периодическим расширениям и сжатиям, возникающим в ходе циклов зарядки и разрядки аккумуляторов.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ

Средства массовой информации уже давно бьют тревогу. Обеспокоены также ученые. Дело в том, что в течение года все промышленные предприятия в мире и весь транспорт изводят столько угля, нефти и газа, сколько природа накапливала в течение примерно миллиона лет. Что же будет, когда невозобновляемые источники энергии исчерпаются? Даже если весь транспорт перейдет на электроэнергию, смогут ли атомные и гидроэлектростанции обеспечить всех этой энергией? Сможут ли с ними конкурировать так называемые возобновляемые источники энергии, например, солнце и ветер?

Ветрогенераторы

Ветряной двигатель был первым в истории человека (водяное колесо появилось намного позже). Ведь силу ветра с древнейших времен люди использовали для передвижения парусных судов. Поэтому не удивительно, что ту же силу они стали использовать в ветряных мельницах. Вначале их колеса были барабанного типа. Первые мельницы с лопастной крыльчаткой, похожие на современные, появились в Персии в VII веке. Ветряные двигатели широко использовали также для откачки воды; их применяли, например, в ирригационной системе Нила. В Европе ветряные мельницы были обычным элементом пейзажа.

Современный ветряной генератор имеет мало общего с ветряной мельницей. Это высокая металлическая мачта, на вершине которой установлена турбина — огромный пропеллер (чаще всего трехлопастной), диаметр которого может достигать 100 метров. Пропеллер установлен в поворотном корпусе, который с помощью флюгерного механизма поворачивает винт в направлении ветра. Вращение пропеллера передается электрогенератору, который заряжает аккумулятор. Это необходимо, чтобы ветрогенератор выдавал в сеть постоянное напряжение, не зависящее от скорости ветра. Ветряной генератор не нуждается в топливе и не выбрасывает в атмосферу вредные вещества. Однако у него немало недостатков. Один из основных — низкий коэффициент полезного действия. Чтобы получить энергию, достаточную для снабжения даже маленького города, требуется установить тысячи генераторов. А для

этого необходимо выделить под них большие площади, поскольку если поставить ветряки слишком близко, они будут отбирать друг у друга воздушные потоки.



Ветряные мельницы изображены на марках многих стран

Тем не менее, например, Дания планирует к 2030 г. половину потребляемой электроэнергии получать за счет ветрогенераторов. Чтобы не занимать большие земельные площади, которых и так в Европе не хватает, мачты устанавливают в море, хотя это и удорожает строительство. Такая крупнейшая в мире ветряная электростанция построена на юго-востоке Великобритании; в 11 км от побережья установлены 340 турбин. Строительство обошлось почти в миллиард евро. Зато теперь экологически чистую электроэнергию получают дополнительно сотни тысяч домохозяйств. Всего в Великобритании около 250 ветряных

станций. Они способны снабдить электричеством почти 7 млн семей. А суммарная мощность всех ветряных электростанций в Великобритании к концу 2010 г. превышает 5 ГВт.



Современные ветрогенераторы

Чтобы ветряные генераторы (а также масса других машин и механизмов) безотказно работали долгие годы, вращающиеся валы в них устанавливают на подшипниках, снижающих трение. Трение происходит в подшипниках скольжения между валом и вкладышем подшипника. Поэтому для вкладыша подбирают специальный материал, который предохраняет вал от износа, сам минимально изнашивается, создает условия для оптимальной смазки и уменьшает коэффициент трения. Антифрикционными, т. е. уменьшающими трение, сплавами служат сплавы на основе олова, свинца, меди или алюминия. Одни из самых распространенных антифрикционных сплавов называются баббитами, по имени американского ювелира и изобретателя Исаака Бэббита, который предложил этот сплав в 1839 г. За свое изобретение он получил от конгресса США премию в 20 тыс. долларов — очень большую сумму для тех времен (например, унция золота тогда стоила чуть больше 20 долларов, тогда как сейчас — около 1300!).

Современные баббиты — сплавы на основе олова или свинца с добавками меди и сурьмы. Их применяют для заливки вкладышей подшипников скольжения, работающих при больших окружных скоростях и при переменных и ударных нагрузках. Например, сплав из 83,33% олова, 8,33% сурьмы и 8,33% меди отличается твердостью и применяется при больших скоростях вращения и высоких нагрузках. Сплав, содержащий 50% олова, 35% свинца и 15% сурьмы, применяется при больших скоростях вращения, но небольших нагрузках. Для медленно вращающихся валов применяют сплав другого состава — 90% меди и 10% сурьмы.

Существует очень много различных антифрикционных сплавов — на цинковой и алюминиевой основе, бронзы, латуни, цинковые сплавы, чугуны, антифрикционные стали. Методами порошковой металлургии (спеканием) получают антифрикционные сплавы на основе системы железо — графит и бронза — графит. Они могут содержать также дисульфид молибдена MoS_2 . Из неметаллических антифрикционных материалов следует отметить прежде всего тефлон (политетрафторэтилен), который обладает исключительно низким коэффициентом трения.

Геотермальные станции

Один из возможных источников «даровой» энергии — теплота земных глубин. На каждые 36 метров вглубь Земли температура в среднем возрастает на 1°C . Конечно, воспользоваться этой энергией пока удастся не всегда и не везде. Но вот, например, на Камчатке раскаленная магма подходит к поверхности довольно близко. Там на обширной территории бьют горячие источники, из-под земли вырываются струи пара (кстати, иногда с примесями токсичных газов).

Использовать «подземную» энергию не просто, но в ряде случаев это может оказаться рентабельным. Например, на Мутновском геотермальном месторождении вблизи вулкана Мутновский в южной части Камчатки находится мощное термальное поле площадью 600 км^2 . Температура выбрасываемого там пара достигает 270°C . Если по скважине закачать вглубь воду, то под действием высокой температуры она превратится в раскаленный пар, а давление может достигать десятков атмосфер. Последующее его использование в принципе не отличается от использования пара в обычной тепловой электростанции: пар вращает турбину электрогенератора, который выдает ток. Но если вместе с паром из скважины будут поступать агрессивные газы, придется использовать непрямую схему с теплообменниками. Геотермальные станции уже несколько десятилетий работают в ряде стран. Первая очередь Мутновской геотермальной электростанции, запущенной в 2003 г., выдает мощность в несколько десятков мегаватт. Геотермальные электростанции обеспечивают треть энергопотребления Камчатки, что позволяет значительно ослабить зависимость полуострова от дорогостоящего привозного мазута. Геотермальные электростанции построены также в ряде других стран. Это довольно перспективное направление: геотермальная станция — экологически чистый источник энергии, ее работа не зависит от климатических условий.

В ряде случаев геотермальные воды могут стать источником не только электроэнергии. Ведь они нередко обогащены ценными элементами — литием, рубидием, цезием и др. Но не только подземные воды могут быть кладовыми ценных элементов. Яркий пример — вулкан

Кудрявый на острове Итуруп, самом крупном в южной части Курильского архипелага. Оказалось, что этот вулкан ежегодно с газо-пылевой смесью выбрасывает свыше 30 тонн рения — столько, сколько его добывается во всем мире! Рений (аналог марганца в периодической системе) — один из самых редких элементов земной коры. Он открыт только в середине 20-х гг. XX века. Это очень ценный и дорогой металл, обладающий многими полезными свойствами. Две трети рения идет на получение платино-рениевых катализаторов для нефтеперерабатывающей промышленности, которые позволяют получать бензин с высоким октановым числом. Рений — компонент жаропрочных сплавов, его добавка позволяет увеличить температуру, при которой могут работать лопатки газотурбинных двигателей, что резко повышает их КПД. Сплавы вольфрама с рением в атомной энергетике служат оболочками тепловыделяющих элементов, работающих при очень высоких температурах (до 3000 °C). Из сплава рения с танталом и вольфрамом делают теплозащитные экраны аппаратов, возвращающихся из космоса на Землю. Рений используется также в нейтрализаторах автомобильных выхлопов. Годовая потребность России в этом редком металле составляет около 10 тонн. Однако своих месторождений в стране нет. Дело в том, что основные запасы рения сосредоточены в медно-молибденовых месторождениях, которых в России практически нет (крупные месторождения в Узбекистане и Казахстане оказались за рубежом). В 2003 г. вулканологи, работавшие на Кудрявом, извлекли первые девять граммов этого металла. Оказалось, что рений выбрасывается из вулкана в виде дисульфида ReS_2 , который осаждается на склонах. Его добыча облегчается тем, что этот вулкан не извергается, а только «тлеет». Дисульфид при нагревании на воздухе легко окисляется до оксида Re_2O_7 , из которого несложно извлечь металл.

Солнечная энергетика

Побывавшие в южных странах, где много солнечных дней, могли заметить на крышах строений черные панели. Это солнечные (фотоэлектрические) батареи. Их назначение — преобразовывать солнечную энергию в электрическую. Такие батареи есть не только в южных странах. Они установлены, например, на крыше резиденции президентов США (все-таки Вашингтон расположен по широте южнее Еревана!). Установлены такие батареи и на многих искусственных спутниках Земли.

Солнечные элементы имеют давнюю историю. Первый солнечный элемент был сконструирован еще в 1883 г. американским изобретателем Чарльзом Фриттом. Он использовал полупроводниковый селен, по-



крытый тончайшей пленкой золота (золото в тонких пленках прозрачно). КПД преобразования энергии солнечного света в электроэнергию был очень низким — около 1%. Через пять лет Александр Григорьевич Столетов сконструировал первый фотоэлемент, работа которого была основана на фотоэлектрическом эффекте, открытом за год до этого Генрихом Герцем. Физическую сущность фотоэффекта объяснил только в 1905 г. Альберт Эйнштейн, за что в 1921 г. получил Нобелевскую премию. В 1946 г. Рассел Ол взял патент на солнечный элемент с переходом полупроводник–электродит. В 1954 г. в фирме Bell Laboratories было обнаружено (во многом случайно), что некоторые примеси в кремнии значительно повышают эффективность преобразования света. В результате был разработан фотоэлектрический преобразователь, положивший начало массовому производству солнечных элементов. В настоящее время ведутся работы по созданию больших электростанций на солнечной энергии, имеющих мегаваттную мощность.



На марке СССР (1966, 6 коп.) изображены солнечные батареи на спутнике связи «Молния-1»

Чаще всего солнечные элементы изготавливают из двух слоев полупроводникового кремния (элемент IV группы) очень высокой чистоты, в которые вводят небольшие добавки мышьяка (элемент V группы) или бора (элемент III группы). В результате между слоями создается p – n -переход, и при освещении такого элемента между двумя слоями возникает разность потенциалов. В кремниевой солнечной батарее ЭДС существует, пока на нее падает солнечный свет. В отличие от гальванических элементов и аккумуляторов, в солнечной батарее не происходят никакие химические реакции, поэтому срок ее работы не ограничен. Так, солнечные батареи, разработанные в лаборатории нобелевского лауреата Ж. И. Алферова, успешно проработали на космической станции «Мир» весь срок ее эксплуатации, с 1986 до 2001 гг., без заметного снижения мощности.

В 1954 г. был синтезирован кристаллический арсенид галлия GaAs — темно-серое вещество с фиолетовым оттенком. Арсенид галлия оказался прекрасным полупроводником. Легируя его различными добавками, можно получать кристаллы с электронной и дырочной проводимостью. Ширина его запрещенной зоны близка к 1,5 эВ, что считается оптимальной для преобразования солнечной энергии в электрическую. Солнечные элементы на арсенид-галлиевых гетеропереходах появились в 1970 г. благодаря работам Ж. И. Алферова. Коэффициент полезного действия арсенид-галлиевых солнечных батарей достигает 24%, что



значительно превосходит результаты лучших кремниевых фотоэлектрических преобразователей.

В сентябре 2010 г. в первое кругосветное плавание отправилось большое судно, работающее на энергии солнца. На катамаране под названием «Солнечная планета» установлены панели общей площадью 500 м². Задача экспедиции — совершить кругосветное путешествие за полгода исключительно на солнечной энергии.



Солнечные батареи широко используются во многих странах, что отражено и на их почтовых марках

Но ничто не дается даром. Пока КПД солнечных элементов не очень высок, порядка 15%. Для строительства солнечных станций большой мощности потребуются огромные площади — сотни квадратных километров! И такое строительство будет очень дорогим: одно дело сделать солнечную батарею для питания спутника, другое — для снабжения электроэнергией даже небольшого города. Производство кремния полупроводниковой чистоты в таких масштабах потребует создания целой отрасли промышленности — наподобие «атомных проектов» в США и СССР. Дело в том, что получение чистого кремния — дело очень трудо- и энергоемкое. Сначала расплав чистого диоксида SiO_2 восстанавливают углеродом в дуговых печах при 1800°C. После специальной кислотной обработки получившегося кремния его чистота достигает 99,9%, что совершенно недостаточно для получения полупроводника: для этого содержание остаточных примесей не должно превышать 10⁻⁷–10⁻⁸%. Для очистки кремния в промышленности используют разные методы. По одному из них кремний хлорируют до тетрахлорсилана SiCl_4 или трихлорсилана SiHCl_3 . Эти жидкости подвергают очень тщательной очистке ректификацией, сорбцией, частичным гидролизом и термической обработкой с последующим восстановлением высокочистым водородом. Есть и другой, не менее сложный метод, при котором кремний переводят в силан SiH_4 — очень ядовитый газ,

легко вспыхивающий на воздухе. Разложением этого газа при 1000°C получают чистый кремний. Существует также метод глубокой очистки кремния путем так называемой зонной плавки. Он заключается в нагреве до плавления узкой зоны длинного кремниевого стержня. Эту зону медленно передвигают к концу стержня. При этом кристаллы в застывших участках освобождаются от примесей, которые накапливаются в расплавленной зоне и после нескольких таких проходов концентрируются в одном конце стержня, который отрезают. Так можно получить кремний высочайшей очистки. А для получения ячеек для фотоэлементов кремний нужно еще легировать. Все эти методы сами требуют больших затрат электроэнергии, а при массовом производстве эти затраты могут оказаться слишком велики.

Так могут ли альтернативные источники энергии составить в обозримом будущем конкуренцию традиционным? На этот счет мнения существуют разные. Вот, например, как ответил на поставленный вопрос доктор химических наук заведующий лабораторией Института химической физики В. С. Арутюнов в статье, опубликованной в одном из журналов летом 2010 г. В ней говорится, что суммарная мощность всех земных электростанций составляет примерно 10 млн мегаватт (10^7 МВт). И почти вся она обеспечивается тепловыми электростанциями, сжигающими углеводороды. Достижения в области источников энергии, не сжигающих ископаемое топливо (вроде ветровых, приливных, геотермальных, солнечных и некоторых других) представляются автору скорее политической уступкой «зеленым», нежели сколько-нибудь серьезным решением энергетической проблемы. При всех достоинствах таких установок они окупятся лишь на очень немногочисленных локальных участках земли (или воды), имеют очень низкий КПД и невысокую удельную мощность. «Практически все серьезно обсуждаемые альтернативные источники энергии, — пишет Арутюнов, — в той или иной степени порождены солнечным излучением. Средний поток солнечной энергии, достигающий поверхности, составляет всего 240 Вт/м^2 . Увы, для промышленной энергетики это слишком мало! Если нынешний уровень энергопотребления развитых стран обеспечивать только за счет возобновляемых источников энергии, то на Земле сможет существовать не более 500 млн человек. А нас на Земле уже в десять раз больше». И далее автор приводит для сравнения энергобаланс США в 2008 г.: нефть — 40,10%, природный газ — 25,12%, уголь — 24,27%, гидроэнергия — 8,02%, атомная энергия — 2,32%, ветровая и солнечная — 0,16%. И это несмотря на многолетние многомиллиардные затраты на исследования и разработки в области «альтернативной энергетики». Вывод почти очевиден: в перспективе человечество пока может рассчитывать только на ядерную энергетику, а в отдаленной перспективе — на тер-

моядерную. И еще один вывод автора статьи: необходимо более тщательно оценивать имеющиеся энергоресурсы и жестко контролировать их эффективное и экономное использование.

ХИМИЯ — АВТОМОБИЛЕСТРОЕНИЮ

Подушки безопасности

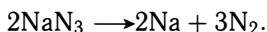
Известно, что скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагентов: чем она выше, тем чаще сталкиваются молекулы и тем быстрее идет реакция. Аналогично частота дорожно-транспортных происшествий при прочих равных условиях пропорциональна «концентрации» автомобилей на дорогах, которая неуклонно 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 остаться в живых. 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 выпускавшихся 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.

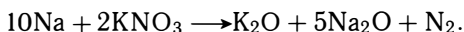
Как же работает такая подушка? Поскольку счет при аварии идет на тысячные доли секунды (при скорости 100 км/ч машина проходит 10 см всего за 3 мс), никакие механические компрессоры или баллоны с сжа-

тым 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 азида 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!

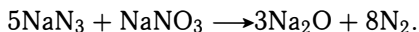
Азид натрия, к счастью, не взрывается, хотя тоже сильно ядовит (его сильно разбавленные водные растворы иногда используют в качестве консерванта биохимических препаратов). При нагревании до 300°C он очень быстро разлагается с выделением азота и мельчайших частиц натрия:



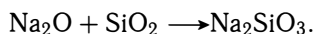
Из 65 г (1 моль) NaN_3 получается при обычных условиях около 35 л азота. Чтобы увеличить выход газа, а также связать очень реакционноспособный и легко загорающийся натрий, в смесь добавляют нитрат калия, который реагирует со свободным натрием:



Кстати, реакция азидов щелочного металла с его нитратом давно использовалась химиками для синтеза чистого оксида натрия или калия, которые невозможно получить окислением металлов в кислороде или на воздухе, например:



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:





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 азида. В результате перед человеком примерно за 0,04 с 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.



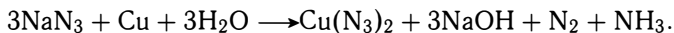
На этот раз подушка безопасности в ходе краш-теста «спасла» манекен

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 могут служить консервантом биохимических препаратов. И вот в начале 70-х годов XX века 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%) раствор азиды натрия, который использовали в качестве консерванта физиологических растворов. Излишки раствора азиды 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 сильного предварительного нагревания, поэтому их удобно устанавливать в сливной системе). Выливаемый в раковину раствор азиды натрия, протекая по таким трубкам, постепенно реагировал с их поверхностью, образуя азид меди. Пришлось менять 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. Это соответствует уравнению реакции



С опасностью образования «бомбы в раковине» приходится считаться всем, имеющим дело с растворимыми азиды 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 необходимо исключить контакт раствора азиды с медью и ее сплавами.

Прочное и безопасное стекло

Стекло — один из самых распространенных материалов, окружающих человека. И в то же время мы его чаще всего просто не замечаем — и когда смотрим в окно, и когда разглядываем витрины магазинов, и когда смотримся в зеркало. А все потому, что чистое стекло прозрачно. А совершенно прозрачные тела, как писал Герберт Уэллс в фантастическом рассказе «Человек-невидимка», невидимы.



Стекло появилось много тысяч лет назад, и никто не знает, кто и как его изобрел. Римский писатель и ученый Плиний Старший, живший в I веке, рассказывает, что как-то финикийские купцы развели огонь под сосудом, чтобы в пути сварить еду. Очаг они устроили, за неимением камней, из кусков соды, которая на жару расплавилась и образовала



Работа стеклодувов показана на финской марке (1981, 1,1 марки), посвященной 300-летию основания первой стеклянной фабрики в городе Усикаупунки

с песком и другими составными частями почвы первое рукотворное стекло. Скорее всего, этот рассказ — выдумка. Хотя бы потому, что для расплавления соды нужна очень высокая температура, которую обычный костер не дает. Скорее всего, стекло изобрели представители одной из древнейших профессий — гончары. При обжиге глиняных сосудов, кирпичей они нередко трескались. Поэтому их попытались предварительно обмазывать разными составами. Одна из смесей оказалась удачной: готовое изделие покрылось тонкой блестящей эмалью. Это и было первое стекло — непрозрачное и мутное. Но для гончарных изделий это не было недостатком. Со временем из смеси соды, песка и известняка (или мела) стали варить стекло, из которого делали украшения, флакончики для благовоний. Вводя в стекло различные добавки, научились окрашивать его в разные цвета.

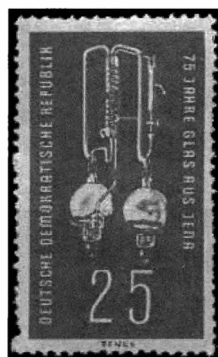
Труднее всего было получить бесцветное прозрачное оконное стекло. Его не было даже у королей и императоров средневековой Европы. Окна построек представляли собой узкие щели или небольшие отверстия, которые в непогоду закрывали ставнями, или завешивали кожами, холстами, или натягивали бычий пузырь. Самые богатые люди могли позволить себе вставить в окна прозрачные пластинки слюды. В Европе слюду добывали в Карелии; недаром этот минерал получил название мусковита. Большие пластинки слюды попадались редко и потому стоили очень дорого. Лишь в XIV веке в домах самых богатых людей появилось оконное стекло (в зданиях церквей стекло стали использовать раньше — примерно в X веке). Для выработки хорошего стекла прежде всего нужен был очень чистый белый песок, а он встречается нечасто. Обычный песок, содержащий примеси железа, окрашивает стекло в зеленый цвет. Поэтому когда-то все оконные стекла были зеленоватыми. И чем больше в песке железа, тем песок темнее, тем менее прозрачным будет стекло. Сейчас из такого стекла делают бутылки.

Всего же промышленность выпускает множество самых разнообразных сортов стекла: электровакуумное, светотехническое, оптическое, химико-лабораторное, термометрическое, медицинское, тарное, хрусталь-

ное... В их состав могут, помимо обязательного оксида кремния, входить оксиды разных элементов, в том числе алюминия, кальция, магния, бария, натрия, калия, железа, бора, цинка и даже мышьяка (например, в молочном светотехническом стекле).

Все знают, что основной недостаток многих стекол — их хрупкость. Огромная масса стеклянных изделий ежедневно превращается в стеклянный бой. Помимо экономических убытков, разбитое стекло представляет опасность, так как свежий скол стекла — одно из самых острых веществ в мире. Недаром только что надломленную пластинку стекла можно использовать в качестве режущего инструмента в микротоме — приборе, делающего тончайшие срезы биопрепаратов для биологических исследований. Но, оказывается, стекло можно сделать не только очень прочным, но и не дающим острых осколков.

Эта история началась давно — в XVII веке. Английский принц Руперт (полный титул — пфальцграф Рейнский, герцог Баварский) имел все шансы сделать блестящую военную карьеру. Но, оставив военную службу, он посвятил последние годы своей жизни искусству и науке. Одно из его открытий — закаленное стекло. Что же это такое?



Лабораторный прибор из термостойкого стекла на марке (ГДР, 1959, 25 пфенигов), посвященной 75-летию начала производства такого стекла в Иене

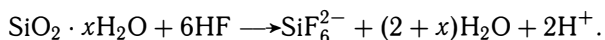
Все знают, что бывает, когда в графин или граненый стакан из толстого стекла наливают крутой кипяток: стекло ломается. Это происходит потому, что стекло — очень плохой проводник тепла; оно прогревается в сотни раз медленнее, чем, например, медь. Поэтому когда внутренняя часть стакана уже горячая, внешние слои стекла еще холодные. В результате теплового расширения наружная часть изделия испытывает огромные нагрузки, которые часто не выдерживает. Чтобы толстостенные стеклянные изделия не разрушались, их следует нагревать (и охлаждать) медленно. Тем более это относится к изготовлению различных изделий из стекла: после формования изделия из полужидкой стеклянной массы его охлаждают до комнатной температуры очень медленно. Делается это в специальных печах, в которых температура понижается в течение многих часов. Эта процедура называется отжигом стекла, а полученное таким образом изделие — отожженным.

В плохо отожженном стекле остаются внутренние напряжения, которые никак не изменяют внешний вид стекла (они видны только в поляризованном свете), но сильно ухудшают его механические свой-



ства. Эти напряжения часто концентрируются на краях, утолщенных частях изделий. В листовом стекле они могут следовать одно за другим, образуя как бы цепочку. Такое стекло очень трудно отрезать по прямой линии: неравномерно распределенные напряжения уводят трещину в сторону от нанесенной алмазом царапины.

Но отжечь стекло — только полдела. Поверхность даже хорошо отожженного стекла, как правило, ослаблена множеством мельчайших трещинок, царапин, которые могут быть даже не видны невооруженным глазом. Особенно опасны микротрещины на краях стеклянных изделий. Именно с них и начинается разрушение стекла. Под нагрузкой на концах трещинок концентрируются очень большие напряжения; трещина увеличивается и в конечном счете прорезает все изделие — оно раскалывается на части. Если каким-либо способом «залечить» поверхность стекла, сделать ее очень ровной и гладкой, то такое стекло станет намного прочнее. Сделать это можно разными способами. Один из них — химическое травление поверхности. Например, если обычное оконное стекло опустить на несколько минут в смесь фтороводородной (плавиковой) и серной кислот, то с его поверхности будет стравлен слой толщиной до 0,1 мм. Оксид кремния из состава стекла при этом переходит в растворимый фторосиликат:



Чтобы обработанное таким образом стекло вновь не покрылось трещинками и царапинками из-за попадания на него пыли, а также для защиты от атмосферной влаги (она тоже понижает прочность стекла), его поверхность после сушки покрывают защитной пленкой из кремнийорганических соединений. Частично «залечить» трещинки в только что купленном стакане можно и в домашних условиях. Для этого его надо осторожно нагреть в воде до ее кипения и продолжать кипячение еще минут десять. Такой стакан будет жить дольше.

В промышленности для упрочнения стекла его закаляют. Закалку осуществляют путем резкого охлаждения горячего стекла. Посмотрим, что будет, если расплавленное стекло вылить в холодную воду. Кажется бы, огромный перепад температур должен привести к немедленному растрескиванию стекла на мельчайшие кусочки. Так оно обычно и бывает. Но если выливать расплавленное стекло в воду понемногу, отдельными каплями, то они не растрескиваются и после охлаждения остаются целыми. Если стекло нагрето до очень высокой температуры (когда оно совсем жидкое), и падает в воду с достаточно большой высоты, то во время падения капелька стекла превращается в почти идеальный шарик. Если же кончик стеклянной палочки расплавить на



обычной горелке, которой пользуются стеклодувы, то образуется довольно вязкая капля, которая как бы нехотя отрывается от палочки и при этом тянет за собой стеклянную нить. При попадании в холодную воду такая капля принимает форму слезинки с длинным хвостиком. При вхождении в воду скорость падения капли резко замедляется, тогда как ее полужидкий хвост продолжает двигаться с прежней скоростью. В результате хвостик у застывшей капли получается в виде змейки. Именно такие капли получил впервые принц Руперт, поэтому они названы его именем (другое название — батавские слезки).

То, что слезки остаются целыми — далеко не самое удивительное их свойство. Они исключительно прочные: выдерживают сильные удары молотком по толстой грушевидной части без малейших последствий. Но есть у слезки ахиллесова пята:

стоит надломить ее тонкий хвостик поближе к основанию, как вся капля с треском рассыпается на мельчайшие кусочки. Если проводить этот эксперимент в темноте, то иногда видно свечение. Рассыпание слезок может происходить с такой силой, что если проводить опыт в стакане с водой, он разбивается, как при взрыве!

Чтобы объяснить необычные свойства слезок, рассмотрим более подробно процесс их образования. При охлаждении капли возникают силы, которые тянут наружный слой внутрь, создавая в нем напряжения сжатия, а внутреннее ядро — наружу, создавая в нем напряжения растяжения. Отжиг (длительный нагрев при 100°C) приводит к снятию напряжений, так как при повышенных температурах частицы стекла приобретают подвижность и переходят на свои «удобные» места.

Описанные свойства «рупертовых слез» присущи в большей или меньшей степени всем стеклянным изделиям, которые не прошли отжиг. Такое стекло называется закаленным. Болонские стеклодувы, например, изготавливали круглые сосуды с толстым дном, которые быстро охлаждали на воздухе. Эти сосуды (их называли болонскими склянками) выдерживали сильные удары без разрушения. Но уже незначительные повреждения внутренней их части, например, царапины, приводили к разрыву сосуда на части.

Итак, резкое охлаждение (закалка) стекла, может сделать его очень прочным. Это свойство закаленного стекла широко используется на практике. Если напряжения создаются в стекле направленно и равно-

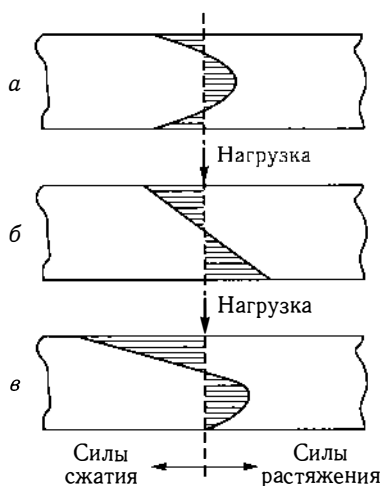




мерно, то они в значительной степени упрочняют стекло. Чтобы понять, почему это возможно, рассмотрим лист быстро охлажденного с обеих сторон стекла.

Как и в случае шарика, наружные слои такого стекла будут испытывать сильное сжатие, которое по мере продвижения внутрь листа сначала уменьшается, а потом переходит в напряжение растяжения — оно максимально в центре, как это показано на рисунке. Распределение напряжений в нижней половине листа зеркально повторяет картину в верхней части.

Рассмотрим теперь, как будут вести себя под нагрузкой обычное и закаленное стекло. Положим лист стекла на две опоры и надавим сверху. В обоих случаях верхняя изогнутая часть стекла будет испытывать



Распределение напряжений в стекле при изгибающей нагрузке: *а* — напряжение в листе закаленного стекла без нагрузки; *б* — напряжение в отожженном стекле; *в* — напряжение в закаленном стекле под нагрузкой

сжатие, а нижняя часть — растяжение. Для листа из незакаленного стекла распределение напряжений показано на рисунке *б*. Очевидно, что максимальные нагрузки приходятся на самые внешние слои — а они как раз и самые слабые — по причинам, о которых говорилось выше. При этом стекло начнет разрушаться снизу, так сжатие оно выдерживает в десять раз лучше, чем растяжение — как, впрочем, и другие материалы.

Продлеваем ту же операцию с закаленным стеклом. Здесь прилагаемая механическая нагрузка приведет к напряжениям, которые будут налагаться на уже имеющиеся в стекле. Казалось бы, это должно только ухудшить дело. Действительно, в верхней части стекла суммарное напряжение сжатия еще более вырастет, как показано на рисунке *в*. Но дальше сложение напряжений приведет к тому, что наиболее опасные напряжения растяжения

будут максимальными где-то внутри листа, тогда как вблизи нижней поверхности напряжения могут оказаться очень малыми. Итак, под влиянием изгибающего усилия закаленное стекло испытывает по сравнению с отожженным стеклом большее сжатие в верхнем слое и меньшее растяжение в нижнем слое. В результате на лист закаленного стекла, лежащего на двух опорах, может встать несколько человек —



лист прогнется в 4–5 раз сильнее, чем обычное стекло, но не сломается! Закаленное стекло значительно превосходит обычное и по термическим нагрузкам — оно выдерживает перепады температур до 270°C , тогда как обычное растрескивается уже при быстром изменении температуры на 70°C .

Опыты по получению промышленного закаленного стекла начали проводиться в последней четверти XIX века. Изобретателем особого «твердого стекла» считается итальянец Де Ла Басти. Стекланные изделия, нагретые до красного каления, но не потерявшие еще своей формы, он погружал в ванну со смесью расплавленного жира и растительного масла, смешанных в определенной пропорции. Такую смесь можно было нагреть до нужной температуры (обычно от 150 до 300°C) и таким образом регулировать скорость охлаждения в зависимости от состава стекла, формы изделия и его размеров. Испытывались и другие способы закалки —



Закаленное стекло гнется, но не ломается

в расплавленном парафине при 200°C , перегретым водяным паром, охлаждение листового стекла сдавливанием между холодными металлическими (или металлической и глиняной) пластинами. Такие опыты, в частности, проводил немец Ф.О. Шотт, который в 1886 г. основал знаменитый стекольный завод (шоттовское стекло и поныне известно во всем мире; из него делают и лабораторную посуду высокого качества). Отличить закаленное стекло от простого можно по его оптическим свойствам: закаленное стекло обладает двойным лучепреломлением и в поляризованном свете будет казаться окрашенным.

В настоящее время закаленное стекло производят в большом количестве. Для закалки листового стекла его нагревают до 600 – 650°C и затем быстро охлаждают путем равномерного обдувания воздухом на специальной обдувочной решетке. При этом в стекле создаются сильные и равномерно распределенные напряжения. Такое стекло по своим термическим и механическим свойствам значительно превосходит обычное. Например, листовое отожженное стекло толщиной 5–6 мм выдерживает без разрушения удар стального шара массой 800 г при его падении с высоты не более 15 см. Если же это стекло закалить, то оно уже сможет выдержать без разрушения удар тяжелого стального шара при его падении с высоты 120 см! Прочность на изгиб у закален-



ного стекла тоже в 4–5 раз выше, чем у обычного. Такое «небьющееся» стекло применяют для остекления вагонов, автомобилей, самолетов и т. д. Главная его особенность в том, что при аварии оно не дает, как обычное стекло, больших кусков с очень острыми краями, которые исключительно опасны, а рассыпается на небольшие (примерно 3–5 мм) кусочки округлой формы без острых краев. Для еще большей безопасности передние стекла автомобилей делают из так называемого триплекса: комбинации из двух листов обычного или закаленного стекла, склеенных прозрачным и упругим слоем синтетического полимера. При ударе осколки такого стекла остаются на месте, так как удерживаются полимером.

Автомобильные фары

Когда-то у карет, а потом и у первых автомобилей в фарах светили... горящие парафиновые свечи! Затем их сменили карбидные фары, с которыми возни было не меньше. Зато горели они намного ярче. В таких лампах свет давал горящий газ — ацетилен, который получался в реакции карбида кальция с водой: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$. Значит, у шофера был небольшой химический реактор, в который загружались куски карбида, а из специального бачка подавалась вода.

В 1910-х годах в фарах автомобилей появились лампы накаливания. Такие лампы до сих пор наиболее распространены, в том числе и в быту. В них ток раскаляет вольфрамовую спираль, которая испускает свет. Чем сильнее раскалено твердое тело, тем больше оно излучает свет. Спирали в лампах потому и делают из вольфрама, что это самый тугоплавкий из всех металлов. Толщина и длина спирали рассчитаны так, чтобы ее температура была намного ниже температуры плавления вольфрама (3380 °C), иначе нить перегорела бы очень быстро. Но даже при 2700 °C, т. е. при температуре на 700° ниже температуры плавления, вольфрам испаряется достаточно быстро.

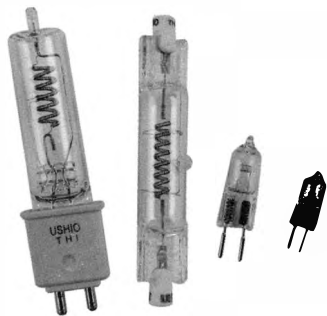
Вольфрамовая спираль очень тонкая, поэтому она может легко перегореть. Как это происходит? Даже новая вольфрамовая спираль не идеально гладкая. Где-то она чуть тоньше, где-то на ней есть бороздки, ямки и царапины, пусть и микроскопические. Именно в этих местах спираль разрушается быстрее, чем на соседних, более гладких участках. Способствует этому не только испарение вольфрама, но и его коррозия, вызываемая примесями водяных паров, которые всегда есть в баллоне; при высокой температуре легко идет реакция $\text{W} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{WO}_2 + 2\text{H}_2$. Дальше в дело вмешиваются простые законы электротехники: там, где спираль стала чуть тоньше, ее электрическое сопротивление увеличивается. Поэтому более тонкие места спирали нагреваются при прохождении тока до более высокой температуры, чем соседние участки, и,

следовательно, они начинают «худеть» еще быстрее. Как известно, «где тонко, там и рвется»: температура какого-то участка спирали достигает температуры плавления вольфрама, этот участок оплавляется, капля металла вбирает в себя вещество с соседних участков, и очень скоро в этом месте спираль перегорает. Иногда такие наплывы бывают настолько заметными, что их можно увидеть и невооруженным глазом.

Итак, необходимо было замедлить испарение вольфрама со спирали. Но как это сделать? Есть по крайней мере три способа. Первый — понизить температуру спирали. Однако при этом резко упадет световая отдача — лампа будет светиться тускло и иметь красноватый оттенок. Именно такими были первые электролампы. Значит, этот путь не годится. Второй способ — заполнить баллон газом, который был бы инертен по отношению к вольфраму и в то же время чисто механически мешал бы атомам металла покидать спираль. Таких газов известно не так уж много. Это азот и инертные (благородные) газы. Очевидно, что чем больше размеры молекул газа и чем они тяжелее, тем с большим успехом они будут выполнять возложенную на них функцию. Поэтому уже давным-давно не делают вакуумные электрические лампы. После откачки воздуха баллон заполняют тем или иным газом. Раньше это был чистый азот, теперь это чаще всего смесь аргона (86%) и азота (14%). И если первая лампа Эдисона, зажженная 21 октября 1879 г., горела 40 ч, то аргоновая горит уже в 20 раз дольше. В последние годы многие лампы заполняют криптоном, иногда с примесью ксенона («криптоновые» лампы легко отличить по их грибовидной форме и меньшему размеру). Криптон позволил увеличить срок службы лампы до 3000 ч. Атомы криптона более чем вдвое тяжелее атомов аргона, движутся они медленнее, поэтому теплопроводность криптона значительно ниже, чем у аргона. Значит, колба криптоновой лампы будет греться меньше, и габариты лампы можно уменьшить. А больший размер атомов криптона позволяет повысить температуру нити, так как испарившиеся со спирали атомы вольфрама после столкновения с атомами криптона сильно (примерно в три раза) уменьшают свою скорость, а это повышает вероятность столкновения атома вольфрама с раскаленной спиралью и «прилипания» к ней. Это делает криптоновую лампу более экономичной, увеличивает освещенность и приближает ее свет к белому. Чистый ксенон был бы, конечно, еще лучше, но он слишком дорог (в воздухе его почти в восемь раз меньше, чем криптона).

Третий и самый совершенный на сегодняшний день способ увеличения срока службы спирали заключается в том, что в баллон, помимо инертного газа, вводят некоторое количество галогена, обычно иода. На первый взгляд это кажется парадоксальным: ведь галогены — наиболее реакционноспособные элементы! Хотя вольфрам не относится к особо

активным металлам, с галогенами он реагирует легко, особенно при нагревании. Тем не менее, в «галогенной» лампе можно значительно — на сотни градусов — повысить температуру спирали, доведя ее до 3000°C , что увеличивает светотдачу вдвое. Мощная галогенная лампа выглядит лилипутом по сравнению с обычной лампой такой же мощности.



Галогенные лампы

Почему же галогены увеличивают срок жизни спирали? Все объясняется так называемым галогенным циклом, который был открыт еще в 1915 г. американским физикохимиком Ирвингом Ленгмюром, лауреатом Нобелевской премии по химии за 1932 г. С помощью галогенного цикла

вольфрам, испарившийся со спирали и осевший на внутренней поверхности стеклянной колбы, реагирует с галогеном, образуя газообразные соединения, которые разлагаются на раскаленной спирали, «залечивая» более тонкие места. Как показали исследования, летучие йодиды вольфрама разлагаются на поверхности раскаленной нити быстрее, чем в газовой фазе рядом с ней, почти при той же температуре. Значит, в галогенных лампах спираль можно нагреть до более высокой температуры, резко увеличив ее светимость. Однако повышение температуры спирали неизбежно приводит и к более сильному разогреву колб в галогенных лампах. Простое стекло такие температуры не выдерживает, поэтому приходится помещать спираль в трубку из кварцевого стекла. Первые патенты на галогенные лампы были выданы лишь в 1949 г., а их промышленный выпуск был налажен еще позже. Поскольку йод сам сильно поглощает свет, его в лампе очень мало. Галогенные лампы имеют отличные световые характеристики, поэтому эти лампы, несмотря на их высокую стоимость, широко используются везде, где нужен мощный и компактный источник света, — в кинопроекторах, автомобильных фарах и т. д. Первую автомобильную галогенную лампу представила в 1962 г. фирма Hella, а потом такие лампы с высокой световой отдачей стали уже массовым явлением.

Часто у автомобилей можно увидеть необычайно яркий свет из фар — чисто белый или с голубым оттенком. Это светят дуговые ксеноновые



Ксеноновая автомобильная лампа

лампы. У такой лампы нет нити накаливания, поэтому перегорать там нечему. Принцип работы таких ламп другой. В шаровидный баллон из тугоплавкого кварцевого стекла помещают смесь газов, в основном ксенона с различными добавками. Этот баллон для безопасности помещают во второй, внешний. Под действием короткого высоковольтного импульса (до 28000 В) между электродами лампы возникает дуговой разряд. А уже после того, как лампа зажглась, необходимо уже совсем небольшое напряжение, для поддержания ее горения. Преимущество таких ламп в том, что при меньшем потреблении энергии ксеноновая лампа светит вдвое ярче галогенной лампы накаливания. Она имеет и больший срок службы. Кроме того, в отличие от галогенной, ксеноновая лампа не боится ударов и сотрясений. Но если галогеновые лампы, как и все лампы накаливания, зажигаются почти моментально, то ксеноновые загораются и набирают яркость лишь постепенно, за несколько секунд. Значит, помогать такой фарой не получится.



Нельзя, однако, исключить, что со временем и галогенные, и ксеноновые лампы будут вытеснены еще более экономичными — светодиодными. Достоинств у таких ламп много. Они занимают гораздо меньше места, а срок их службы значительно выше.

Каучук для шин — и не только

Когда испанцы в конце XV века, а потом португальцы попали в Америку, они увидели у местных жителей необычное вещество. Слепленный из него мяч был упругим и отскакивал от твердой поверхности. Ничего подобного европейцы никогда не видели. Это был натуральный каучук. Его делали из млечного сока некоторых растений, в основном бразильской гевеи. Если на дереве сделать надрез, из него начнет вытекать молочная жидкость — латекс (на латыни *latex* — сок), в которой рассеяны мельчайшие капельки каучука — точно так же, как рассеяны капельки масла в обыкновенном молоке. При долгом стоянии

более легкие капельки поднимаются вверх, и если их в млечном соке много, они образуют слой, похожий на сливки. При нагревании из него испаряется вода и остается упругое вещество — каучук. Из него можно было делать не только мячи, но и сосуды, не пропускающие воду, непромокаемую обувь. На языке индейцев тупи-гуарани «кау» — дерево, «учу» — течь, плакать, т. е. дословно каучук — «слезы дерева». Впоследствии выяснилось, что каучук встречается у многих растений, дающих млечный сок, даже в соке одуванчика. Но чаще всего каучука в латексе очень мало.



Сбор латекса изображен на марках разных стран

Долгое время каучук оставался забавной диковинкой. В 1770 г. английский химик Джозеф Пристли обнаружил, что с помощью каучука можно стирать написанное карандашом. Так появился ластик. Это и было единственным применением нового материала. Правда, каучук пытались приспособить и для более полезных дел. Например, для получения непромокаемых тканей, потому что каучук не намокал в воде и не пропускал ее. Сначала ткань пытались натирать горячим каучуком с помощью щеток (при нагреве каучук разжижается). Более удобный способ придумал в 1823 г. шотландский изобретатель Чарльз Макинтош. Он изготовил непромокаемую ткань, состоящую из двух слоев материи, склеенных раствором каучука в минеральном масле (его получали из каменного угля). Получился непромокаемый материал, из которого можно было сшить плащ для защиты от дождя, который называли «макинтошем». Кстати, это не единственная заслуга Макинтоша: он изобрел также способ получения хлорной извести, способ превращения в сталь ковкого чугуна, усовершенствовал производство берлинской лагури и процесса крашения тканей.

Однако вскоре выяснилось, что новая одежда не так хороша, как казалось: в жару каучук становился полужидким, липким и плохо пахнущим, а при отрицательных температурах он твердел и трескался. Из каучука пытались делать и другие вещи, например, пробки для бутылок, шланги для соединения стеклянных трубок. Но с ними происходило то

же, что и с плащами: в холодное время они трескались, а в жаркое текли.

Выход нашел в 1839 г. американский изобретатель Чарльз Гудьир. Сначала он попытался улучшить качество изделий, вводя в каучук оксиды магния и кальция, обрабатывая его азотной кислотой и солями висмута и меди. Однако результаты были более чем скромными. Успех пришел, когда Гудьир нагрел сырой каучук с оксидом свинца и серой. В результате получилась эластичная масса, которую называли резиной (в русский язык это слово пришло из французского, в котором оно означало смолу). А сам процесс получил название вулканизации — по имени римского бога огня Вулкана (в Греции его называли Гефестом). Резина не ломалась в холодную погоду и не текла даже в сильную жару. Она обладала и другими полезными свойствами: была намного более эластичной, чем каучук; ее можно было сильно растягивать и скручивать, и она всегда принимала исходную форму. Резина оказалась стойкой к веществам, в которых растворялся сырой каучук: она, например, набухает в бензине, но не растворяется в нем.

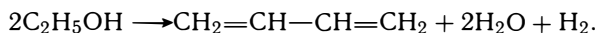
Причин преобразования каучука в резину в то время, конечно, не понимали. Но это не мешало широкому распространению нового материала. К 1890 г. мировое потребление природного каучука достигло 27 тыс. тонн, к 1910 г. — 96,5 тыс., еще через 10 лет — более 340 тыс. тонн. К середине XX века спрос исчислялся уже миллионами тонн! Долгое время монополистом по добычанию латекса была Бразилия. Однако во второй половине XIX века плантации Гевеи появились в английских колониях Юго-Восточной Азии. Особенно важным, а впоследствии даже стратегическим материалом, природный каучук стал, когда их него начали в огромных масштабах изготавливать шины для автомобилей, а потом и самолетов. Каучук становился все дороже, требовалось его все больше. Для изготовления комплекта из четырех автомобильных шин нужно было 100 кг каучука, тогда как одно дерево гевеи давало в среднем всего около 5 кг в год.

Конечно, химики давно интересовались составом этого удивительного материала. При нагревании каучука он разлагался, и из него отгонялась легкокипящая (всего при 34 °C) жидкость, которая стала первым известным химикам диеном, т. е. веществом с двумя двойными связями в молекуле: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$. Английский химик Чарльз Гревил Уильямс в 1860 г. придумал для этого вещества, сыгравшего в будущем громадную роль, название «изопрен»: в этой молекуле есть фрагмент хорошо известного изопропилового спирта $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ (с двойной связью $\text{C}=\text{C}$), а суффикс — ен указывает на наличие в молекуле двойной связи (как в этилене, пропилене и других алкенах). В 1879 г. французский химик Гюстав Бушарда сделал чрезвычайно важное от-

крытие: он показал, что изопрен под действием соляной кислоты превращается в каучукоподобную массу, очень похожую на исходный каучук.

Со временем стало понятным, что каучук — природный полимер, в котором отдельные звенья изопрена соединены в длинную цепочку. Эти цепочки беспорядочно перепутаны. Когда каучук растягивают, цепочки тоже частично растягиваются и немного распутываются. При нагревании молекулы каучука начинают более свободно скользить относительно друг друга — вещество начинает течь, и его исходная форма не восстанавливается. Поскольку в молекуле изопрена — исходного мономера две двойные связи, а в ходе полимеризации затрагивается только одна из них, в образовавшейся цепочке каучука содержится много свободных связей $C=C$, обладающих высокой реакционной способностью. В процессе вулканизации атомы серы вступают с ними в реакцию, как бы «сшивают» друг с другом разные полимерные цепи мостиками из двух атомов серы: $\sim C-S-S-C\sim$. Вместо отдельных молекул получается сетка. Сшивки происходят во многих местах, а их число зависит от того, сколько взять серы. Если серы мало, ячейки у сетки будут редкими, а резина получится мягкой и легко растягивающейся. Если серы взять больше, резина будет более тугой и твердой. Если же серы будет очень много, вместо резины получится неэластичный твердый материал — эбонит.

Начались поиски экономически приемлемого способа синтеза изопрена, которые долгое время не давали удовлетворительных результатов. Впервые вещество, похожее на каучук, получили немецкие химики в 1879 г. Но он оказался намного хуже природного. В 1908 г. работавший в Петербурге Сергей Васильевич Лебедев тоже занялся вопросом полимеризации диенов. Вместо изопрена (2-метил-1,3-бутадиена) он начал работать с более простым диеном — дивинилом (1,3-бутадиеном) $CH_2=CH-CH=CH_2$. Этот диен можно было получить из этилового спирта. При температуре $450^\circ C$ в присутствии катализаторов (оксиды цинка и алюминия) две молекулы спирта превращаются в одну молекулу бутадиена:



В 1927 г. Лебедев смог получить синтетический каучук полимеризацией бутадиена с использованием в качестве катализатора металлического натрия. И в 1932 г. по методу Лебедева на двух заводах в Ярославле и Воронеже впервые в мире было налажено крупномасштабное промышленное производство натрий-бутадиенового каучука. С тех пор основным потребителем синтетического каучука (СК) стали шинные заводы; остальной каучук идет на изготовление обуви, ленточных транспортеров, шлангов, электроизоляции и др. Кроме изопрена и бутадиена

на, для производства СК используются также хлоропрен, стирол, этилен, акрилонитрил, а также их сополимеры. Такой полимер состоит из элементарных звеньев двух различных типов; примером может служить бутадиенстирольный каучук.

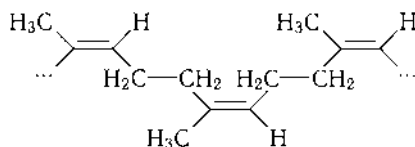
Пока строение природного каучука не было в точности установлено, работы по получению синтетического каучука носили в основном эмпирический характер. Примером может служить история получения неопрена. Он был впервые получен в апреле 1930 г. в лаборатории американского химика Уоллеса Хьюма Карозерса. Причем открытие было совершено случайно в результате работ с неочищенными моно- и дивинилпроизводными ацетилена: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Прежние работы, проводимые в компании «Дюпон» с тщательно очищенными мономерами, не давали желаемого результата. И Карозерс понял, что дело в примесях. Эта примесь была выделена, и она при полимеризации дала новый тип каучука. Примесью оказался 2-хлор-1,3-бутадиен $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$, который по аналогии с изопреном получил название хлоропрена. Оказалось, что этот мономер полимеризуется в сотни раз быстрее, чем изопрен, давая каучукоподобный полимер цветом от светло-янтарного до темно-желтого. Он заметно отличался от известных до того типов искусственного каучука. А по устойчивости к маслам, растворителям, агрессивным средам и солнечному ультрафиолету он превосходил даже натуральный каучук. И уже в следующем году началось промышленное производство хлоропренового каучука под фирменным названием Neoprene. Неопрен получил широкое распространение. Из него делают уплотнители, шланги, рукава, прорезиненные ткани, оболочки кабелей, антикоррозионные покрытия, пластификаторы...

И все же больше всего промышленность нуждалась в изопреновом каучуке. Однако, несмотря на значительные усилия многих исследователей, искусственный каучук уступал по своим свойствам природному. Чтобы получить каучук, не отличающийся от природного, потребовались многолетние усилия многих химиков. Не зная, как устроено вещество, можно попытаться создать новые материалы только эмпирически — путем перебора различных вариантов. Иногда такой способ помогает — перебрав сотни и тысячи вариантов, можно действительно случайно наткнуться на что-то интересное или практически важное. Но часто этот метод оказывается настолько трудоемким, что практически не может быть использован. Поэтому у химиков не было никаких шансов получить искусственный каучук, не отличающийся по своим качествам от

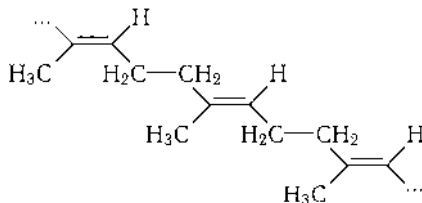


натурального, пока не была разработана теория строения полимерных соединений. Только после этого можно было целенаправленно двигаться к цели. Поэтому одновременно с усовершенствованием технологии велись исследования строения каучука и его свойств.

Сначала нужно было установить, чем природный каучук отличается от синтетического, имеющего такой же элементный состав. В 1924 г. один из создателей химии полимеров немецкий химик Герман Штаудингер установил, что в природный каучук — это полимер. В его молекуле соединены друг с другом в цепочку много тысяч изопреновых звеньев. Проведенные в дальнейшем рентгеноструктурные исследования пролили свет на уникальные свойства природного каучука. Оказалось, что он относится к так называемым стереорегулярным полимерам: все мономерные звенья в нем соединены одним способом — так, что они располагаются по одну сторону от оставшихся двойных связей. Такое расположение получило название *цис-конфигурации* (от *лат.* *cis* — по эту сторону). Таким образом, природный каучук — это 1,4-*цис*-полиизопрен:



Известен также природный полимер — гуттаперча, представляющая собой *транс*-1,4-полиизопрен (на латыни *trans* — по ту сторону), в котром мономерные звенья расположены по разные стороны от двойной связи:



Строение молекул гуттаперчи приводит к тому, что она менее эластична.

Когда в колбе или в промышленном реакторе проводили полимеризацию изопрена, его звенья соединялись друг с другом случайным способом, давая нерегулярный каучук. Трудности, с которыми столкнулись все прежние попытки синтезировать каучук или каучукоподобные вещества, были связаны с невозможностью управлять ходом полимеризации исходного соединения — бутадиена или изопрена — так, чтобы получить определенную пространственную структуру. В результате син-

тетические продукты содержали цепи с хаотическим чередованием *цис*- и *транс*-структурных единиц. Хотя получаемые вещества отчасти напоминали природный продукт, ни одно из них не соответствовал ему полностью.



Портрет Карла Циглера на марке островного государства Антигуа и Барбуда (1995, 1 восточно-карибский доллар)



На итальянской марке (1984, 850 лир) рядом с портретом Джулио Натты приведена молекулярная модель синтезированного им стереорегулярного полипропилена

Нужно было найти способ получения именно *цис*-полимера. Это удалось, когда были разработаны особые катализаторы, управляющие правильным пространственным расположением молекул мономера в ходе их полимеризации. Такие катализаторы разрабатывались в Италии под руководством Джулио Натты и в Германии под руководством Карла Циглера. Эти катализаторы на основе органических производных алюминия и титана позволили получать различные полимеры регулярного строения, в том числе пролипропилен. За эти исследования оба химика получили Нобелевскую премию по химии за 1963 г.



На почтовых марках Малайзии (1968; 25, 30 и 50 центов), выпущенных к Международной конференции по природному каучуку в Куала-Лумпуре, показаны сбор природного латекса, готовая к отправке его упаковка и конечный продукт — шины. На левой марке также приведена молекулярная модель элементарного изопренового звена природного каучука

В настоящее время производится множество различных синтетических каучуков — изопреновые, бутадиеновые, бутадиен-стирольные, этилен-пропиленовые, хлоропреновые, бутадиен-нитрильные, кремнийорганические, акрилатные, уретановые, пропиленоксидные и другие. И каждый из них имеет свою область применения. Тем не менее, синтетические каучуки не вытеснили полностью природный каучук, хотя синтетических производится в несколько раз больше. Натуральный каучук, помимо прочего, используется в больших количествах для производства жевательной резинки. В основном натуральный каучук добывают в странах Юго-Восточной Азии — Таиланде, Индонезии, Малайзии, Вьетнаме, Китае.

Алюминий в автомобилестроении

Легкий алюминий (он втрое легче железа) недаром называют «крылатым металлом». Однако алюминий и его сплавы широко используют не только в самолетах и ракетах. Автомобиль, детали которого сделаны из алюминия, может быть на четверть легче, чем сделанный из стали. В результате экономится много бензина. При этом алюминий не только легкий, он практически не подвержен коррозии. Еще в конце XIX века был сделан автомобиль с алюминиевым корпусом, но тогда это было экзотикой. В современном «Ауди» (модель А8) кузов, сделанный из алюминия, легче стального на 240 кг! Широко используется алюминий и при сборке автомобилей других марок, и особенно — спортивных, где учитывается каждый килограмм веса машины.

Алюминий — один из самых распространенных и дешевых металлов. Без него трудно представить себе современную жизнь. Но так было не



Французская марка (1955, 18 франков), посвященная столетию получения алюминия по способу Сент-Клер Девиля

всегда. Чтобы алюминий стал доступным, потребовались многолетние усилия химиков, металлургов, инженеров. Алюминий стал известен человечеству сравнительно недавно. Впервые увидел, как выглядит этот металл, датский физик Ханс Кристиан Эрстед в 1825 г., известный своими работами по электромагнетизму. Он пропускал хлор через раскаленную смесь оксида алюминия с углем. При этом оксид алюминия превращался в хлорид AlCl_3 . Далее Эрстед нагревал безводный хлорид со сплавом калия и ртути (амальгамой калия). Очень активный металл калий вытеснял алюминий из хлорида: $\text{AlCl}_3 + 3\text{K} \rightarrow \text{Al} + 3\text{KCl}$. Спустя 30 лет французский химик Анри Этьен Сент-Клер Девиль усо-

вершенствовал способ получения алюминия. Он восстанавливал его из хлорида более дешевым металлическим натрием. Но все равно этот металл оставался очень редким и дорогим. Когда в 1855 г. на Всемирной выставке в Париже был выставлен большой слиток алюминия, полученный методом Сент-Клер Девиля, на него смотрели, как на драгоценность: алюминий тогда стоил дороже золота!

Почему же алюминий был таким дорогим? Ведь в земной коре его очень много — 8%; это вдвое больше, чем железа, и в 350 раз больше, чем меди, цинка, хрома, олова и свинца вместе взятых! Как писал более 100 лет назад Д. И. Менделеев, из всех металлов «алюминий есть самый распространенный в природе; достаточно указать на то, что он входит в состав глины, чтоб ясно было всеобщее распространение алюминия в коре земной... Металлический алюминий, обладая большою легкостью и прочностью и малою изменчивостью на воздухе, очень пригоден для некоторых изделий...». Тем не менее, такой распространенный металл долго не могли получить в больших количествах. Объясняется это высокой химической активностью алюминия. Это означает, что он легко соединяется с другими элементами. В горных породах алюминий настолько прочно связан с кислородом, что для его «освобождения» требуется затратить очень много энергии. Высокая химическая активность алюминия на первый взгляд может показаться странной: ведь алюминиевая кастрюля или ложка вполне устойчивы на воздухе, не разрушаются в кипящей воде. Алюминий, в отличие от железа, не ржавеет. Химики давно разгадали этот секрет алюминия. Оказывается, на воздухе металл покрывается очень тонкой, но прочной «броней» из оксида алюминия. Если лишить алюминий защитной оксидной пленки, металл тут же проявит свою истинную сущность: прямо на глазах он начнет рассыпаться в белый порошок, будет энергично реагировать с водой.

Современный способ получения алюминия был открыт в 1886 г. молодым американским исследователем Чарльзом Мартином Холлом. Химией он увлекся еще в детстве. Став в 16 лет студентом, Холл услышал от своего преподавателя, что если кому-нибудь удастся разработать дешевый способ получения алюминия, то этот человек окажет огромную услугу человечеству. И тут Холл заявил во всеуслышание: «Я получу этот металл!» Шесть лет продолжалась упорная работа. Холл пытался получать алюминий разными методами, но безуспешно. Наконец, он попробовал извлечь этот металл с помощью электричества. Опыт удался: Холл и всегда помогавшая ему сестра получили десяток маленьких алюминиевых шариков. Сейчас эти шарики хранятся в музее Американской Алюминиевой компании. Независимо и практически од-

новременно с Холлом аналогичный процесс разработал французский химик Поль Эру. Поразительны и два других совпадения: оба ученых родились и умерли в один год.



На марке Ганы (1991, 80 седи) — образец боксита, основной руды для получения алюминия

Холл и Эру получали алюминий электролизом расплава боксита в криолите. Метод Холла–Эру позволил получать с помощью электричества сравнительно недорогой алюминий в больших масштабах. Если с 1855 до 1890 гг. было получено лишь 200 тонн алюминия, то за следующее десятилетие по методу Холла во всем мире получили уже 28000 тонн этого металла! Сейчас во всем мире ежегодно получают более 10 млн тонн алюминия. Производство требует больших затрат электроэнергии: на получение 1 тонны металла затрачивается 15000 киловатт-часов электроэнергии. Такое количество электричества потребляет большой 150-квартирный дом в течение целого месяца!

Сейчас из алюминия делают электрические провода и фольгу для пищевых продуктов, кухонную утварь и «серебряную» краску. Этот красивый и легкий металл широко используют в строительстве и авиационной технике. Чистый алюминий цветом напоминает серебро:

А за окошком в первом инее
Лежат поля из алюминия.

А. Вознесенский

Алюминий почти так же хорошо, как и серебро, отражает свет. Поэтому его используют для изготовления зеркал.

Чистый алюминий — довольно мягкий металл. Поэтому в авиа- и машиностроении, при изготовлении строительных конструкций используют значительно более твердые сплавы алюминия. Один из самых известных — сплав алюминия с медью и магнием (дуралюмин, или просто «дюраль»; название происходит от немецкого города Дюрена). Он примерно в семь раз прочнее чистого алюминия. В то же время он почти втрое легче железа. Легкость и прочность алюминиевых сплавов особенно пригодились в авиационной технике. Например, из сплава алюминия, магния и кремния делают винты вертолетов.

В настоящее время четвертая часть всего алюминия идет на нужды строительства, столько же потребляет транспортное машиностроение, примерно 17% часть расходуется на упаковочные материалы и консервные банки, 10% идет на нужды электротехники.



СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Искусственный шелк

В природе волокна — не редкость. Настоящая (природная) шелковая нить — это затвердевшие выделения двух желез, расположенных в передней части головы гусениц тутового шелкопряда. Гусеницы, перед тем, как превратиться в куколку, ткut вокруг себя кокон овальной формы длиной до 3,5 см и диаметром до 2 см. Длина содержащейся в коконе шелковой нити доходит до 3,5 км, но полностью размотать удается примерно лишь пятую часть (остальное тоже не пропадает — массу нитей разрезают на отдельные волокна, которые расчесывают и прядут). Шелковая нить очень тонкая (около 0,02 мм — в несколько раз тоньше волоса, 1 г ее имеет длину до 3600 м), поэтому перед прядением ткани несколько нитей скручивают в одну. Шелк получали в Китае еще во втором тысячелетии до н. э. Его там использовали и для шитья одежды, и вместо бумаги как материал для письма. В течение многих веков шелковое производство основывалось исключительно на природном сырье, которое добывалось в огромных количествах. Так, в 1900 г. во всем мире было добыто 17000 т шелка, из которых более 11000 т — в Китае и Японии. По химическому составу вещество натурального шелка — фиброин (от *лат.* *fibra* — волокно), брутто-формула которого $C_{15}H_{23}N_5O_6$. Это вещество белковой природы, состоящее главным образом из остатков аминокислот глицина, аланина и тирозина. Соотношение различных аминокислот в природном шелке весьма непостоянно и зависит от места производства.

Несмотря на то, что уже 100 лет назад шелковое производство (в том числе размотка коконов) было в значительной степени механизировано, шелк оставался достаточно дорогим; в начале XX века 1 пуд (16 кг) хорошего сырья стоил 400 золотых рублей (для сравнения: пуд пшеницы стоил меньше рубля). Мысль о возможности получения искусственного шелка была впервые высказана в 1734 г. французским ученым Рене Антуаном Реомюром в его шеститомном труде, посвященном жизни насекомых. Идея была проста — получить раствор шелкоподобного вещества, и из него вытянуть нить, пригодную для ткацкого станка.



Бабочка, гусеница и кокон шелкопряда, а также шелковая нить на марках Болгарии (1967)

Эта идея была осуществлена практически лишь через сто с лишним лет. В 1846 г. немецкий химик Кристиан Фридрих Шёнбейн открыл нитроцеллюлозу и впоследствии обнаружил, что это вещество способно растворяться в смеси этилового спирта и эфира. При этом получается густая сиропообразная жидкость — коллодий. Если ее продавить через фильеру — стальную пластинку с очень тонкими отверстиями, получатся быстро застывающие на воздухе нити. Используя это открытие, в 1885 г. французский химик-технолог Луи Шардонне на собственной фабрике в маленьком французском городке Безансоне организовал в промышленном масштабе производство искусственного волокна — так называемого нитрошелка. К началу XX века фабрика выпускала его уже по 1000 т в год. Исходным материалом служила целлюлоза (клетчатка) — полисахарид $(C_6H_{10}O_5)_n$, который действием азотной кислоты превращали в эфиры — нитраты целлюлозы (нитроцеллюлозу) состава $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$. Шардонне продавливал теплый (для уменьшения вязкости) раствор нитроцеллюлозы через тонкие капиллярные трубочки в холодную воду.



Портрет Шардонне на французской марке (1955, 30 франков)

Соприкасаясь с водой, раствор затвердевал, образуя нить, которая автоматически наматывалась на шпулю. Вводя в исходный раствор краситель, можно было сразу получать окрашенный искусственный шелк. Впоследствии вместо воды Шардонне применил «сухое прядение»: нить затвердевала не в воде, а в непрерывной струе теплого воздуха; это позволяло полностью возвращать в производство спирт и эфир. По патентам Шардонне фабрики искусственного шелка были построены в разных городах Франции, Германии, Бельгии. Кроме шелка, из нитрата целлюлозы в смеси с камфорой изготавливали популярную в прошлом пластмассу целлулоид.

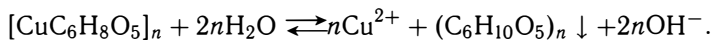
Однако нитраты целлюлозы — очень опасные вещества. Они не только чрезвычайно горючи, но и обладают взрывчатыми свойствами; достаточно сказать, что в зависимости от числа нитратных групп (т. е. величины x в формуле вещества) получают коллоксилин ($x = 0,6-0,9$) и пироксилин ($x = 3$), которые используют в производстве бездымного пороха и динамита. Платье, сделанное из нитроцеллюлозного шелка, могло сгореть в мгновение ока. Поэтому были изобретены различные способы перевода в раствор целлюлозы без ее предварительной обработки азотной кислотой. Так появился медноаммиачный шелк, в котором нет ни одного атома меди и ни одной молекулы аммиака!

Научную основу для получения этого вида шелка заложили работы швейцарского химика Маттиаса Эдварда Швейцера. За свою короткую жизнь (1818–1860) Швейцер успел внести заметный вклад в минералогию, неорганическую химию, химию природных соединений. Но, конечно, его самое известное открытие — упоминаемый во всех учебниках неорганической химии реактив Швейцера — гидроксид тетрааммин-меди(II) — аммиачное производное гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. В 1856 г. Швейцер обнаружил, что раствор этого вещества в концентрированном аммиаке красивого темно-синего цвета проявляет необычные свойства: он очень хорошо растворяет целлюлозу!

Лучше всего об этом открытии рассказал сам Швейцер в статье, опубликованной в 1857 г. «Если очищенный хлопок залить синим раствором, он скоро становится желатинообразным и липким, а хлопковые волокна расщепляются и исчезают. . . Если к отфильтрованному раствору добавить соляной кислоты, образуется объемистый белый осадок, очень похожий с виду на гидроксид алюминия. По-видимому, это вещество является целлюлозой, химический состав которой не претерпел существенных изменений. Если желатинистый осадок промыть водой, добавить иодид калия и затем хлорную воду, вещество окрашивается в коричневый цвет; следовательно, это не крахмал или крахмалоподобное вещество. Если осадок высушить на водяной бане, он сильно сжигается, превращаясь в рогообразную полупрозрачную хрупкую массу, которая похожа на сухую пастилу, но совершенно безвкусна и не прилипает к зубам».

Швейцер обнаружил также, что реактив растворяет бумагу и хлопчатобумажную ткань, шелк и шерсть, а частично — даже волосы. К удивлению Швейцера, крахмал в синей жидкости не растворялся, хотя было известно, что с химической точки зрения это «близкий родственник» целлюлозы. В 1858 г. французский химик Эжен Пелиго нашел очень простой способ получения реактива Швейцера: он действовал на мелкораздробленную медь при доступе воздуха нашатырным спиртом.

Причина растворения целлюлозы была найдена лишь в 1948 г.: катионы Cu^{2+} образуют в растворе комплексное соединение с анионами целлюлозы $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5)_n^{2-}$. Эти анионы могут существовать только в сильно щелочной среде. При подкислении раствора щелочь связывается, равновесие смещается вправо, и целлюлоза выпадает в осадок:



На основе открытого Швейцером процесса в 1890 г. был разработан метод промышленного производства медноаммиачного шелка, а производство было налажено в Германии в 1896 г. Этот шелк — пример искусственного волокна (на основе природного полимера — целлюло-

зы), в отличие от синтетических волокон, например, полиамидов (первое синтетическое поливинилхлоридное волокно было выпущено также в Германии в 1932 г.). Делают медноаммиачный шелк и сейчас, хотя и в небольших масштабах. Только вместо реактива Швейцера сейчас чаще используют другие растворители, а вместо чистой целлюлозы используют ее эфиры с уксусной кислотой CH_3COOH или с дитиоугольной кислотой $\text{HO}-\text{CS}-\text{SH}$; получающиеся волокна носят хорошо всем известные названия ацетатного и вискозного.

«Найлоновая драма»

В быту, в средствах массовой информации этот полимер называют нейлоном, хотя правильное название — найлон. Этот термин пришел из английского языка, где он пишется *nylon* и читается «най-лон». Весьма распространен миф о том, что слово *nylon* произошло от названия городов New York (*ny-*) и London (*-lon*). На самом деле название придумали в 1938 г. химики компании «Дюпон». Они взяли окончание *-on*, по аналогии со словами *cotton* (хлопок, хлопчатобумажная ткань) и *гауон* (искусственный шелк, вискоза), и просто добавили произвольно взятый слог *пул-*. Множественное число (*nylons*) вошло в английский язык в 1940 г., так стали называть найлоновые чулки.

Найлон был разработан в лаборатории Карозерса, который уже упоминался в связи с открытием хлоропрена. При чтении кратких биографий Карозерса в энциклопедиях может показаться, что его научный путь —



Карозерс с образцом нового полимера

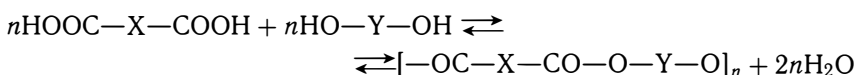
это череда блестящих открытий. На самом деле его жизнь была трагична, и одна из множества опубликованных в США биографий Карозерса так и названа: «Найлоновая драма». С юношеских лет он страдал болезнью щитовидной железы и депрессией. Некоторое время его спасала только преданность науке. Но дошло то того, что Карозерс запаял в стеклянную ампулу цианистый калий, чтобы всегда иметь его при себе — на случай, если приступы депрессии станут нестерпимыми. К сожалению, настало время, когда он воспользовался ядом: 29 апреля 1937 г., через три недели после регистрации главного патента

по найлону и спустя всего два дня после своего дня рождения (ему исполнился 41 год) создатель найлона снял комнату в гостинице «Фи-

ладельфия», заперся и высыпал содержимое ампулы в стакан с лимонадом. Он не дождался рождения своей дочери, хотя знал, что его жена беременна.

Карозерс проработал в компании «Дюпон» девять лет — до конца своей жизни. В течение этих лет он сделал ряд открытий, в том числе в теории органических реакций, получил полсотни патентов. Но прославило его открытие нейлона.

Карозерс был сторонником теории Штаудингера: в полимерах присутствуют молекулы с очень длинными цепями, атомы в которых соединены с помощью обычных химических связей. Карозерс решил доказать это положение путем химического синтеза таких цепей, используя хорошо известные реакции, например, реакцию образования сложного эфира из органической кислоты и спирта: $\text{RCOOH} + \text{R}_1\text{OH} \rightarrow \text{RCOOR}_1 + \text{H}_2\text{O}$. Очевидно, что для получения длинной цепочки необходимо взять кислоту с двумя карбоксильными группами COOH на концах молекулы и провести ее реакцию с двухатомным спиртом — диолом, имеющим две гидроксильные группы (другое название алифатических диолов — гликоли, простейшим представителем которых является этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Эта реакция действительно привела к образованию полиэфиров с молекулярной массой от 1500 до 4000; вновь образованные молекулы содержали до 25 пар мономеров. К концу 1929 г. удалось довести молекулярную массу до 6000, но это был предел — более длинные цепи не получались. Карозерс понял, что для получения максимально длинных цепей равновесие реакции:



необходимо смещать вправо, а для этого нужно как можно более тщательно удалять воду. Такой процесс, если в нем участвуют много молекул и образуется длинная цепочка, называется поликонденсацией.

В 1941 г., уже после смерти Карозерса, в результате поликонденсации ароматической терефталевой кислоты $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ с этиленгликолем $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ был получен новый замечательный полиэфир — полиэтилентерефталат $[\text{—OCOC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{—}]_n$. Волокна и изделия из него известны как лавсан, дакрон, терилен, кримплен и др. Этот полиэфир устойчив к воде и органическим растворителям, термостоек (плавится около 260°C). Его широко применяют для изготовления полиэфирных волокон и нитей, контейнеров, бутылок для различных напитков (такие бутылки обычно помечены символом ПЭТФ или PET — от *англ.* polyethyleneterephthalate). Сейчас мировое производство этого полиэфира превышает 10 млн тонн в год, причем 90%

расходуется на производство волокон. В России волокно и пленки из этого эфира называют «лавсан» — сокращение от «Лаборатория высокомолекулярных соединений Академии наук».

Одной из важнейших задач химиков было создание полимерных волокон, заменяющих шелк — самое дорогое из природных волокон, которое на 75% состоит из белка фиброина. Группа Карозерса продолжила



Марка ФРГ (1971, 20 пфеннигов) со структурой полимерной цепи полиэтилентерефталата (черные кружки — атомы углерода, белые — водорода, красные — кислорода)

работы с полиэфирами, а также начала изучать полиамиды, к которым принадлежат и белки. Карозерса, в частности, интересовало, что получится при поликонденсации двухосновных кислот с диаминами или гликолями с как можно более длинной цепью. В принципе могли получиться как кольцевые молекулы, так и очень длинные цепи. Для синтеза решили взять кислоту с уже готовой довольно длинной цепью из 16 атомов углерода — тетрадекандикарбоновую (тапсиевую). Когда ее нагрели с пропиленгликолем $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, получился смолообразный продукт, из которого вытягивались гибкие нити. А дальше случилось неожиданное: оказалось, что после охлаждения эти нити

можно сильно растянуть в очень тонкие и прочные волокна, имеющие шелковистый блеск. Измерения показали, что был получен полимер с рекордной на то время молекулярной массой более 12000.

На основании уже сформировавшихся в лаборатории Карозерса теоретических представлений стало ясно, что растяжение приводит к ориентации молекул полимера. При этом фактически происходит кристаллизация аморфного вещества с одновременным увеличением прочности. Однако новые полиэфиры слишком легко плавилась — ниже 100°C , подвергались воздействию воды, частично растворялись в средствах для химической чистки и потому не годились для текстильной промышленности. Но работа не была проделана даром. На ее основании были разработаны методы синтеза полимеров, структурно подобных целлюлозе и шелку. Это были первые полученные человеком волокна, ориентация молекул в которых, а также прочность и гибкость были сравнимы с природными.

Карозерс понимал, что в результате поликонденсации возможно образование не только длинных цепочек. Ведь оба конца растущей цепи содержат реакционноспособные группы, которые могут прореагировать друг с другом, замыкая цепь. В ряде случаев так и происходило. Так что одновременно с полиэфирами группе Карозерса удалось осу-

шестить и синтез многочленных циклических соединений. Работая с циклическими полиэфирами, Карозерс получил в качестве побочного продукта соединения с интересным запахом. Он попросил своего сотрудника разобраться, что это такое. Тот разобрался и... столкнулся с ревностью своей жены, так как от него пахло духами. Новое вещество, 15-членное циклическое соединение, оказалось синтетическим аналогом природного 3-метилциклопентадеканола — мускона, входящего в состав парфюмерных композиций. Фирма быстро наладила промышленный выпуск этого вещества. Интересно, что когда в цикле было 5 или 6 атомов, вещество пахло ментолом, а цикл с 12 атомами имел камфорный запах.



Ободренный успехами в синтезе полиэфиров, Карозерс решил заменить одно из исходных веществ и вместо двухатомного спирта (диола) взять диамин. Было известно, что в реакции карбоновой кислоты с амином образуется молекула с амидной связью:

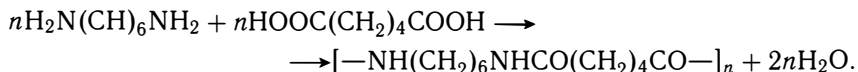


Такие же связи присутствуют в молекулах гигантских природных полимеров — полипептидах; недаром амидная связь называется также пептидной. Поэтому если взять дикарбоновую кислоту и диамид, должен получиться полимер, структурно аналогичный полиэфиру, — полиамид. Требовалось, чтобы полимер имел достаточно высокую температуру плавления и в то же время чтобы волокно было немного шероховатым и пригодным для прядения.

В марте 1934 г. Карозерс попробовал получить волокно из аминоксановой (аминопеларгоновой) кислоты $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$. Карбоксильная группа COOH этой аминокислоты может реагировать аминогруппой NH_2 соседней молекулы, отщепляя молекулу воды. Вещество удалось заподимеризовать. В результате образовался «суперполимер», поскольку при охлаждении вещество намертво прилипло к стенкам колбы. Когда полимер нагрели до 200°C (чуть выше точки плавления), воткнули в расплав холодную стеклянную палочку и потянули ее вверх, за ней потянулась полимерная нить. Она оказалась прочной, нехрупкой, в холодном виде ее можно было растянуть еще сильнее, получив тонкое блестящее волокно. Это был первый в истории найлон. В соответствии с числом атомов углерода в мономере этот полиамид был назван найлоном-9.

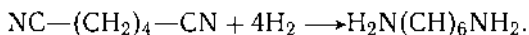
В лаборатории Карозерса начали синтезировать разные полиамиды, используя всевозможные комбинации двухосновных карбоновых кислот

и диаминов, содержащих от двух до десяти атомов углерода в цепи. Настоящий успех пришел 28 февраля 1935 г., когда в реакцию поликонденсации ввели адипиновую кислоту $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ и гексаметилендиамин $\text{HN}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$:



Так было получено первое синтетическое волокно, которое впоследствии начали производить в промышленных масштабах. Оба исходных вещества для его синтеза имеют по шесть атомов углерода и в принципе их можно синтезировать из дешевого бензола. Новый полимер вытягивался в тончайшие прочные нити, пригодные для изготовления пряжи. Соответствующей обработкой эту пряжу можно сделать похожей на шерсть, шелк или хлопок. Последующие исследования показали, что так называемая холодная вытяжка увеличивает длину волокон в пять — семь раз. При этом происходит ориентация и упорядоченность макромолекул полиамида, в несколько раз увеличивается механическая прочность волокон. Поскольку и в адипиновой кислоте, и в диамине было по шесть атомов углерода, полимер — полигексаметиленадипинамид получил название *найлон-6,6*; помимо него, сейчас производятся *найлон-3* (поли- β -пропионамид), *найлон-4* (поли- α -пирролидонамид), *найлон-6* (поли- ϵ -капроамид), и *найлон-11* (поли- ω -ундеканамид).

Найлон имел строение, подобное природному шелку, в нем присутствовали пептидные (амидные) связи. В результате полимер получился прочным и способным образовывать волокна, листы или короткие ворсинки — щетку. Из него можно было вытянуть тончайшую нить — намного более тонкую, чем вискозная и даже шелковая. А скрученная нейлоновая пряжа оказалась идеальной для изготовления чулочно-носочных изделий; она оказалась более прочной и износоустойчивой, чем шелк. Однако для ее массового производства необходимо было наладить всю цепочку, начиная от синтеза исходных компонентов. Из двух исходных веществ, необходимых для синтеза нейлона, только адипиновая кислота производилась в то время в сравнительно больших масштабах. А гексаметилендиамин был редким лабораторным реактивом, его производство в то время было сложным и многостадийным. В настоящее время адипиновую кислоту получают в основном двухстадийным окислением циклогексана, который получают гидрированием бензола или выделяют из нефти. А гексаметилендиамин получают гидрированием динитрила адипиновой кислоты:



Для массового производства изделий из нейлона нужно было наладить совместную работу химиков, инженеров и технологов. Помимо синтеза исходных ингредиентов, следовало преодолеть массу технологических проблем, связанных с проведением самой реакции полимеризации и контролем роста полимерной цепи до нужных размеров, а также с последующим превращением полимера в стандартизированное волокно. С подобными проблемами никто в мире еще не встречался. Нужно было также разработать новое прядильное оборудование, поскольку имеющееся не годилось для нейлоновой нити. И все это следовало проделать в обстановке секретности: конкурирующие фирмы не дремали.

Нейлон — термопластичный полимер, и нить из него можно получить простым и дешевым способом из расплава. Для этого расплав, имеющий при температуре около 260°C консистенцию жидкого меда, продавливают через фильеры с очень маленькими отверстиями. Затем 20–30 тончайших нитей скручивают, как и шелковые, в жгут и получают текстильное волокно.

В новом гигантском проекте участвовали сотни квалифицированных химиков-технологов и инженеров фирмы «Дюпон». Природные шелковые волокна покрыты белковым клейким веществом — серицином, который защищает волокно при обработке. После производства шелковой ткани серицин смывают кипящей водой. У нейлоновых волокон такого покрытия не было, и его нужно было создать — задача чрезвычайно трудная, если учесть, что покрытие должно было хорошо сцепляться с полимером и в то же время легко смываться горячей водой, не окрашивать пряжу, не налипать на трикотажные иглы станков. Все эти трудности удалось преодолеть.

Презентация нейлона прошла уже после смерти его создателя, на Всемирной выставке в Нью-Йорке в октябре 1939 г. Новый материал представлял Чарльз Стайн, вице-президент корпорации. «Нейлон, — сказал он, — первое синтетическое волокно, полностью полученное из таких исходных ингредиентов как уголь, вода и воздух. Из него можно сделать нити, прочные, как сталь, и тонкие, как паутина, и при этом более эластичные, чем любое природное волокно». На следующий день «Нью-Йорк Таймс» вышла с заголовком «Чулки из угля, воздуха и воды!» Для простых людей это звучало как настоящее чудо, как новая алхимия. А перед входом в павильон компании все могли видеть огромный манекен в нейлоновых чулках. Несмотря на размеры, чулки-гиганты не топорщились, на них не было видно и следа «пузырей» на коленях и пятках, которые были обычны у шелковых чулок и так огорчали женщин. «Нейлоновые чулки — прыжок в будущее» — гласила реклама. В отличие от шелковых, нейлоновые чулки были бесшовными, почти

прозрачными, прочными, высокоэластичными — тянулись, но не вытягивались, износоустойчивыми, идеально облегали ноги. У магазинов выстраивались длинные очереди, доходило до потасовок, так что нередко приходилось выставлять у входа полицейский наряд. Не удивительно, что фоторепортеры в те дни могли вдоволь нащелкать пикантные сценки прямо на улице.



Девушка примеряет только что купленную новинку, сидя прямо на тротуаре



Толпа в ожидании начала продажи. На указателе стрелка с надписью: «Продажа нейлоновых чулок»

Особенно важную роль нейлон сыграл во время войны, когда сильно сократились поставки шелка из Юго-Восточной Азии. Новый материал стал стратегическим и целиком пошел на военные нужды. Вместо чулок из него стали делать купола для парашютов, шинный корд для самолетов, прочные и не гниющие тросы для буксировки, спасательные плоты, обмундирование. А над Белым домом взвился новый флаг из нейлона. В настоящее время нейлон (нейлон) и другие полиамидные волокна выпускаются миллионами тонн в год.

ЛЮМИНОФОРЫ — ИСТОЧНИКИ «ХОЛОДНОГО» СВЕТА

Флуоресценция и фосфоресценция

Химики синтезировали множество соединений, которые могут светиться, оставаясь холодными. Такие вещества называют люминофорами; термин произошел от латинского слова *lumen* — свет и греческого *phoros* — несущий. Неорганические люминофоры состоят

обычно из оксидов, сульфидов, фосфатов и силикатов с активирующими добавками сурьмы, марганца, олова, серебра, меди и других тяжелых металлов. Порошок люминофора светится, когда на него попадает ультрафиолетовое излучение (как в лампах дневного света) или поток быстрых электронов (как на экранах телевизоров и некоторых мониторах). Например, в цветных телевизорах синее свечение может давать сульфид цинка ZnS , активированный серебром, зеленое — смешанный сульфид цинка и кадмия $(\text{Zn,Cd})\text{S}$, активированный медью и алюминием, красное — оксид-сульфид иттрия $\text{Y}_2(\text{O,S})_3$, активированный европием.

После возбуждения вещество может излучить свет практически сразу. Такое свечение называют флуоресценцией — от названия минерала флюорита (фторид кальция CaF_2), у которого впервые обнаружено это явление. Заметно флуоресцируют синеватым светом кристаллы нафталина на солнечном свету, зеленовато светятся щелочные растворы флуоресцеина, испускают свет и растворы тетрабромфлуоресцеина — эозина (его добавляют к некоторым шампуням и экстрактам для ванн). Флуоресценция объясняет яркую окраску бакенов, цветных афиш, деталей одежды, специальных красок для фломастеров (маркеров) и т. д. Все они содержат так называемые дневные флуоресцирующие красители — сложные органические соединения, поглощающие фиолетовые и синие солнечные лучи и излучающие зеленые, оранжевые или красные. А вот красители, светящиеся в синей области спектра, практически не встречаются.

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 горьковатый привкуса; такие напитки ярко светятся



На марке, посвященной проходившему в Москве в 1965 г. XX конгрессу Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), изображение земного шара и номинал нанесены розовой флуоресцентной краской, ярко светящейся в ультрафиолетовых лучах. Следует отметить, что дизайнер марки название города и организации (IUPAC) на английском языке составил из символов химических элементов



Французские химики Пьер Жозеф Пельтье и Жозеф Бьенеме Каванту изображены на французской марке (1970, 50 сантимов), наряду с формулой хинина, который они выделили в 1820 г. из алкалоидов растений

под действием ультрафиолетовых лучей. Светящиеся в ультрафиолете краски — важная часть защиты бумажных денег многих стран от подделки.

Иногда люминесценция не исчезает сразу после прекращения действия источника возбуждения. Это фосфоресценция (от *греч.* phos — свет и rhogos — несущий), которая может длиться от долей секунды до нескольких часов и даже суток. Фосфоресценцию органических молекул можно наблюдать только в лабораторных условиях. А вот с неорганическими фосфорами знаком каждый: ими покрыты (конечно, изнутри) лампы дневного света, баллоны ртутных светильников на улицах, стрелки и цифры некоторых часов. Если предметы, покрытые люминофором длительного действия, «насветить» несколько минут на солнце, то потом в темноте в течение нескольких минут, а иногда и часов они будут светиться — сначала ярко, потом все более тускло.

Некоторые вещества — электролюминофоры светятся под действием электрического поля. Их используют обычно для световой сигнализации. Например, надпись «ВЫХОД», светящаяся зеленым светом в концертных залах, театрах и кинотеатрах, — это как раз пример электролюминофора.

Свечение радилюминофоров возбуждается излучением радиоактивных препаратов. До изобретения счетчика Гейгера ими покрывали экраны и затем в полной темноте, иногда ночи напролет, подсчитывали число вспышек (сцинтилляций), чтобы определить интенсивность излучения от разных радиоактивных источников. Вначале для покрытия экранов использовали тетрациано платинат(II) бария, $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Потом его заменили значительно более дешевым сульфидом цинка. Радилюминофоры с добавками радиоактивных веществ могут светиться десятилетиями. Из-за вредности (в основном для рабочих, занятых на производстве) часы с радилюминофорами давно сняты с производства.

Холодный «химический свет»

В некоторых соединениях электроны способны переходить в возбужденное состояние, используя энергию химических реакций. Такое явление называется хемилюминесценцией. Общеизвестно свечение гнилушек, светляков, некоторых морских организмов. Еще в 1669 г. немецкий алхимик из Гамбурга Хеннинг Бранд случайно открыл белый фосфор по его свечению в темноте. Впоследствии химики выяснили, что светятся пары белого фосфора, когда они реагируют с кислородом воздуха.

Чаше всего интенсивность хемилюминесценции очень мала, так как обычно лишь очень малая доля химической энергии переходит в свето-



вую. Но иногда свечение очень яркое и хорошо видно даже при дневном освещении. Самые известные системы такого типа — люминол и люцигенин, ярко светящиеся при их окислении пероксидом водорода. Эту реакцию химики используют для точного определения ничтожных количеств некоторых веществ (в том числе металлов), которые, являясь катализаторами реакции окисления, изменяют интенсивность свечения. Хемилюминесценцию используется и для производства игрушек и украшений. Их делают в виде прозрачных пластмассовых трубочек, в которых запаяна ампула с раствором H_2O_2 , а также раствор органического вещества, который светится при окислении. Чем быстрее идет реакция окисления, тем ярче свечение, но тем быстрее оно затухает, когда реакция заканчивается. Если же реакция идет медленно, то длится, она, конечно, дольше, но свечение получается слабее (так, если смесь держать в морозильнике, то свечение заметно даже через полгода после «запуска» реакции). Обычно выбирают «золотую середину», что в данном случае означает довольно яркое (можно читать в темноте) свечение, которое затухает в течение примерно 12 ч — для карнавала или дискотеки этого вполне достаточно. Непосредственно перед «применением» продавец (или покупатель) надламывает находящуюся в смеси реагентов хрупкую ампулу и «запускает» реакцию (осколки ампулы легко видеть через прозрачную стенку украшения).

Вместо дорогого люминола в игрушках и украшениях обычно используют более дешевые, не токсичные и не раздражающие кожу реактивы. Например, 0,5%-й раствор H_2O_2 в органическом растворителе, дифениловый эфир щавелевой кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-\text{OC}_6\text{H}_5$ и флуоресцентный краситель. В результате реакции окисления этого эфира сначала образуется перекисное соединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-\text{OON}$. Далее оно распадается на фенол и нестабильное циклическое соеди-

нение $\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ \text{C} & - & \text{C} \\ | & & | \\ \text{O} & - & \text{O} \end{array}$, которое распадается на две молекулы CO_2 . Избыток

энергии этой сильно экзотермической реакции переходит на молекулу красителя и затем выделяется в виде кванта света. Цвет свечения зависит от добавленного красителя. Например, рубрен светится оранжевым светом, перилен — голубым, дифенилантрацен — сине-фиолетовым, тетрацен — зеленым и т. д. Чаше других используется 9,10-бис(фенилэтинил)антрацен, поскольку он с очень высокой эффективностью (96%) преобразует энергию химической реакции в световую и испускает яркий желтовато-зеленый свет. К сожалению, после прекращения химической реакции прекращается и свечение, и возобновить его так же невозможно, как вернуть запах выдохшимся духам.

ИЗ ИСТОРИИ ВОЗДУХОПЛАВАНИЯ

Первые попытки подняться в воздух использовали аппараты, средняя плотность которых была меньше, чем у окружающего воздуха того же объема. Поэтому на них действовала подъемная сила Архимеда. Для использования этой силы нужно было иметь емкость очень большого объема, чтобы масса ее оболочки была относительно малой. И эту емкость следовало наполнить газом легче воздуха. Таких газов немного. При нормальных условиях плотность воздуха равна 1,29 г/л. Легче воздуха водород (0,09 г/л), гелий (0,18 г/л), метан (0,71 г/л), аммиак (0,77 г/л), неон (0,90 г/л), диборан B_2H_6 (1,23 г/л), этилен (1,25 г/л), азот (1,25 г/л), а в очень теплом воздухе — фтороводород (при нормальных условиях это жидкость, кипящая при 19,5°C). Понятно, что кроме водорода и гелия другие газы не подходят. Одни из них ядовиты, другие, например, метан имеют слишком малую подъемную силу. Так, при молекулярной массе метана 16 его подъемная сила вдвое меньше, чем у водорода: $(29 - 2)/(29 - 16) = 2,08$ (29 — средняя молекулярная масса воздуха). Причем это без учета веса оболочки шара.

Но кроме разных индивидуальных газов есть еще один, который легче окружающего воздуха — это горячий воздух! Литр нагретого до 100°C воздуха имеет массу 0,95 г, а нагретого до 200°C — 0,75 г. Конечно, подъемная сила горячего воздуха мала, но зато его очень легко получить сжиганием любого горючего материала. Каждый видел, по крайней мере, на фотографии, как дым из трубы при отсутствии ветра столбом поднимается к небу — особенно в морозный день, когда плот-

ность воздуха и соответственно, его выталкивающая сила, заметно повышаются.

Именно легкость горячего воздуха использовали для полета первого в мире воздушного шара братья Жозеф Мишель и Жак Этьен Монгольфье. Сначала на примере небольшого шара, изготовленного из бумаги с отверстием внизу, они убедились, что он действительно взлетает. Этот шар продержался в воздухе око-



Братья Монгольфье и их воздушный шар на венгерской марке (1977, 40 форинтов) и на парагвайской марке, посвященной 200-летию полета (1983, 25 гуарани)

ло 10 мин, поднявшись на высоту 300 м. Тогда братья решились на публичный опыт, который они произвели 5 июня 1783 г. в окрестностях Лиона с шаром из холста, оклеенным бумагой. Шар имел около 12 м в

поперечнике и весил более 220 кг. За 10 мин он взлетел на полкилометра и упал на расстоянии более километра от места подъема. Второй опыт был произведен 19 сентября того же года в Версале в присутствии короля Людовика XVI. Этот шар, ярко разрисованный масляными красками, поднял в воздух на большую высоту «пассажиров» — барана, петуха и утку, которые благополучно приземлились.



Запуск монгольфьера. Старинная гравюра

Свои шары братья наполняли дымом от горения мокрой шерсти и соломы. Например, для сентябрьского полета было сожжено более 30 кг соломы и 2,3 кг шерсти. Такой странный способ получения горячего воздуха связан с тем, что братья, видимо, не были знакомы с законами физики. Они наивно полагали, что эта смесь образует «электрический дым», способный поднять их шар так же, как под действием той же мифической «электрической силы» поднимаются ввысь водяные пары, образуя облака.

Интересно, что точно такой же способ воздухоплавания содержался в рукописи историка-любителя А. И. Сулакадзева, опубликованной в начале XX века. В ней утверждалось, что в 1731 г. в Рязани некий подьячий Крякутный надул шар «дымом поганым и воноющим» и поднялся на нем «выше березы». Это описание вошло в школьные учебники и даже энциклопедии. Данному «событию» была посвящена и почтовая марка. Однако впоследствии выяснилось, что это сообщение — одна из многочисленных исторических фальсификаций Сулакадзева.



Надпись на почтовой марке (СССР, 1956, 40 коп.) гласила: «225 лет первого в мире полета на аэростате русского изобретателя Крякутного»

Следующим на монгольфьере (так называются шары этого типа) поднялись 21 ноября 1783 г. уже люди; это были французский химик директор Парижского института науки Жан Франсуа Пилатр де Розье и армейский офицер маркиз д'Арланд. Их шар был запущен в западном пригороде Парижа и пролетел за 25 мин около 12 км, поднявшись на высоту 1 км. Эту дату следует считать днем рождения воздухоплавания. Ровно через 200 лет, осенью 1983 г. Клод Лабюр и Венсан Дюпюи повторили этот полет на точно таком же шаре с той только разницей, что его оболочка была сделана и прочной нейлоновой ткани. Шар продержался в воздухе 45 мин, пролетев 18 км.

Пилатр де Розье был очень смелым человеком. Как-то он решил проверить, что будет, если вдохнуть водород; до него никто такого эксперимента не проводил. Не заметив никакого эффекта, ученый решил убедиться, проник ли водород в легкие. Он еще раз хорошо вдохнул этот газ, а затем выдохнул его на огонь свечи, ожидая увидеть вспышку пламени. Однако водород в легких смелого экспериментатора был смешан с воздухом и в момент выдоха произошел сильный взрыв. «Я думал, что у меня вылетели все зубы вместе с корнями», — писал он впоследствии, очень довольный опытом, который чуть не стоил ему жизни. И все же отчаянная



Пилатр де Розье на французской марке (1936, 75 сантимов)

смелость погубила ученого. Первый его полет на воздушном шаре прошел благополучно. Однако в июне 1785 г. Розье решил перелететь Ламанш, но шар загорелся и ученый, не достигший и 30-летнего возраста, погиб.

Горячий воздух в монгольфьерах, если его специально не подогревать непрерывно горелкой, довольно быстро остывает. Поэтому на шаре Розье была жаровня, позволявшая наполнять его оболочку горячим воздухом во время полета. Шары такого типа получили название розьеров. Эти шары получили в последние годы большое распространение для прогулок и спортивных соревнований; их число во всем мире исчисляется десятками тысяч! В современных розьерах установлена мощная газовая горелка, которая снабжается из баллона с жидким пропаном. Шары сделаны из негорючей и очень легкой, но прочной синтетической ткани. Из-за малой подъемной силы горячего воздуха их диаметр доходит до 25 м.

Следующий шаг в воздухоплавании был сделан, когда шары начали наполнять легким газом — водородом. Еще средневековый ученый Парацельс заметил, что при действии кислот на железо выделяются

пузырьки какого-то газа. Как писал Д. И. Менделеев, «... Парацельс, открывший, что при действии некоторых металлов на серную кислоту получается воздухообразное вещество, не определил его отличия от воздуха. Действительно, водород бесцветен и не имеет запаха, так же, как и воздух».



Запуск современных воздушных шаров представляет собой красочное зрелище, особенно в темное время суток



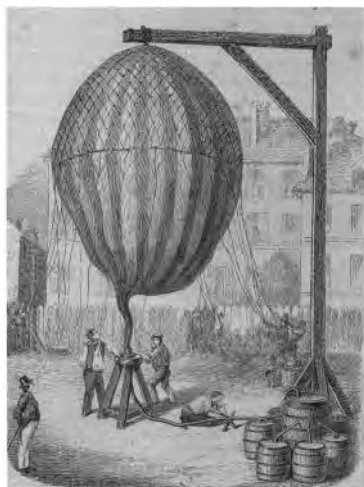
Полет на воздушном шаре — и развлечение, и спорт во многих странах, что отразилось и на тематике их почтовых марок



Изображение Парацельса на марке ФРГ (1993, 100 пфеннигов), посвященной 500-летию со дня рождения ученого; на ней изображены также алхимические символы ряда веществ: железа, воздуха, серебра, ртути, серы, соли, поташа и олова

Английские химики XVIII века, Генри Кавендиш и Джозеф Пристли, заново открывшие водород, первыми изучили его свойства. Они обнаружили, что это необычайно легкий газ — он в 14 раз легче возду-

ха. Если надуть им резиновый шарик, он взлетит ввысь. Это свойство водорода и использовал французский физик, химик, инженер и воздухоплаватель Жак Александр Сезар Шарль. Шарль, конечно, знал закон Архимеда; более, того, его имя носит один из газовых законов: объем газа при постоянном давлении прямо пропорционален его абсолютной температуре.



Заполнение шара водородом. Гравюра XIX века. На такой опыт тратили сотни килограммов железа и кислоты

В честь Шарля воздушные шары с водородом французы называли шарльерами. Первый такой шар (он не нес никакого груза) поднялся с Марсова поля в Париже 27 августа 1783 г. и за 45 мин пролетел 20 км. Для получения водорода использовали реакцию чугунных опилок с раствором серной кислоты.

В декабре 1783 г. Шарль в сопровождении физика Франсуа Робера в присутствии 400 тыс. зрителей предпринял первый полет на воздушном шаре, заполненном водородом. Его оболочка была сшита из воздухонепроницаемой ткани, пропитанной каучуком.

Не менее знаменитый французский физик Жозеф Луи Гей-Люссак поставил в 1804 г. рекорд высоты, поднявшись в открытой гондоле на невиданную высоту — 7 км. Этот рекорд продержался более ста лет! Целью полета было измерение зависимости магнитного поля Земли и температуры атмосферы от высоты. И если на поверхности было очень тепло ($+27,8^{\circ}\text{C}$), то на высшей точке подъема было минус $9,5^{\circ}\text{C}$. Взяв образец воздуха на высоте 6,6 км, Гей-Люссак показал, что содержание в воздухе азота и кислорода на таких высотах не отличается от поверхностного. Гей-Люссак исследовал также физиологическое действие разреженного воздуха на организм человека и счел условия на высоте 7 км достаточно приемлемыми, чтобы не прерывать исследования. Интересно, что на запрос английского короля Георга III относительно полетов на воздушных шарах президент Лондонского Королевского общества Джозеф Бэнкс ответил, что от этих экспериментов нельзя ожидать какой-либо пользы, поэтому Общество в них не заинтересовано.

В 1852 г. появился первый управляемый воздухоплавательный аппарат, названный дирижаблем («дирижабль» и означает по-французски управляемый; этот же корень в слове «дирижер»). А воздушные шары с

тех пор стали называть аэростатами (в буквальном переводе с греческого — «стоящие в воздухе»). Дирижабли были снабжены двигателями (вначале — паровыми) с винтами и могли совершать дальние перелеты. В 1872 г. в Австрии был построен дирижабль с газовым двигателем внутреннего сгорания. В 1883 г. во Франции поднялся в воздух дирижабль с электродвигателем, питаемым от гальванической батареи. В 1897 г. появился дирижабль с бензиновым двигателем, затем он сменился дизельным. Корпуса дирижаблей тоже претерпели изменение — некоторые из них стали цельнометаллическими: огромная подъемная сила водорода позволяла использовать такие прочные корпуса. В зависимости от наличия или отсутствия каркаса и его типа дирижабли стали подразделяться на мягкие, полужесткие и жесткие. В Германии дирижабли получают название цеппелинов — по имени конструктора графа Фердинанда Цеппелина. Появляются пассажирские линии, обслуживаемые дирижаблями. В 30-е годы XX столетия они стали совершать регулярные перелеты между Европой и Америкой. Так, гигантский дирижабль «Гинденбург» длиной 128 м совершил 63 таких полета. Подъемная сила обеспечивалась в нем 190000 кубометрами водорода. На дирижабле были все удобства для пассажиров, вплоть до рояля. Конечно, такой полет могли позволить себе только очень состоятельные люди.

Вначале дирижабли заполняли водородом. И получали его уже не действием железа на кислоту, а намного более продуктивным способом — электролизом воды. Но водород горюч. Более того, его смеси с воздухом взрываются, а смесь водорода с кислородом называют даже «гремучим газом». В мае 1937 г. пожар, вспыхнувший при заходе «Гинденбурга» на посадку в США, за несколько минут уничтожил дирижабль. Причину возгорания в точности так и не выяснили. Тогда погибло 35 из 97 находившихся на его борту человек, а также один член наземной команды. После многих несчастных слу-



Портрет Шарля и рисунок его воздушного шара на марке Верхней Вольты (1983, 70 франков КФА — Африканского финансового сообщества)



Как гласит надпись на марке Центральноафриканской республики (1983, 200 франков КФА), она посвящена 200-летию первого полета человека на воздушном шаре в 1783 г. А изображен на ней французский физик Гей-Люссак

чаев водород в воздухоплавании больше не используют, его заменяют гелием (хотя он дорог) или горячим воздухом — в воздушных шарах.



Величественные дирижабли, способные проникать во все уголки земного шара, изображены на почтовых марках многих стран



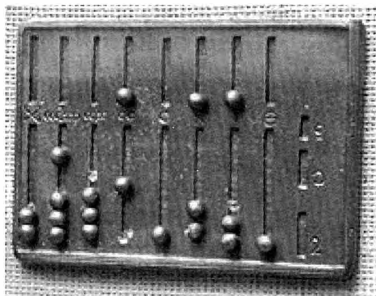
Фотография пожара на дирижабле «Гинденбург» воспроизведена на марке Мальдивской республики (1992, 25 рупий)

В конце XX столетия возобновился интерес к дирижаблям, наполненным гелием. Такие дирижабли незаменимы, например, при необходимости доставить груз в труднодоступные места, где нет подходящих посадочных площадок для самолетов. Другое интересное направление — разработка стратосферных дирижаблей, способных подняться на высоту до 80 км.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА

От абака до «Феликса»

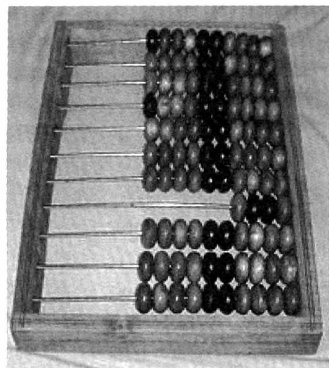
Люди старшего поколения хорошо помнят, что у каждой кассирши в каждом магазине рядом с кассой, выбивающей чеки, лежали счеты. В последние десятилетия XX века они вызывали искреннее удивление у иностранцев: «абакус!» — восхищались они. На многих европейских языках, в том числе и на русском, «абакус» или «абак» — самый старый «вычислительный прибор». Он представлял собой доску, разделенную на полосы или желобки, по которым передвигали камешки. Это и был прототип русских счет.



Реконструкция римского абака

На латыни abacus — доска, а словом *calx* (род. падеж *calcis*) римляне называли все мягкие камни. Со временем от корня *calx* произошло название минерала кальцита (карбоната кальция). Кстати, мел по-английски — *chalk*. Это же слово римляне использовали для извести — продукта обжига карбоната кальция, отсюда и название элемента кальция. Для нас же сейчас интересны именно камешки, причем мелкие. У римлян *calculus* (уменьшительное от *calx*) — мелкий камешек, галька. Такие камешки и использовали для простых расчетов с помощью абака. Сейчас же слово *calculus* у медиков озна-

чает камень в почках или в мочевом пузыре, а у математиков — дифференциальное и интегральное исчисление в высшей математике. В современном итальянском языке, который ближе всех к латинскому, *calcolo* — это и вычисление, и камень. По-английски *calculate* — вычислять, рассчитывать. Теперь понятно, откуда возник термин «калькулятор».

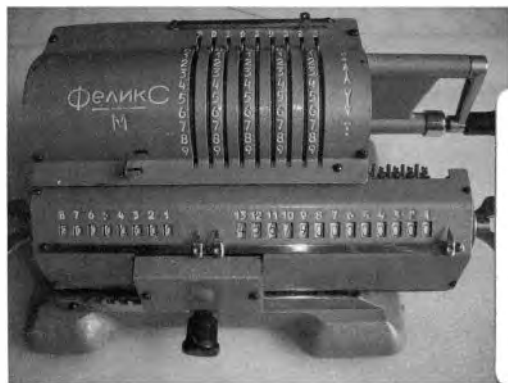


Русские счеты

В России в свое время получил большое распространение усовершенствованный абак — счеты. Это была деревянная рама с рядом металлических спиц, по которым легко передвигались костяные или деревянные колесики. Расчеты проводились в десятичной системе, поэтому на спицах было по десять костяшек, а чтобы удобнее и быстрее было отсчитывать нужное число

костяшек, две центральные окрашивали в другой цвет. На одной из спиц было всего четыре костяшки — память о тех временах, когда одной из распространенных монет на Руси были полушки. Полушка — половина деньга, а деньга — половина копейки. Так что четыре полушки как раз и равнялись одной копейке. И хотя последняя полушка была отчеканена в 1810 г., с 1839 по 1916 гг. продолжали чеканиться монеты достоинством 1/4 копейки.

После 1917 г., когда эти монеты исчезли из обращения, спица с четырьмя костяшками служила просто для разделения целой и десятичной части числа. Виртуозы добивались поразительной скорости счета с помощью этого примитивного «калькулятора». Один из примеров приведен в рассказе А. П. Чехова «Репетитор». Часто считают на счетах персонажи пьес А. Н. Островского, причем не всегда удачно: «Давеча считала, считала на счетах — либо целкового не хватает, либо два лишних...» (комедия «Бедная невеста»).



На счетах можно очень быстро складывать и вычитать. А вот умножать и делить на них долго и неудобно. Для таких расчетов лучше всего было использовать механический арифмометр. Первую модель арифмометра создал в 1672 г. немецкий математик Лейбниц. Это была сложная и очень дорогая машина, не получившая распространения. Серийный выпуск арифмометров начался только в XIX веке. И полтора столетия верой и правдой они служили людям. В нашей стране самой распространенной моделью был арифмометр «Феликс», который выпускался в 1929–1978 гг. В свое время десятки тысяч людей сидели в тысячах контор и крутили ручки «Феликсов», выполняя с непостижимой ловкостью огромное число различных арифметических операций. Умножение и деление на арифмометре оказывается в 4–5 раз быстрее, чем на счетах, хотя сложение и вычитание происходит немного медленнее.



Для сложных инженерных расчетов со степенями и логарифмами счеты и арифмометры, конечно, не годились. Для этой цели использовались логарифмические таблицы и логарифмическая линейка. Автору довелось во время практикума по общей физике сдавать непростой зачет по использованию этого чуда техники.

От машины Бэббиджа до персонального компьютера

В 1835 г. английский математик Чарльз Бэббидж описал свою аналитическую машину. Это был проект первого компьютера, который мог производить вычисления с точностью до двадцати знаков! В движение его приводила паровая машина. Программы записывались на перфокарты. Основная проблема была в трении механических частей, и для ее преодоления Бэббидж консультировался с Майклом Фарадеем. Бэббидж не довел свое творение до конца из-за недостатка финансирования очень сложного и дорогого устройства. Однако по своей конструкции эта машина была первым вычислительным устройством, основные элементы которого (память, процессор, устройства ввода-вывода) совпадают с аналогичными элементами конструкции современных компьютеров. Для этой машины была составлена и первая в мире программа. Ее автор — дочка Байрона Августа Ада Кинг, графиня Лавлейс. Она же предложила такие известные всем программистам термины как подпрограмма, цикл и другие. В ее честь был назван популярный когда-то язык программирования «Ада». В Великобритании на добровольные пожертвования начат проект воссоздания этой конструкции по сохранившимся записям Бэббиджа.

Механические вычислительные машины не имели перспектив развития. Они появились лишь после изобретения вакуумных электронных ламп. Для этого нужно было помимо прочего создать катод с высокой термоэлектронной эмиссией, который при нагреве током испускал бы электроны. А их движением к аноду можно управлять сеткой между этими электродами, на которую подается определенный потенциал. Чтобы повысить отдачу электронов, катод такой лампы изготовлен из



Марка Великобритании (22 пенса, 1991) с портретом Чарльза Бэббиджа

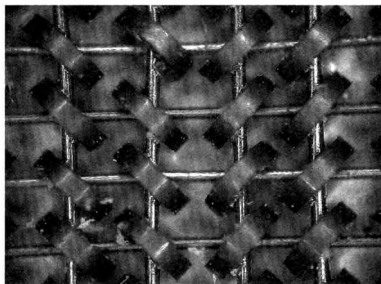
тугоплавкого вольфрама, который можно нагреть до высокой температуры, что увеличивает эмиссию электронов. Если на вольфрамовую нить нанести металлический барий, эмиссия увеличивается еще больше: работа выхода для вольфрама равна 4,5 эВ, а для бария — 2,5 эВ. В оксидном катоде на металлическое основание из никеля или вольфрама нанесен слой оксидов бария, стронция и кальция.

Однако электронные лампы — не очень надежный прибор. Если в ламповом приемнике или телевизоре их было около десятка, проблем обычно не возникало; во всяком случае, поменять вышедшую из строя лампу было делом нескольких минут. Другое дело — электронная вычислительная машина (ЭВМ), число ламп которой измеряется тысячами. Именно такой была созданная в 1946 г. американская машина «Эниак», которая при скорости несколько тысяч операций в секунду успевала поработать несколько часов до очередного сбоя из-за вышедшей из строя лампы. Первые ЭВМ были огромных размеров и занимали несколько комнат в научно-исследовательских институтах. Так американский «Эниак» занимал площадь около 280 м² и весил 27 тонн. В нем было 17468 вакуумных ламп, 7200 кремниевых диодов, 1500 реле, 70000 резисторов и 10000 конденсаторов. Этот гигант потреблял 150 киловатт электроэнергии. Обслуживание таких ЭВМ было крайне сложным и трудоемким. Программы вводились с перфокарт или перфолент. Отлаживание программ было процессом долгим и мучительным. Проблемы были и с очень большим тепловыделением: лампы сильно грелись, от чего еще чаще выходили из строя. Так, около вычислительного центра МГУ в свое время была устроена градирня; в ней происходило охлаждение на воздухе воды, которая использовалась для охлаждения размещенной внутри здания ЭВМ. Очень непросто было создать на электронных лампах запоминающее устройство. Тем не менее, такие ЭВМ работали по всему миру, выполняя тысячи операций в секунду (сейчас такая скорость кажется допотопной).

Первое поколение ЭВМ создавалось на электронных лампах в период с 1944 по 1954 гг. Со временем память на лампах была заменена памятью с магнитными сердечниками. Информация в двоичном коде хранилась в виде направления намагниченности небольших ферритовых колец. Феррит — это сложный оксид железа Fe_2O_3 и оксидов некоторых других металлов, которые получают спеканием при высоких температурах. Состав феррита может быть довольно сложным. Так, один из типов феррита описывается формулой MFe_2O_4 (степень окисления атома железа +3), причем М может быть атомом никеля, кобальта, марганца, магния, меди, цинка, кадмия, а также железа со степенью окисления +2. В настоящее время широко известны ферритовые антенны и магниты.



В блоке памяти ранних конструкциях ЭВМ в ферритовые колечки под углом 45° были продеты провода возбуждения (записи информации) и провода считывания. В каждом колечке могли храниться 1 или 0 в зависимости от направления намагниченности. Тонкий провод с помощью металлической иглы требовалось протянуть через цепочку ферритовых колец, поэтому такая операция напоминала процесс шитья и требовала ловкости пальцев и терпения. Не удивительно, что для снижения расходов изготовленные в США миллионы крошечных колечек миллиметрового размера отправляли самолетами в Таиланд, где тонкую операцию по сборке выполняли местные девушки за сравнительно небольшую плату.



Небольшая часть сборки из ферритовых колечек

В 1950 г. коллектив под руководством Сергея Александровича Лебедева в местечке Феофания под Киевом в обстановке строгой секретности создал первую программируемую вычислительную машину в Европе — Малую Электронную Счетную машину (МЭСМ). Но об этом многие годы никто из посторонних не знал: эти сведения были засекречены. Вообще, первые вычислительные машины, как правило, были секретными, потому что использовались в военных целях, в том числе

для шифровки и дешифровки. В 1953 г. под руководством С. А. Лебедева, была создана первая большая ЭВМ (БЭСМ-1). Это было уже в Москве, в Институте точной механики и вычислительной техники Академии наук, директором которого и стал С. А. Лебедев. Быстродействие этой ЭВМ достигло 8000 операций в секунду — на уровне лучших в США и лучшее в Европе. В 1958 г. была создана БЭСМ-2



Большая ЭВМ на марке ГДР (1981, 15 пфеннигов)

с запоминающим устройством на ферритовых сердечниках. Следующая разработка Лебедева — ЭВМ М-20, серийный выпуск которой начался в 1959 г. Ее быстродействие — 20 тыс. операций в секунду.

С появлением транзисторов в конце пятидесятых годов начинали создаваться и первые ЭВМ на полупроводниковой основе. В нашей стране такой ЭВМ стала БЭСМ-6, достигшая быстродействия 1 млн операций в секунду. БЭСМ-6 выпускалась серийно с 1968 по 1987 гг. Всего было выпущено 355 машин, которыми оснащались крупнейшие вычислитель-

ные центры, в числе которых был и Объединенный институт ядерных исследований в Дубне. Для сравнения — современный суперкомпьютер МГУ может выполнять 60 триллионов операций в секунду, т. е. он работает в 60 млн раз быстрее, чем БЭСМ-6!

Дальнейший прогресс, в том числе быстроедействие и миниатюризация, был достигнут в результате появления больших интегральных схем — «микрочипов». Это схема, которая может включать массу элементов (транзисторы, резисторы, конденсаторы), собранная на подложке из полупроводникового кристалла очень высокой степени чистоты. Из этого кристалла с помощью алмазного диска нарезают тонкие (менее 1 мм) пластинки. Перед разрезанием анизотропный монокристалл ориентируют в пространстве нужным образом. Затем пластинки тщательно шлифуют и полируют. Затем на нагретую до высокой температуры пластинку воздействуют кислородом, при этом на ее поверхности образуется слой диоксида кремния SiO_2 нужной толщины. На эту пленку наносят фоторезист — светочувствительный материал, который после облучения можно химически растворить, не затронув подложку. На слой фоторезиста затем накладывают трафарет (фотошаблон) — прозрачную пластинку с нужным рисунком, выполненным из непрозрачного материала.

Следующий этап — экспонирование, при котором на фоторезисте через фотошаблон наносится изображение. Засвеченные участки фоторезиста изменяют свои свойства (как, например, на экспонированной фотопленке), и их затем можно удалить в процессе химического травления. А с помощью другого химиката можно удалить также нижележащий слой диоксида кремния. Затем удаляют сам фоторезист и остается вытравленная на полупроводнике микросхема. Чем меньше длина волны, тем меньше размер «рисуемого» изображения. В 1970-х гг. этот размер составлял 2–8 мкм (2000–8000 нм), в следующее десятилетие был уменьшен до 0,5–2 мкм (500–200 нм), затем стал менее 100 нм. Для нанесения таких мелких рисунков нужен уже «свет» в вакуумной ультрафиолетовой области или даже в рентгеновском диапазоне. А чтобы получить на схеме нужные «детали», в кремний вносят акцепторные (бор) и донорные (фосфор, мышьяк) примеси. Этот процесс осуществляют путем нагрева пластины и внедрения в нее ионов высокой энергии. На заключительном этапе на схему осаждают тонкие металлические пленки из алюминия, золота или никеля, которые образуют на кристалле электрические соединения между нужными точками и контактные площадки. Указанные этапы могут повторяться много раз для получения многослойных микросхем.

Все процессы создания микрочипов проводят в специальных помещениях со сверхчистой атмосферой. В противном случае пыль может

осесть на пластину и нарушить элементы и соединения микросхемы, которые гораздо меньше по размерам, чем самые мелкие пылинки.

Первый микропроцессор под номером 4004 появился в конце 1971 г. Всего на одном кристалле размером 3×4 мм он реализовывал все функции процессора большой ЭВМ и при этом стоит неизмеримо меньше — всего 200 долларов, хотя сейчас эта цена и может показаться непомерно большой. Современные большие (БИС) и сверхбольшие (СБИС) интегральные микросхемы содержат от 10 тыс. до миллиона элементов. А компьютеры, использующие БИС, смогли, наконец, стать «персональными».

В результате создания микрочипов появились также микрокалькуляторы — от простейших, выполняющих четыре арифметических действия, до программируемых для инженерных и научных расчетов. Простенькие чипы включены в «говорящие» открытки, детские игрушки, проездные билеты, телефонные карты. . . Если с проездной карты метрополитена аккуратно снять покрытие из тонкого картона, то внутри можно увидеть крошечный микрочип, конденсатор и «антенну» — спираль по периметру карты. Считыватель (желтый круг на турникете) генерирует магнитное поле, которое возбуждает в антенне электрический ток. Ток заряжает конденсатор, конденсатор питает микрочип, который передает с помощью антенны данные на считыватель. Прогресс коснулся и устройств хранения информации. Первые ЭВМ, получив информацию с перфокарт, вообще не хранили ее и теряли в момент выключения. Затем появились магнитные носители, в том числе в виде ферритовых колечек, внешние запоминающие устройства в виде магнитофонной ленты на боббине, потом — в виде «винчестеров» и гибких магнитных дисков — дискет. Многие еще помнят «пятидюймовки» на 360 килобайт и 1,2 мегабайт и «трехдюймовки» на 1,44 мегабайт (в современных компьютерах для них уже нет дисководов). А до этого в ходу были гибкие диски диаметром 8 дюймов (20,3 см), вмещающие от 80 до 800 килобайт информации. Для сравнения: современная «флешка» (USB Flash) с набором микросхем внутри может хранить в сотни тысяч раз больше информации, чем флоппи-диск — более 100 гигабайт!



Персональный компьютер конца XX века на почтовой марке России (2001, 50руб.)

Жидкокристаллические мониторы

В конце XIX века были открыты необычные вещества. С виду они были похожи на жидкости, правда, мутные. Но, как выяснилось впоследствии, молекулы в них расположены не хаотично, как в

других жидкостях, а в определенном порядке, как в кристаллах. Так в названиях этих веществ и появилось необычное сочетание — жидкие кристаллы. К ним относятся органические соединения, молекулы которых имеют форму палочек или вытянутых пластинок. Молекулы палочки легко «прилипают» друг к другу, образуя структуры наподобие пачек, упорядоченные слои. И в то же время такие молекулы могут сравнительно легко скользить относительно друг друга, что и обеспечивает текучесть вещества. Жидкокристаллическое состояние обычно наблюдается только в определенном интервале температур. Ниже некоторой температуры вещество не отличается от обычного кристаллического твердого тела. При повышении температуры твердое вещество переходит в жидкокристаллическое состояние, а если его нагреть еще сильнее, получится обычная прозрачная жидкость.

У жидких кристаллов обнаружились весьма примечательные свойства. Например, уже небольшие воздействия — электрические, магнитные, тепловые и даже механические — на тонкий слой жидкого кристалла резко изменяют его свойства, например, цвет или прозрачность. Это связано с изменением взаимной ориентации вытянутых молекул. Так, некоторые типы жидких кристаллов резко изменяют окраску при изменении температуры всего на десятые доли градуса. Подобрав смесь из нескольких жидких кристаллов с нужными свойствами, можно с хорошей точностью измерять температуру тела. Это замечательное свойство находит применение в медицине для обнаружения некоторых болезней. Еще в древности врачи знали, что если какая-либо часть тела человека холоднее или теплее обычного, то это указывает на заболевание. Если на поверхность тела нанести пленку специально подобранного жидкого кристалла, то больные участки, например, воспаления, сразу проявятся. Так можно обнаружить закупорку кровеносных сосудов, внутренние гнойники, вывихи и ушибы. Аналогично можно проводить осмотр электронных схем сложных приборов — изменение цвета жидкокристаллической пленки, указывающее на местный перегрев, сразу выявит все «подозрительные» места.

Жидкие кристаллы широко используются для изготовления часов, микрокалькуляторов, телевизоров и компьютеров с плоским экраном. Как же работают табло, мониторы и экраны на жидких кристаллах? Устройство, позволяющее мгновенно появляться в нужном месте цифрам или буквам, и так же мгновенно исчезать, устроено довольно сложно. Принцип его работы можно пояснить на таком простом примере. За счет сил притяжения молекулы в жидком кристалле расположены параллельно. Отдельные молекулы притягиваются друг к другу не очень сильно, поэтому тепловые движения легко разрушают области упорядоченного расположения молекул. В обычных условиях раствор

мутный, так как в нем непрерывно возникают и разрушаются мельчайшие, размером менее 0,1 мкм, кристаллики; именно они и рассеивают свет. При повышении температуры микрокристаллики полностью разрушаются, и жидкость становится прозрачной: жидкий кристалл как бы плавится. Прозрачной жидкость можно сделать и без нагревания. Для этого нужно выстроить все молекулы в одном направлении, как в настоящем кристалле. Сделать это можно при помощи электрического поля.

Теперь представим себе две параллельные стеклянные пластинки, с размещенными на одной из них цифрами и другими знаками из прозрачного материала, который может проводить электрический ток. Поместим между этими пластинками тонкий слой жидкого кристалла, а под ними — черный экран. Пока ток не включен, слой жидкого кристалла мутный и цифры не видны. При подаче на нужный знак электрического напряжения жидкость под ним станет прозрачной, и мы увидим черную цифру. Если ток отключить, жидкий кристалл в этом месте снова станет мутным — цифра исчезнет.

Так много лет назад впервые были показаны возможности жидких кристаллов. Современные жидкокристаллические табло устроены еще интереснее. В них используют жидкие кристаллы, образующие кристаллики нитевидной формы. Сначала берут тонкую стеклянную пластинку и полируют ее в одном направлении. На стекле образуются мельчайшие параллельные бороздки шириной от 0,01 до 0,1 мкм. Близкие им по размеру «ниточки» жидкого кристалла, укладываясь в бороздки, прочно прилипают к стеклу. Эти первые слои притягивают следующие, заставляя их ориентироваться в том же направлении. И если слой жидкого кристалла будет не слишком толстым, около 10–100 мкм, то тепловые движения не смогут разрушить упаковку молекул, тем более что этот слой прикрывают сверху вторым стеклышком с бороздками.

Теперь представим себе, что верхнюю пластинку поворачивают под прямым углом по отношению к нижней. Нетрудно сообразить, что палочки-молекулы образуют при этом винтовую конструкцию в четверть оборота, в которой молекулы совершают плавный поворот от одной жесткой ориентации к другой. На стекла наносят прозрачные электроды, на которые приклеивают сверху и снизу прозрачные пластинки, которые называются поляроидами (пленки поляроидов используют и фотографии, надевая их на объектив фотоаппарата; поляроиды устраняют блики света, например, от поверхности моря или от стеклянных предметов). Остается под всю конструкцию подложить снизу зеркало, и индикатор готов.

Свет, пройдя сверху первый поляроид, изменяет свои свойства — становится поляризованным. Поляризованный свет свободно проходит через слой жидкости, потом через нижний поляроид, отражается в зеркале и проделывает тот же путь в обратном порядке. В результате индикатор остается светлым. Подадим теперь на нужную цифру небольшое напряжение. Электрическое поле заставит молекулы жидкого кристалла выстроиться перпендикулярно бороздкам на стекле (кроме тех, которые непосредственно прилегают к стеклу, но их немного). В таком случае поляризованный свет, пройдя через слой жидкости, изменяет свои свойства: он уже не сможет пройти через нижний поляризатор и отразиться в зеркале. Нужная цифра «окрасится» в черный цвет.

Такое явление можно наблюдать и в обычных жидкостях. Но для ориентирования их молекул необходимы тысячи вольт, тогда как для жидких кристаллов достаточно всего долей вольта. Здесь соседние молекулы-палочки сами помогают друг другу выстраиваться в одном направлении. Особенно легко этот процесс происходит при температурах, близких к температуре «плавления» жидкого кристалла, т. е. перехода его в обычную жидкость.

Эта конструкция довольно нежная и легко повреждается. Поэтому следует избегать воздействия на жидкокристаллические экраны прямого солнечного света, резких перепадов температуры и особенно — ударов.

Цветной дисплей отличается тем, что в нем каждая цветная точка (пиксель) состоит из трех очень близко расположенных цветных точек — субпикселей. Давно известно, что разные цвета можно получить сочетание всего трех цветов — красного, зеленого и синего (по-английски RGB-триада). Если смешать все три цвета при равной их интенсивности, получится белый цвет. Если посмотреть через сильное увеличительное стекло на белый экран жидкокристаллического монитора, то легко увидеть, что каждая ячейка состоит из трех крошечных цветных точек. Изменяя соотношение основных компонентов триады, можно получить миллионы различных цветов и оттенков. Такие же точки есть и у экрана кинескопа цветного телевизора, только светятся они под действием тонких электронных пучков.

ХИМИЯ И МЕДИЦИНА

Одно из самых заметных достижений синтетической органической химии XX столетия — получение новых лекарственных средств. В результате стало возможным излечивать многие болезни, которые

раньше считались смертельными. А широкое распространение антисептических средств позволило предотвращать инфекционные осложнения после хирургических операций и боевых ранений. Историкам известно, что несмотря на гигантские людские потери во время многочисленных сражений прошлых веков (так, в сражении при Иссе в 333 г. до н. э. между персами и армией Александра Македонского разбитая армия Дария потеряла 100 тыс. человек из 400 тыс.) основная доля смертности приходится все же на болезни солдат. Из огромной армии персидского царя Ксеркса, возглавившего в V веке до н. э. поход против Греции, после жестоких эпидемий на родину возвратились только жалкие остатки. Сотнями тысяч гибли от болезней крестоносцы.

Не лучше обстояло дело и в новое время. Так, из 4,5 млн солдат, которых Наполеон призвал в армию из рядов мирных граждан, погибло на полях сражений 150 тыс., а 2,5 млн умерли в госпиталях. Прошло полвека, но положение не изменилось. В Крымской войне (1854–1856) принимали участие четыре страны. В английской армии (98100 чел.) было убито 2700 солдат (2,8%), умерло от ран 1800 (1,8%), а от болезней — 17500 (17,8%). Во французской армии (309400 чел.) убито 8500 (2,7%), умерло от ран 11700 (3,8%), от болезней — 24500 (7,9%). В турецкой армии (165000 чел.) убито 10100 (6,1%), умерло от ран 10800 (6,5%), от болезней — 24500 (14,8%). Наконец, в русской армии (888000 чел.) убито 30600 (3,4%), умерло от ран 42000 (4,7%), от болезней — 374000 (42%)! Общая же статистика такова: всего за 72 года — с 1793 (когда Франция объявила войну Англии, Нидерландам и Испании) по 1865 г. (когда английский хирург Джозеф Листер использовал водный раствор фенола — карболовую кислоту для лечения гнойных ран, положив начало применению антисептических средств в хирургической практике) — человечество потеряло в войнах 8 млн человек, из которых 1,5 млн погибло от неприятельского оружия, а 6,5 млн — от болезней.

Болезни и эпидемии косили и мирное население. В VI веке от чумы вымерла половина населения Византийской империи, а в XIV веке только за три года — с 1347 по 1350 гг. — в Европе от чумы умерло 25 млн человек. Миллионами исчисляются во всем мире жертвы гриппа («испанки») в 1918 г. Синтез в лабораториях новых лекарственных средств и их последующее внедрение в медицинскую практику позволил в XX веке спасти от верной смерти, вероятно, сотни миллионов человеческих жизней.

Трудно сказать, спасла бы современная медицина Пушкина после дуэли (многие медики склоняются к мнению, что его рана и сейчас была бы смертельной). А вот в изданной в ФРГ книге «Мировые рекорды в химии» приводится любопытный список деятелей искусства,

умерших в прошлом от болезней, которые современная медицина могла бы с успехом вылечить:

Мазаччо, живописец (1401–1428)
Джорджоне, живописец (1477–1510)
Рафаэль, живописец (1483–1520)
Моцарт, композитор (1756–1791)
Генрих Гейне, поэт (1797–1856)
Франц Шуберт, композитор (1797–1828)
Фредерик Шопен, композитор (1810–1849)
Шарль Бодлер, писатель (1821–1867)
Фридрих Ницше, поэт и философ (1844–1900)
Поль Гоген, живописец (1848–1903)
Ги де Мопассан, писатель (1850–1893)
Джордж Оруэлл, писатель (1903–1950) и др.

Во второй половине XIX века быстрыми темпами начала развиваться синтетическая органическая химия. Она дала людям красители, душистые вещества, лекарственные средства. Тем не менее, еще в начале XX века число индивидуальных химических соединений, применявшихся в качестве лекарственных средств, исчислялось единицами.



На марке Руанды (1970, 50 сантимов), посвященной 150-летию открытия хинина, изображена кора и цветки хинного дерева (цинхоны), которое в течение десятилетий было источником хины для лечения малярии

Начало химиотерапии — лечению болезней с применением химических препаратов — положил немецкий врач, бактериолог и биохимик Пауль Эрлих. В 1891 г. он предложил для лечения малярии применять краситель метиленовый синий. Однако это соединение не могло конкурировать с природным хинином. (Сейчас этот краситель ограниченно применяют при некоторых отравлениях и наружно в качестве антисептического средства.)

Однако между синтезом нового соединения и его применением в медицине иногда проходили десятилетия. С XIX века была известна сульфаниловая (*n*-аминобензолсульфоновая) кислота $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$. Впервые ее получил еще в 1845 г. французский химик Шарль Фредерик Жерар, а строение ее было установлено в 1871 г. В 1908 г. был получен амид этой кислоты $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}_2$, а затем и его

N-замещенные (по амидной группе) производные с общей формулой $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}$, которые получили название сульфанила-

мидов. Но только 27 лет спустя немецкий химик Герхард Домагк выяснил, что соединения этой группы убивают многие микроорганизмы, и их можно использовать для лечения ряда инфекционных заболеваний.

Первым синтетическим лечебным препаратом был азокраситель красного цвета пронтозил (красный стрептоцид) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}_2$, синтезированный в 1932 г. немецкими химиками Фрицем Митчем и Джожефом Кларером. Домагк исследовал действие этого препарата на множестве мышей, получивших десятикратную смертельную дозу культуры гемолитического стрептококка. Эффект был поразительный: все мыши остались живы, тогда как в контрольной группе погибли также все. Это было первое в мире лекарственное средство, давшее такие прекрасные результаты. Но для его практического применения необходимо было провести испытание на людях. И именно в это время маленькая дочь Домагк уколола себя в палец. В ранку попала инфекция, образовался нарыв и началось заражение крови. В больнице хирурги очистили нарыв, но заражение не проходило, положение становилось угрожающим. И Домагк решил испытать на дочери пронтозил. Результат не заставил себя ждать: нарыв прошел, девочка выздоровела. Средство помогало также при воспалении легких, при некоторых других болезнях. В 1939 г. Домагку за открытие первого антибактериального препарата была присуждена Нобелевская премия по физиологии и медицине.

В конце 1935 г. было показано, что пронтозил действует не сам по себе: лечебный эффект, как это нередко бывает, оказывает продукт его распада в организме — тот самый сульфаниламид $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}_2$, который был известен с 1908 г. Его называли белым стрептоцидом. С тех пор было синтезировано более 20000 производных сульфаниламида, из которых в медицине используется лишь несколько десятков. Самыми известными из них — стрептоцид, норсульфазол, сульфадимезин, этазол, сульфадиметоксин, фталазол, сульгин, бисептол и др.; они отличаются строением радикала R в общей формуле сульфаниламидов (в ряде случаев замещается также один из атомов водорода в аминогруппе). В настоящее время многие из них уступили место более эффективным средствам.

Исключительную роль в лечении многих инфекций играют антибиотики, первый из которых был случайно открыт в 1928 г. Синтетические лекарственные средства позволяют бороться не только с бактериальными инфекциями. После открытия транквилизирующего (нейролептического) действия элениума появились десятки близких по структуре



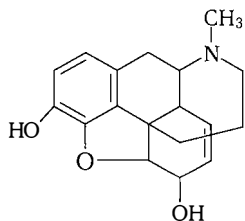
Портрет Домагк на марке Гайаны (1995, 35 гайанских доллара)

соединений, составивших большую группу транквилизаторов (нозепам, лоразепам, феназепам, тетразепам и др.).

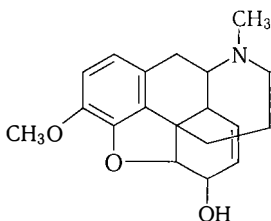
Во многом благодаря лекарственным средствам средняя продолжительность жизни в промышленно развитых странах на последнее столетие удвоилась. Так, в Германии смертность от пневмонии, которая в 1936 г. составляла 165 на 100 тыс. населения, снизилась к 1985 г. в результате применения сульфаниламидных препаратов до 17; смертность от туберкулеза с 1930 по 1985 гг. уменьшилась в результате применения антитуберкулезных препаратов еще разительнее — с 158 до 1,9. В США только за период с 1965 по 1996 гг. удалось снизить смертность от ревматизма на 83%, от атеросклероза — на 74%, от язвы желудка и двенадцатиперстной кишки — на 72% и т. д.

«Сито для лекарств»

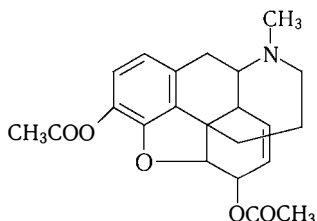
Трудности синтеза новых лекарств во многом связаны с тем, что нет однозначной зависимости между химическим строением лекарственного средства и его биологическим действием. Иногда малейшие изменения структуры молекулы приводят к полному исчезновению или сильному изменению биологической активности. И наоборот, нередко почти одинаковая активность наблюдается у веществ совершенно разной химической природы. Например, если в молекуле морфина — анальгетика и наркотика заменить атом водорода в одной из гидроксильных групп на метильную группу CH_3 , то получится сравнительно безвредное вещество кодеин. А если оба атома водорода в гидроксильных группах заменить на две ацетильные группы CH_3CO , получится молекула сильного наркотика героина.



Морфин
(анальгетик)



Кодеин
(отхаркивающее действие)



Героин
(мощный наркотик)

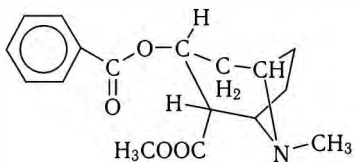
Один из самых сильных канцерогенов — 3,4-бензпирен, а имеющий тот же состав 1,2-бензпирен (в нем чуть иначе расположены бензольные кольца) вообще не проявляет канцерогенных свойств. То же относится и к двум изомерным нафтиламинам: сравнительно безвредный альфа-

изомер — полупродукт в синтезе красителей, гербицидов и пигментов; бета-изомер — канцероген, и когда это выяснилось, его применение для синтеза красителей было запрещено.

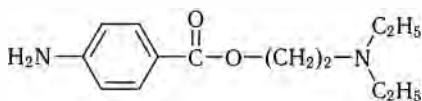


Почтовая марка (Россия, 1995, 150 руб.), посвященная, как гласит надпись на ней, «десятилетию ООН по борьбе против злоупотреблений наркотиками» (следует обратить внимание на стилистическую неграмотность этой надписи)

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 называли новокаином (т. е. «новым кокаином»). Эти молекулы совершенно различны по своей структуре:



Новокаин



Кокаин

Морфин, кокаин, кодеин, героин, стрихнин, кофеин, никотин, кокаин и множество других веществ принадлежат к алкалоидам — азотсодержащим органическим соединениям природного происхождения (чаще всего растительного). Очень много сделал для химии алкалоидов английский химик Роберт Робинсон, один из основоположников химии природных соединений. В частности, он установил строение морфина, стрихнина, разработал синтез атропина, кокаина и других соединений. За исследование растительных алкалоидов и других биологически важных природных веществ Робинсон в 1947 г. был удостоен Нобелевской премии по химии. О личности Робинсона среди химиков ходили легенды. О его характере можно судить по беседе, которая состоялась между двумя другими выдающимися химиками, нобелевскими лауреатами Владимиром Прелогом и Робертом Вудвардом. Зашла речь о Робинсоне и Вудвард сказал: «Вообще-то сэр Роберт — совершенно несносная личность. Он не сказал ни единого доброго слова ни об одном химике в

мире». И когда Прелог выразил сомнение, Вудвард сказал, что, конечно, погорячился и сказал неправду, поскольку Робинсон как-то положи-



Портрет Робинсона на марке Гайаны (1977, 35 гайанских доллара)

ительно отозвался именно о Прелог. «И что же он сказал обо мне?», — поинтересовался Прелог. «Он сказал, что Прелог, конечно, вшивый химик, но славный парень», — ответил Вудвард.

Связать молекулярное строение вещества с его биологической активностью было очень трудно. До сих пор эта задача во многом остается нерешенной. Поэтому еще в начале XX века немецкий биохимик Пауль Эрлих предложил 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, с помощью стандартных методик подвергаются проверке на биологическую активность в на-

дежде 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».

Для получения лекарственных средств Эрлих решил использовать новые методы синтетической органической химии. Он мечтал о «магической пуле», которая бы избирательно поражала возбудителей того или иного заболевания и в то же время была бы безвредной для организма. В 1909 г. Эрлих нашел средство против бледной спирохеты — возбудителя сифилиса; он назвал это мышьяксоодержащее органическое соединение сальварсаном (в переводе — «спасительным мышьяком»). Но эта победа далась непросто. Эрлих в поиске эффективного лекарства синтезировал 605 веществ, не давшие никакого результата. И лишь следующий «препарат 606» обладал нужными свойствами — он оказался летальным для микроорганизмов, 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 синтеза «препарата 6060»!

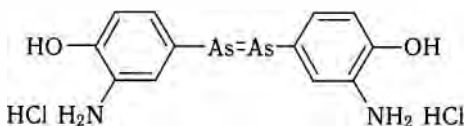


На марке Нигера (1977, 200 франков КФА) изображен Пауль Эрлих и его японский сотрудник Сакахири Хата

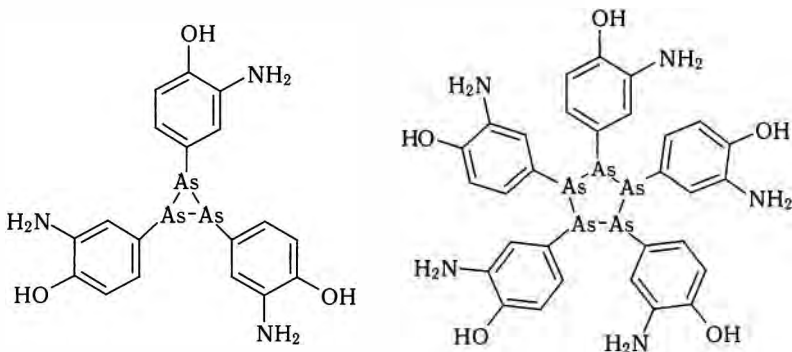


Банкнота ФРГ (200 марок) с портретом Пауля Эрлиха, выпущенная в обращение в 1989 г.

Строение сальварсана было установлено позднее и далеко не сразу. Сначала решили, что это гидрохлорид 3,3'-диамино-4,4'-дигидроксиарсенобензола с двойной связью между атомами мышьяка:



Последующие исследования показали, что сальварсан имеет полимерное строение и образует цепи или кольца; например, его молекула может быть тримерной или пентамерной:



Сальварсан уже давно не используется, так как против сифилиса имеются значительно более эффективные и менее ядовитые средства, в том числе антибиотики. Так, в 1943 г. с помощью пенициллина можно было вылечить ранний сифилис в течение всего одной недели. Однако именно с сальварсана, который использовали в течение нескольких

десятилетий, началась современная эра химиотерапии. А Пауль Эрлих по праву считается ее основателем.



Лекарственные растения изображены на почтовых марках многих стран

Метод скрининга до сих пор не потерял своего значения. Примером может служить синтезированный химиками в ереванском Институте тонкой органической химии противосудорожный препарат пуфемид (изопропоксифенилсукцинимид). Первые синтезы были проведены в 1965 г., а статья «Новый отечественный противоэпилептический препарат пуфемид» появилась в «Химико-фармацевтическом журнале» лишь в 1983 г., почти два десятилетия спустя. 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 спе-

циалист, взглянув на структурную формулу, 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; поиском новых лекарственных средств занимаются в крупнейших научных центрах во всем мире. Потому-то лекарства зачастую так дороги...

Следует отметить, что не устарели препараты, извлекаемые из лекарственных растений, как и природные комплексы биологически активных веществ, содержащихся в таких растениях. Из наиболее распространенных широко известны алоэ (столетник), белладонна, зверобой, калина, крушина, липа, мать-и-мачеха, пижма, подорожник, примула, ромашка, череда, шалфей. В медицине применяют абрикосовое, персиковое, укропное, пихтовое, касторовое и облепиховое масла, настойки боярышника, календулы, женьшеня, аралии, лимонника, вальерьяны, эвкалипта, элеутерококка и многие другие.

Иод и человек

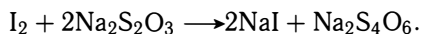
Свойства иода. В сознании обычного человека (не химика) слово «иод» ассоциируется с пузырьком, который стоит в аптечке. На самом деле в пузырьке находится не иод, а иодная настойка — 5%-й раствор иода в смеси спирта и воды (в настойку добавляют также иодид калия; он образует с иодом хорошо растворимый трииодид KI_3). Чистый иод — твердый, напоминает с виду графит, только имеет очень специфический запах. Вот как описал иод французский химик Бернар Куртуа, который в 1811 г. впервые получил его из золы морских водорослей: «Новое вещество осаждается в виде черного порошка, превращающегося при нагревании в пары великолепного фиолетового цвета. Эти пары конденсируются в форме блестящих кристаллических пластинок, имеющих блеск... Удивительная окраска паров нового вещества позволяет отличить его от всех донныне известных веществ...». По окраске паров иод и получил свое название: от *греч.* *iodes* — фиолетовый. Куртуа наблюдал еще одно необычное явление: твердый иод при нагревании не плавился, а сразу превращался в пар; такой процесс называется возгонкой. Д. И. Менделеев в своем учебнике химии так описывает этот процесс: «Чтобы очистить иод, его возгоняют... Иод прямо из паров переходит в кристаллическое состояние и садится в охлаждаемых частях аппарата в виде пластинчатых кристаллов, имеющих черновато-серый цвет и металлический блеск». Но если кристаллы иода нагревать в

пробирке быстро, они при температуре 113 °С расплавятся, и на дне образуются черно-фиолетовая жидкость.

Почему же иодная настойка не фиолетовая? Молекулы иода легко образуют окрашенные в разные цвета комплексы с молекулами многих других веществ. Поэтому в разных растворителях иод имеет разный цвет: в воде он желтый, в бензине — фиолетовый, в спирте — буровато-коричневый, а в водном растворе поливинилового спирта иод имеет ярко-синий цвет (этот раствор применяется в медицине в качестве дезинфицирующего средства под названием «иодиол», им полощут горло, промывают раны). Комплекс образуется и с крахмалом: если капнуть иодной настойкой в крахмальный клейстер, тотчас появится синяя окраска. Реакция эта настолько чувствительна, что с помощью иода легко обнаружить крахмал на свежем срезе картофеля или в муке. Еще в XIX веке эту реакцию использовали, чтобы уличить недобросовестных торговцев, добавляющих в сметану «для густоты» пшеничную муку. Если на образец такой сметаны капнуть иодной настойкой, синее окрашивание сразу выявит обман.

Раньше в медицине широко применялся также иодоформ (трийодметан) CHI_3 — дезинфицирующее средство с неприятным запахом. Препараты, содержащие иод, обладают антибактериальными и противогрибковыми свойствами, они оказывают также противовоспалительное и отвлекающее действие; их применяют наружно для обеззараживания ран, подготовки операционного поля.

Иод, как и другие галогены, ядовит. Даже такая привычная иодная настойка при вдыхании ее паров поражает верхние дыхательные пути, а при попадании внутрь вызывает тяжелые ожоги пищеварительного тракта. Длительное введение иода в организм, а также повышенная чувствительность к нему может вызвать насморк, крапивницу, отек Квинке, слюно- и слезотечение, угревидную сыпь. А что делать, если иодную настойку случайно пролили? Есть вещество, легко обесцвечивающее пятно от иода. Это тиосульфат натрия, который применяется в фотографии (его называют также «фиксажом» и «гипосульфитом»). Тиосульфат мгновенно реагирует с иодом, полностью его обесцвечивая:



Достаточно протереть запачканную иодом поверхность водным раствором тиосульфата, как желто-коричневое пятно тут же исчезнет. Химики же используют реакцию иода с тиосульфатом для анализа разных веществ, например аскорбиновой кислоты (витамина С). Эту реакцию легко провести и в домашних условиях, капая сильно разбавленную иодную настойку в небольшое количество лимонного или апельсинового сока, к которому добавлен крахмал. Чем больше капель иода потре-

бывалось для появления синей окраски (она возникает, когда аскорбиновой кислоты в соке не осталось), тем больше витамина в соке.

Иод в природе. У поэта Иосифа Бродского есть такие строки: «Горизонт улучшается. В воздухе соль и иод». Откуда взяться в воздухе иоду? Иод — элемент довольно редкий: его содержание в земной коре очень мало — всего 0,00005%, в пять раз меньше, чем брома. Иод в природе находится в рассеянном состоянии, и собственные минералы иода (иодаргирит AgI , лаутарит $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$) — чрезвычайная редкость. В то же время иод в породах находится обычно в виде легкорастворимых неорганических солей и потому может выщелачиваться из них подземными водами. И далее попадает в реки, моря и океаны, где концентрируется некоторыми организмами, в том числе водорослями. Недаром ламинария (морская капуста) много десятилетий была единственным источником промышленной добычи иода, а кое-где иод и сейчас добывают из ламинарии: в золе некоторых видов его может быть до 0,5%, что в 200 тыс. раз больше, чем в воде. Сейчас иод добывают в основном из вод нефтяных и газовых месторождений, и нужен он не только медикам: иод применяют для очистки редких металлов, в галогенных лампах.

В морской соли тоже всегда есть немного иода, поэтому ветры, переносящие воздушные массы с океана на материк, переносят и иод. Именно поэтому у морского воздуха (его-то и имел в виду Бродский) — особый запах: в приморских областях количество иода в 1 м^3 воздуха может достигать 50 мкг, тогда как в континентальных и горных районах — всего 1 или даже 0,2 мкг.

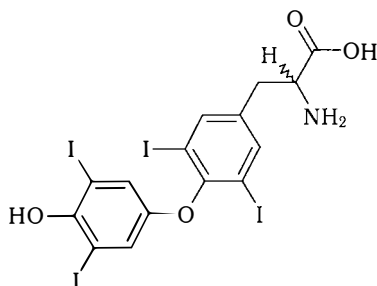
Иод в организме. Как правило, в биохимических процессах участвуют только «легкие» элементы, находящиеся в первой трети периодической таблицы. Чуть ли не единственным исключением из этого правила является иод. В человеке содержится от 20 до 50 мг иода, значительная часть которого сконцентрирована в щитовидной железе. Остальной иод рассеян в плазме крови и мышцах, где содержится в концентрации около 0,006 мг на 100 г ткани. Примерно 70% этого иода составляют его органические производные и 30% — неорганические иодиды.

А вот строки другого поэта — Беллы Ахмадулиной:

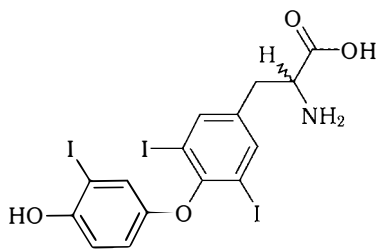
...То ль сильный дух велел искать исхода,
То ль слабость щитовидной железы
выпрашивала горьких лакомств иода?

Зачем же нужно щитовидной железе это «горькое лакомство»?

Щитовидная железа была уже известна врачам глубокой древности, которые заслуженно приписывали ей важную роль в организме. По форме она похожа на галстук-бабочку, т. е. состоит из двух долей, соединенных перешейком. Щитовидная железа выделяет в кровь гормоны, оказывающие очень разностороннее влияние на организм. Два из них содержат йод — это тиреоидные гормоны (от *греч.* *thyreo*eides — щитовидный): тироксин (Т4) и трийодтиронин (Т3), молекула которого содержит на один атом йода меньше. С их помощью железа регулирует развитие и рост как отдельных органов, так и всего организма в целом, настраивает скорости обменных процессов.



Тироксин (Т4)



Трийодтиронин (Т3)

Как в щитовидную железу попадает йод? В пищевых продуктах и в питьевой воде йод содержится в очень малых количествах в виде солей йодоводородной кислоты — йодидов, из которых он легко всасывается в передних отделах тонкого кишечника. Если йод в организм поступает в виде иодатов, например, KIO_3 , то вначале происходит их восстановление до йодид-ионов. Из кишечника йод переходит в плазму крови, откуда жадно поглощается клетками щитовидной железы. В ней и синтезируются йодсодержащие гормоны. Биохимики в результате тщательных исследований выяснили, как это происходит. Сначала ионы I^- ферментативно окисляются — предположительно до I^+ . Эти катионы реагируют с белком тиреоглобулином, которого много в щитовидной железе; этот белок содержит около 5000 аминокислотных остатков, из которых 120 — это остатки аминокислоты тирозина $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. Под действием фермента иодиназы происходит йодирование бензольных колец тирозина. При этом образуются моно- и диiodпроизводные тирозина. Димеризация (сдвигивание) остатков диiodтирозина приводит к образованию тетраiodпроизводного — тироксина (3,3',5,5'-тетрайодтиронина, Т4). Молекулы тироксина в нужных количествах попадают в кровь.

Под действием ферментов, содержащихся в щитовидной железе, от молекул тироксина может отщепляться один из четырех атомов иода, и образующийся 3,3',5'-трийодтиронин (Т3) оказывается в пять раз более активным гормоном, чем исходный тироксин. А вот моно- и диiodопродукты тирозина не обладают гормональной активностью. Метаболические превращения гормонов щитовидной железы осуществляются в печени и почках. Выделяется иод из организма в основном с мочой (70–80%), остальное — со слюной, потом и желчью.

Процессы образования и гидролиза тиреоглобулина в щитовидной железе происходят непрерывно. В плазме крови оба гормона — Т4 и Т3 связываются с белками-переносчиками. Связь белок — трийодтиронин более слабая, поэтому этот гормон легче достигает тканей, что и объясняет его более высокую активность. В настоящее время этот гормон получают синтетически, причем по строению и действию он ничем не отличается от природного. А раньше использовали препарат тиреоидин, который получали из щитовидных желез крупного рогатого скота.

Оба тиреоидных гормонов, Т3 и Т4, ускоряют реакции во всех клетках органов и тканей тела, в том числе увеличивают основной обмен, потребление кислорода, способствуют расщеплению глюкозы и жиров, повышают активность ферментов, стимулируют синтез белка, рост и дифференцировку тканей, влияют на состояние нервной и сердечно-сосудистой систем, печени, почек, других органов — в организме не так уж много гормонов, обладающих таким широким спектром действия! Более того, тироксин усиливает действие других гормонов — инсулина, адреналина, глюкокортикоидов. Поэтому поддержание постоянного уровня Т3 и Т4 в организме имеет жизненно важное значение. Скорость их выделения из щитовидной железы обратно пропорциональна концентрации этих гормонов в крови (регуляция осуществляется гипоталамусом и гипофизом). Холод усиливает выделение этих гормонов, в жару оно тормозится.

Как чрезмерная, так и недостаточная активность щитовидной железы может сопровождаться увеличением ее размера — это так называемый зоб. Причиной может быть недостаток иода в рационе. Проблема дефицита иода характерна как для развивающихся стран, так и для развитых, поэтому Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) привлекает внимание правительств к этой проблеме. Эндемический зоб, т. е. свойственный данной местности (от *греч.* *endemos* — местный) вызывается недостатком иода в почве, воде и, следовательно, в растениях, животных и производимых в этой местности пищевых продуктах. Районы с недостатком иода встречаются довольно часто на карте планеты. Как правило, это местности, удаленные от океана или отгороженные от морских ветров горами. Таким образом, значительная

часть почвы земного шара бедна иодом, соответственно, бедны иодом пищевые продукты. В нашей стране дефицит иода встречается в горных районах; крайне выраженная иодная недостаточность выявлена в Республике Тува, а также других местностях Забайкалья. Мало его на Урале, Верхней Волге, Дальнем Востоке, Марийской и Чувашской республиках. Не все благополучно в иодом в ряде центральных районов — Тульской, Брянской, Калужской, Орловской, других областях. В питьевой воде, растениях и животных в этих районах содержание иода понижено. Щитовидная железа, как бы компенсируя недостаточное поступление иода, разрастается — иногда до таких размеров, что деформируется шея, сдавливаются кровеносные сосуды, нервы и даже бронхи и пищевод. При этом сама функция щитовидной железы обычно не нарушена, хотя бывает и пониженной, и повышенной. Эндемический зоб легко предотвратить, если восполнять дефицит иода в организме.

При нехватке иода во время беременности у матери, а также в первый период жизни ребенка у него замедляется рост, снижается умственная деятельность, могут развиваться кретинизм, глухонмота и другие тяжелейшие отклонения в развитии. Своевременная диагностика помогает избежать этих несчастий путем простого введения тироксина.

Недостаточность тироксина у взрослых приводит к микседеме, при которой наблюдается снижение основного обмена, частоты сердечных сокращений и температуры тела — больные забнут даже в жаркую погоду. У них снижается иммунитет, выпадают волосы, замедляются движение и даже речь, отекают лицо и конечности, нередко развивается железодефицитная анемия. отмечается слабость, быстрая утомляемость, сонливость, ухудшение памяти, безучастность к окружающему миру. Заболевание также лечат препаратами Т3 и Т4. При этом все перечисленные симптомы исчезают.

Бывает и гиперфункция щитовидной железы, когда она усиленно вырабатывает гормоны. В этом случае у человека развивается тиреотоксикоз — организм отравляется своими же гормонами. Лечат гиперфункцию путем хирургического удаления части щитовидной железы. Другой способ — введение в организм радиоактивного иода, который, накапливаясь в щитовидной железе, разрушает ее своим излучением.

Для профилактики гипотиреоза проводят мероприятия по дополнительному введению иода в рацион населения. Самый распространенный метод — йодирование поваренной соли. Обычно в нее вводят иодид калия — примерно 25 мг на 1 кг. Однако КI во влажном теплом воздухе легко окисляется до иода, который улетучивается. Именно этим объясняется малый срок хранения такой соли — всего 6 месяцев. Поэтому в последнее время иодид калия заменяют иодатом КIO₃. Кстати, это

вовсе не тривиальная задача для технологов: равномерно распределить очень малое количество иода в большом объеме соли.

Помимо поваренной соли, иод добавляют в ряд витаминных смесей. Есть и такая пищевая добавка как иодказеин. Это органическое соединение — иодированный молочный белок. Его уникальность в том, что при недостатке иода печень вырабатывает ферменты, которые расщепляют молекулы иодказеина, и высвобожденный иод всасывается в кишечнике. Если же иода в организме достаточно, эти ферменты не вырабатываются, и иод выводится из организма вместе с белком. Таким образом, опасность передозировки иода исключается. Помимо прочего, иодказеин не распадается при высокой температуре, поэтому его можно использовать для выпечки хлеба. Для обогащения тонны хлеба иодказеином достаточно всего лишь пяти граммов белка. Суточная норма иода содержится в 250 г такого хлеба для взрослого и 100 г для ребенка.

Иодированные продукты не нужны тем, кто потребляет достаточно иода с пищей и водой. Потребность в иоде для взрослого человека мало зависит от пола и возраста и составляет примерно 150 мкг (0,15 мг) в сутки (однако она возрастает при беременности, усиленном росте, охлаждении). В большинстве пищевых продуктах иода очень мало. Например, в хлебе и макаронных изделиях его обычно меньше 5 мкг; в овощах и фруктах — от 1–2 мкг в яблоках, грушах и черной смородине до 5 мкг в картофеле и до 7–8 мкг в редисе и винограде; в курах и говядине — до 7 мкг. И это в расчете на 100 г сухого продукта, т. е. золы! Причем при длительном хранении или тепловой обработке теряется от 20 до 60% иода. А вот рыба, особенно морская, богата иодом: в сельди и горбуше его 40–50 мкг, в треске, минтае и хеке — до 140–160 (также в расчете на 100 г сухого продукта). Намного больше иода в печени трески — до 800 мкг, но особенно много его в бурых морских водорослях — «морской капусте» (она же ламинария) — в ней может быть до 500000 мкг иода! В нашей стране ламинария растет в Белом, Баренцевом и Охотском морях.

Еще в Древнем Китае морскими водорослями успешно лечили заболевания щитовидной железы. В прибрежных районах Китая существовала традиция — после родов женщинам давали морскую капусту. При этом материнское молоко было полноценным, а ребенок рос здоровым. В XIII веке там даже был издан указ, обязывающий всех китайцев есть морские водоросли для укрепления здоровья. Восточные врачи утверждают, что после 40 лет продукты из морской капусты обязательно должны присутствовать в рационе даже здоровых людей. Употреблением в пищу ламинарии некоторые объясняют долголетие японцев, а также тот факт, что после ядерных бомбардировок Хиросимы и Нагаса-

ки количество погибших в результате загрязнения окружающей среды радиоактивными веществами было сравнительно небольшим. Средняя продолжительность жизни в Японии при этом не уменьшилась.

Иод и радиация. В природе иод представлен единственным стабильным нуклидом ^{127}I . Искусственные радиоактивные изотопы иода — ^{125}I , ^{131}I , ^{132}I и другие широко используются в биологии и особенно в медицине для определения функционального состояния щитовидной железы и лечения ряда ее заболеваний. Применение радиоактивного иода в диагностике связано со способностью иода избирательно накапливаться в щитовидной железе; использование в лечебных целях основано на способности излучения радиоизотопов иода разрушать секреторные клетки железы.

При загрязнении окружающей среды продуктами ядерного деления радиоактивные изотопы иода быстро включаются в биологический круговорот, попадая, в конечном счете, в молоко и, следовательно, в организм человека. Так, многие жители районов, подвергнутых влиянию чернобыльской аварии, получили большую дозу радиоактивного иода-131 (период полураспада 8 суток) и повредили щитовидную железу. Больше всего больных было в областях, где естественного иода мало и жители не были защищены «обычным иодом», накопившимся в их щитовидной железе. Особенно опасен «радиоиод» для детей, щитовидная железа которых в 10 раз меньше, чем у взрослых, и обладает большей радиочувствительностью, что может привести к раку.

Для защиты щитовидной железы рекомендуется применять препараты обычного иода (по 100–200 мг на прием), который «блокирует» щитовидную железу от попадания в нее радиоиода. Не поглощенный щитовидной железой радиоактивный иод почти полностью и сравнительно быстро выделяется с мочой. К счастью, радиоактивный иод живет недолго, и через 2–3 месяца практически полностью распадается.

ИЗ ИСТОРИИ АНТИБИОТИКОВ

Все знают, что в названии «витамин С» буква «С» читается как русская «ц». 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 достаточно 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. Однако мало кто знает, что еще в начале 70-х гг. XIX века врач и публицист Вячеслав Авксентьевич Манасеин и дерматолог Алексей Герасимович Полотебнов установили антибактериальные и лечебные свойства зеленой плесени. В частности, В. А. Манасеин в 1871 г. опубликовал в Военно-медицинском журнале статью «Об отношении бактерий к зеленому кистевнику *Penicillium glaucum*». Слово «кистевик» — эквивалент латинского *penicillus* — кисточка для рисования: под микроскопом спороносные клетки плесени выглядят похожими на кисточку или на кисть человеческого скелета. 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.



Колонии «зеленого кистевика *Penicillium glaucum*» и портрет Э. Дюшена на марке Монако (1974, 0,45 франка), посвященная 100-летию со дня его рождения



Флеминг за работой с препаратами в чашках Петри на марке Фарерских островов (1983, 400 крон)



Плесень *penicillium* в чашке Петри изображена на почтовой марке Великобритании (1967, 1 шиллинг)

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 *Penicillium* (их около 250 видов). Флеминг использовал активный раствор пенициллина для лечения ран. Но выде-

лить действующее начало в чистом виде ему тогда не удалось: антибиотик быстро терял свои свойства при любых попытках его выделения и очистки. Справедливости ради следует сказать, что в 1985 г. в архивах Лионского университета была найдена диссертация рано скончавшегося студента-медика Эрнста Августина Дюшена, в которой за сорок лет до Флеминга был подробно охарактеризован открытый Дюшене препарат из плесени *Penicillium notatum*, активный против многих патогенных бактерий.

Задача получения чистого препарата была решена лишь десятилетие спустя английским биохимиком Эрнстом Борисом Чейном, немцем по происхождению, эмигрировавшим 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 в вакууме испарился лед. Полученные таким способом кристаллы пенициллина оказались стойкими и сохраняли свое действие в течение длительного времени.



Портрет Э. Чейна на марке государства Содружество Доминики (1995, 2 восточнокарибских доллара)

Исследовал терапевтические свойства очищенного пенициллина и впервые применил его с лечебной целью английский патолог австралийского происхождения Хоуард (Говард) Уолтер 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.

Но 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, а Флори был также награжден золотой медалью имени М. В. Ломоносова АН СССР. Флеминг был даже выбран почетным вождем пле-

мени 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). После окончания Второй мировой войны один из английских высокопоставленных военных заявил: «Пенициллин спас жизнь 95% всех раненых, еще несколько лет назад считавшихся безнадежными».



Портреты Флори на австралийской марке (1995, 2,5 доллара), банкноте (50 долларов) и памятной монете (1 доллар), отчеканенной в 1998 г. в честь 100-летия со дня рождения ученого

В нашей стране исследования микробиолога Зинаиды Виссарионовны Ермольевой (в будущем — академика Академии медицинских наук) увенчались в 1942 г. выделением пенициллина из плесени *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 он представляет собой группу 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 и присоединять взамен ее другие органические группы. Некоторые из этих полусинтетических веществ, не имеющих аналогов среди природных соединений, обладали более высокой антимикробной активностью.

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. отечествен-

ный микробиолог Н. А. Красильников обнаружил у некоторых лучистых грибов — актиномицетов, обитающих в почве, способность, подобно, пенициллину, уничтожать микробов. Он впервые выделил актиномицеты в отдельный класс и в 1939 г. описал антибиотик актиномицетного происхождения.

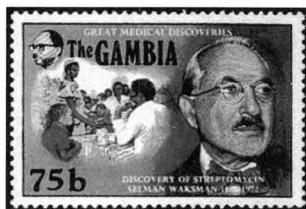
В годы войны в работу включился американский микробиолог З. А. Ваксман, который совершил в медицине открытие не меньшего значения, чем Флеминг. Однако если Флемингу помог случай, открытие Ваксмана было совершенно закономерным. Зельман Абрахам Ваксман, преподаватель Национального сельскохозяйственного 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 с помощью разработанных им методов предпринял поиск микроорганизмов, вырабатывающих 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. 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 девятилетняя девочка, причем антибиотик был доставлен самолетом из США. Выздоровливающую девочку в московской клинике посетил сам 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 намерением 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 А. 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 комитета о награждении. В ответном письме президент Нобелевского комитета Х. Бергстранд указал, что многочисленные американские ученые, которым было предложено представить кандидатуры на Нобелевскую премию, назвали Ваксмана, и никто из них не назвал Шаца. Любопытно, что Бергстранд написал также о том, что в английском переводе со шведского нобелевского статута была 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 профессор Г. Ф. Гаузе. Для лечения раненых необходимо было как можно скорее получить чудодейственный препарат. Сотрудник лаборатории М. Г. Бражникова очень ярко описала атмосферу поисков: «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 Подмосковья. 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 вырастали десятки различно окрашенных точек — желтые колонии стафилококков вперемешку с желтыми, красными, синими, белыми, про-



Портрет Ваксмана на марке Гамбии (1989, 75 бутут)

зрачными, 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 Подмосковья, был, наконец, выделен первый оригинальный отечественный антибиотик, который назвали грамицидином С. Это название отражает действие антибиотика преимущественно на грамположительные бактерии. Буква же «С» в названии антибиотика означала «советский», чтобы отличить его от «просто» грамицидина, открытого ранее в США. (Заметим, кстати, что термины «грамотрицательный» и «грамположительный» с единицей массы никак не связаны: они названы так по фамилии датского врача Ханса Кристиана Грама, который в 1884 г. изобрел способ различать два вида микроорганизмов по способности только одного вида после специальной обработки окрашиваться красителем.) Продуцирующий антибиотик штамм почвенной бактерии был назван *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. Работая совместно с группой коллег из города Лидса, Синг в 1947 г. выяснил, что грамицидин С — весьма необычный белок: его молекула не линейная, а циклическая. Оказалось также, что это очень простой белок, так как он содержит всего пять различных аминокислот, причем каждая из них повторяется в цикле дважды (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. Это неcodируемая аминокислота, для которой природа не предусмотрела своего «шифра» в генетическом коде. Она образуется (одновременно с мочевиной) в результате гидролиза codируемой аминокислоты — аргинина, входящей в состав белка. Любопытно, что в анализах кристаллической структуры грамицидина

С участвовала в те годы недавно защитившая диссертацию по химии будущий премьер-министр Маргарет Тэтчер.

Еще во время войны обнаружили, что грамицидин С подавляет рост гноеродных 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. Вскоре выяснилось, что грамицидин С обладает и контрацептивным действием, и некоторое время его использовали с этой целью.

В 70-е гг. из почвы 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). Эти полиены также обладают сильной бактерицидной активностью.

Поскольку микроорганизмы вырабатывают устойчивость к антибиотикам, приходится постоянно изыскивать все новые и новые препараты, а также модифицировать их или полностью синтезировать (так называемые полусинтетические и синтетические антибиотики). В настоящее время описано более 6 тыс. только природных антибиотиков различного происхождения (из бактерий, грибов и актиномицетов). Однако широко применяется только сотая их часть. Кроме них, описано еще 100 тыс. (!) полусинтетических антибиотиков, однако лишь немногие из них обладают всем комплексом нужных свойств. При определении их эффективности учитывают не только антимикробную активность, но и скорость развития резистентности к ним микроорганизмов, степень проникновения действующего вещества в очаги поражения, возможность создания и поддержания в течение необходимого времени терапевтических, но безопасных концентраций в тканях больного и т. д.

Большинство антибиотиков получают микробиологическим синтезом с использованием специально разработанных питательных сред. Основные продуценты — грибы актиномицеты, плесневые грибы и бактерии. Природные антибиотики, в том числе бензилпенициллин, цефалоспорины, рифамицины, 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 аминоксахара, 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.

Со временем оказалось, что массовое и часто бесконтрольное применение антибиотиков приводит к очень серьезной проблеме. Дело в том, что болезнетворные бактерии тоже эволюционируют. Поэтому если в результате мутации из многих тысяч бактерий появится хотя бы одна, устойчивая к антибиотику, а остальные антибиотик убьет, то эта одна, быстро размножившись, создаст штамм бактерий, устойчивых к данному антибиотику. И приходится разрабатывать все новые и новые. В результате из-за того, что прежние лекарства теряют силу, ежегодно появляются 15–20 новых видов антибиотиков.

ГЛЮКОЗА, ДИАБЕТ И ХИМИЯ

Что такое диабет

Сведения о сахарном диабете идут из глубины веков — о нем знали еще древние греки. Греческий миф рассказывает, как Зевс наказал царя Тантала за его преступления. Тантал был низвергнут в царство мертвых — Аид и осужден на вечные «танталовы» муки. Он стоит в прозрачной воде, вечно томимый жаждой и голодом. Стоит ему наклониться, чтобы утолить жажду, как вода бесследно исчезает. То же происходит и с плодами, которые свисают с окружающих его деревьев — как только он протягивает руку, ветки с плодами поднимаются, и Тантал не может до них дотянуться.

Не исключено, что основанием для рождения этого мифа послужили мучения больных сахарным диабетом. Еще в древние времена врачи обратили внимание на больных, страдавших сильнейшей жаждой, несмотря на обилие выпиваемой воды. Многие из них худели, хотя пищи было вдоволь. Считалось, что причина недуга — слишком быстрое прохождение через почки выпитой воды, поэтому болезнь называли диабетом (от *греч.* *diabaino* — протекать). Этот термин впервые ввел римский врач Аретеус, живший во втором веке. Он описывал болезнь так: «Диабет — ужасное страдание, не очень частое среди мужчин, растворяющее плоть и конечности в мочу. Пациенты, не переставая, выделяют воду непрерывным потоком, как сквозь открытые водопроводные трубы. Жизнь коротка, неприятна и мучительна, жажда неутолима, прием жидкости чрезмерен и не соразмерен огромному количеству мочи из-за еще большего мочеизнурения. Ничего не может удержать их от приема жидкости и выделения мочи. Если ненадолго они отказываются от приема жидкости, у них пересыхает во рту, кожа и слизистые становятся сухими. У пациентов отмечается тошнота, они возбуждены, и в течение короткого промежутка времени погибают». Начало этого изречения помещено на почтовой марке бантустана Транскея (1990, 18 центов), на которой изображен Аретеус.

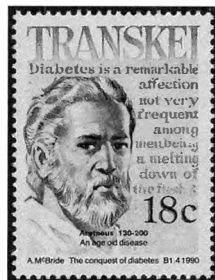
В борьбе с этой болезнью врачи были совершенно беспомощны. Лишь в первой половине XIX века французский химик Мишель Эжен Шеврёль выделил из мочи больных диабетом сахаристое вещество и доказал его идентичность виноградному сахару — глюкозе. В результате диабет стали называть также сахарной болезнью или сахарным мочеизнурением. Усиленное выделение мочи (в тяжелых случаях — до 18 л в сутки!) приводило к обезвоживанию организма, что и вызывало неутолимую жажду.

Обнаружили и причину похудения больных. При нормальном обмене веществ основным источником энергии является глюкоза, и если это «топливо» не «сгорает» до углекислого газа и воды, выделяя энергию, человек фактически голодает, несмотря на усиленное питание. Таким образом, диабетики страдают не от отсутствия глюкозы, а из-за нарушения процессов ее окисления в клетках организма. У больных глюкоза вместо того, чтобы поступать в клетки, как это ей положено, остается в крови. Чтобы глюкоза попала в клетку, как раз и нужен инсулин; помимо этого, клетка должна испытывать «голод» на глюкозу. У больных диабетом излишки глюкозы выводятся из организма через почки, на что требуется большое количество воды. В прошлом больные «сахарным мочеизнурением» могли терять с мочой до 300 г глюкозы в сутки.

Глюкоза образуется в организме человека из углеводов пищи, например, из крахмала, которым богаты картофель, хлеб и другие мучные изделия, поэтому больным диабетом предписывалась строжайшая диета: они должны были устранять из пищи те продукты, которые содержат или из которых может образоваться сахар, и ограничиться в основном животной пищей, так как ее компоненты — белки и жиры не могут служить материалом для образования сахара в организме. Соответствующая диета — это было все, что могли предложить врачи больному.

Зачем нужен инсулин

В XIX веке выяснили, что глюкоза не усваивается больными из-за неправильной работы поджелудочной железы. В 1869 г. немецкий ученый Пауль Лагерганс обнаружил в поджелудочной железе группы клеток, которые равномерно рассеяны по всей железе в виде островков. Их так и называли — островки Лагерганса. В 1901 г. русский врач Л. В. Соболев доказал, что островки Лагерганса играют роль желез внутренней секреции и важны для углеводного обмена. В 1916 г.



вырабатываемый в островках Лангерганса гормон получил название инсулина (на латыни *insula* — остров). Наконец, в 1921 г. преподаватель фармакологии в Торонтском университете Фредерик Бантинг и его ассистент Чарльз Бест, работая в лаборатории профессора физиологии Джона Маклеода, выделили инсулин в чистом виде. И 23 января 1922 г. инъекция инсулина спасла первого безнадёжного больного — это был 14-летний юноша, находящийся в состоянии диабетической комы. С тех пор число спасённых исчисляется миллионами, а Бантинг и Маклеод в 1923 г. были удостоены Нобелевской премии по физиологии и медицине. (Достоинство упоминания, что Бантинг демонстративно разделил свою долю денежной премии с Бестом, которого несправедливо обошли, а Маклеод, вообще не принимавший участия в экспериментах, отдал половину своей суммы одному из сотрудников, который усовершенствовал метод выделения инсулина.)



Уругвайская марка (1971, 27 песо), посвященная 50-летию открытия инсулина



Фредерик Бантинг изображен на марке Швейцарии (1971, 80 раппенов) и Канады (1999, 46 центов). На канадской марке на заднем плане виден ассистент Бантинга Чарльз Бест и запись из лабораторного журнала Бантинга

Недостаточность инсулина в организме приводит к нарушению не только углеводного, но и жирового и белкового обмена. В частности, снижается проницаемость для глюкозы клеточных мембран в жировой и мышечной ткани, снижается образование и усиливается распад жиров. При этом человек быстро худеет, даже если хорошо питается. Кроме того, нарушение жирового обмена приводит к повышению в крови уровня так называемых кетоновых тел, в частности, ацетона, которые отравляют организм. В тяжелых случаях в выдыхаемом воздухе можно даже почувствовать запах ацетона. Один американский врач рассказал такую историю, которая произошла с ним много лет назад в баре. Он заметил, что у его соседа по стойке подозрительно быстро опадает пена



в кружке с пивом. Отсюда он сделал вывод о том, что у соседа — нелеченный диабет, и в выдыхаемом им воздухе содержание ацетона достаточно велико, чтобы вызвать разрушение пены. Действительно, уже очень малые количества ацетона моментально разрушают пивную пену.

Долгое время от диабета не было спасения даже самым обеспеченным людям. Этой болезнью страдал, например, великий русский певец Ф. И. Шаляпин. В настоящее время диабетом в той или иной степени болен почти каждый двадцатый житель промышленно развитых стран, причем число больных с каждым годом увеличивается. В списке причин смертности диабет занимает третье место после онкологических и сердечно-сосудистых заболеваний. Современная медицина значительно облегчила жизнь диабетиков, а многих спасла от неминуемой в прежние времена гибели. Теперь больные диабетом могут вести полноценную жизнь, принимая нужные лекарства или делая инъекции. Обычно врач-эндокринолог начинает лечение с подбора диеты, контроля концентрации глюкозы в крови, потери веса и физических нагрузок. Но иногда этих мер недостаточно, чтобы снизить содержание сахара в крови до уровня, близкого к нормальному. Тогда прибегают к лекарствам, снижающим уровень сахара. Они бывают двух типов: таблетки и инъекции инсулина. Таблетки инсулин не содержат: инсулин — белок, поэтому в желудке он будет расщеплен на отдельные аминокислоты.

Лечение диабета зависит от его типа и может заключаться либо в инъекциях инсулина, либо в лечении «таблетками». Диабетом типа 1 чаще всего заболевают в раннем возрасте. Причины могут быть разные, в том числе и перенесенные инфекционные заболевания. При этом инсулин в организме не вырабатывается, поэтому для этих больных единственный способ снизить сахар в крови — это инъекции инсулина, так как даже очень строгой диеты недостаточно. Раньше, до открытия инсулина, ребенок умирал через несколько недель.

Диабет второго типа чаще возникает у людей зрелого или пожилого возраста. В этом случае инсулин вырабатывается в недостаточном количестве, а кроме того, клетки, по-видимому, недостаточно активно «требуют» глюкозу. Таблетки могут помочь только при диабете типа 2. В этом случае они либо стимулируют клетки поджелудочной железы к увеличению производства инсулина, либо делают организм более чувствительным к уже имеющемуся инсулину, либо снижают или блокируют расщепление крахмала и некоторых сахаров. В последнем случае замедляется увеличение концентрации сахара в крови после еды, однако возможные неприятные побочные эффекты — газы и понос.



Таблетки от диабета — не идеальное средство, но они помогают снизить сахар в крови у многих больных диабетом типа 2. Поддерживая уровень сахара, близкий к норме, они снижают риск осложнений, которые вызывает диабет. При лечении диабета очень важно, чтобы больной был достаточно образован, понимал причины болезни, и соответственно вел правильный образ жизни. Вопросам образования больных диабетом посвящена почтовая марка государства Сент-Винсент и Гренадины (1989, 75 центов).

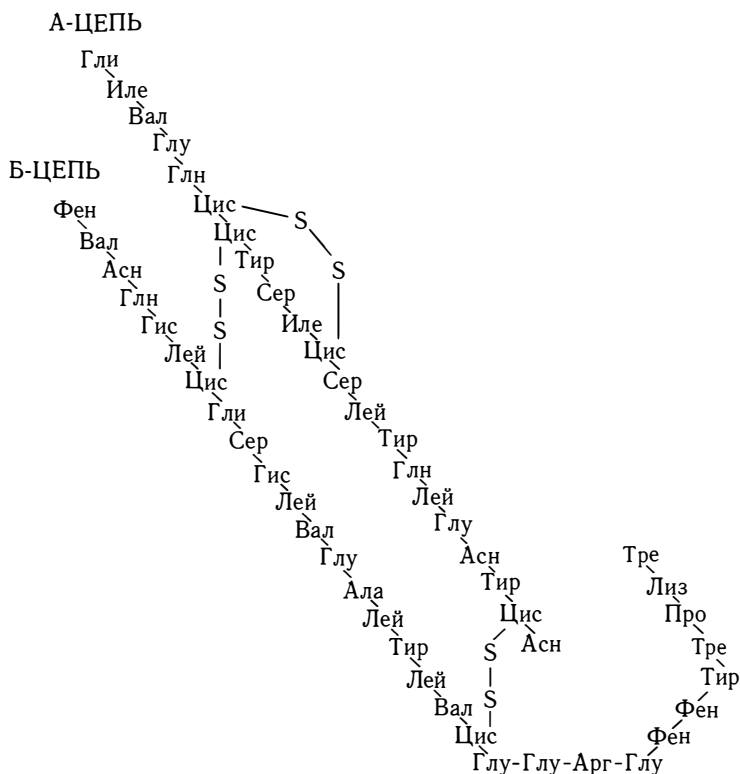
Триумф химии: синтез инсулина

После пионерских работ Бантинга для лечения диабета стали использовать экстракт поджелудочной железы животных — крупного рогатого скота и свиней. Этот инсулин близок к человеческому, но все же немного от него отличается и потому может вызывать аллергические реакции. Очевидно, встал вопрос о химической структуре инсулина. В 1926 г. удалось получить инсулин в виде кристаллов и определить его состав. Оказалось, что этот гормон — белок. Английский биохимик Фредерик Сенгер сумел сначала установить, из каких аминокислот построена молекула инсулина, а затем решил и значительно более сложную задачу — определил последовательность, в которой аминокислотные остатки соединены друг с другом в молекуле инсулина. За эти исследования он в 1958 г. был удостоен Нобелевской премии. А спустя 22 года ему же была присуждена вторая Нобелевская премия по химии — первый и пока последний случай в истории этой науки! На этот раз — за установление последовательности нуклеотидов в молекуле ДНК.



Схематическое изображение двойной спирали на монете Великобритании (2 фунта, 2003), посвященной 50-летию открытия ДНК

Сенгер установил, что инсулин — очень простой белок, содержащий всего лишь 51 аминокислотный остаток. Для сравнения: яичный белок альбумин состоит из 585 аминокислотных остатков. Оказалось, что молекула инсулина состоит из двух более коротких цепочек; в одной 21 аминокислотный остаток, в другой — 30. А связаны они друг с другом так же, как молекулы каучука в резине — двумя дисульфидными мостиками $\sim S-S \sim$. И еще внутри короткой цепочки есть дисульфидная перемычка, как это показано на рисунке. Инсулин человека и свиньи имеют наиболее близкую структуру и отличаются друг от друга только одной аминокислотой: в инсулине человека в одном месте цепочки Б находится остаток треонина, а в инсулине свиньи — аланина.



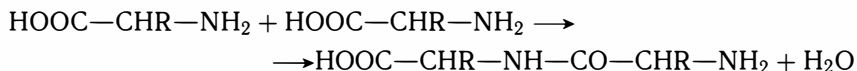
Строение молекулы инсулина. Буквами обозначены стандартные сокращения аминокислот или их остатков в молекуле белка: Гли — глицин, Вал — Валин, Лей — лейцин, Цис — цистеин и т. д. В природных белках очень редко бывает более 20 разных аминокислотных остатков

На этом рисунке молекула инсулина кажется плоской. На самом деле она, конечно, трехмерная, что значительно увеличивает ее сложность, но позволяет при этом проявлять свойственную ей биологическую активность. Пространственное строение молекулы инсулина установила в 1969 г. английский химик и биохимик Дороти Кроуфут-Ходжкин методом рентгеноструктурного анализа. До этого она же в 1949 г. определила трехмерную структуру пенициллина, а в 1956 г. — витамина В₁₂. За эти исследования Кроуфут-Ходжкин в 1964 г. была удостоена Нобелевской премии по химии. А от британской королевы она получила орден «За заслуги», высшую награду Великобритании (последний раз женщина получала этот орден в 1907 г.; это была сестра милосердия и общественный деятель Флоренс Найтингейл).



Портрет Кроуфут–Ходжкин на марке Великобритании (1996, 20 пенсов)

После работ Сенгера и Кроуфут–Ходжкин встал вопрос о возможности лабораторного синтеза инсулина. Несмотря на сравнительно простое устройство этого белка, его синтез — исключительно сложная задача. Прежде всего, необходимо обеспечить, чтобы молекулы аминокислот были соединены друг с другом в строго определенном порядке. Если просто смешать все нужные аминокислоты, то они прореагируют друг с другом в случайном порядке, образуя цепи разной произвольной длины, и полученный белок — полипептид будет отличаться от настоящего примерно так же, как плюшевый медвежонок от живого. Более того, даже в растворе одной аминокислоты может при благоприятных условиях начаться рост цепи, когда карбоксильный конец молекулы —COOH будет реагировать с другим концом второй молекулы, на котором расположена аминогруппа NH_2 :



и т. д. Химики в принципе знали, как нужно поступать в подобных случаях. Для этого активные концы аминокислоты, которую нужно было ввести в реакцию, модифицировали с помощью специальных так называемых защитных групп X_1 и X_2 , получая молекулу $\text{X}_1\text{OOC—CHR—NHX}_2$. При этом защищенная карбоксильная группа все же могла реагировать с аминогруппой на конце полимерной цепочки, высвобождая в раствор защитную группу X_1 . После этого специальной обработкой удаляли защитную группу X_2 с аминогруппы. В результате полимерная цепочка удлинялась на одно звено, причем именно на нужное, в зависимости от того, какую защищенную аминокислоту вводили в реакцию.

Такой синтез — дело очень кропотливое и длительное. Каждая операция требует тщательного выполнения, и при этом она ведь проходит не на 100%! В органической химии вообще 100%-й выход — явление очень редкое. Но даже если каждая стадия удлинения цепи на одно звено идет с очень хорошим выходом, например, 90%, то в случае 50 стадий общий выход составит всего лишь $0,9^{50} = 0,005$ или всего лишь 0,5%!

Тем не менее, за такое трудоемкое дело взялись почти одновременно химики сразу в трех странах — в США, в Германии и в Китае. Они шли, в общем, сходными путями: «собирали» из частей отдельно длинную и короткую цепи, а затем соединяли их в нужном месте дисульфидными мостиками. Это было не так сложно, как может показаться,

поскольку такие мостики способны из всех аминокислотных остатков образовывать только один — цистеиновый. Первой удалось прийти к финишу в декабре 1963 г. группе немецких химиков. Американцы отстали на три месяца. Реальный выход у обеих групп был еще в 10 раз меньше, чем 0,5% (хотя у китайцев он превышал 1%). Это была большая победа, но победа скорее синтетической органической химии, поскольку практического использования этот метод иметь не мог. Действительно, из килограммов исходных веществ за год — два работы целого коллектива химиков высочайшей квалификации получаютс этим методом граммы продукта...

Трудности сумел преодолеть американский химик Роберт Меррифилд, который придумал неожиданный и остроумный метод. Он взял гранулы модифицированного полистирола, к которому химическим способом «пришил» первую молекулу аминокислоты по ее карбоксильной группе. А к аминокислотному концу этой молекулы была привязана защитная группа $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CO}-$, которая предотвращала ненужные реакции молекул этой первой кислоты друг с другом. Кстати, эта защитная группа стала настолько популярной у химиков, что ее просто обозначают сокращением Boc (от *англ.* butyloxycarbonyl). Затем эту защитную группу удаляют и вводят в реакцию вторую аминокислоту, также с защищенной аминогруппой. Казалось бы, этот метод ничем не отличается от предыдущего. Однако это не так. Дело в том, что растущие полимерные цепи оказываются привязанными к гранулам нерастворимого полимера. Значит, защитные группы после их отщепления можно легко отмыть от полимера. И только после полного синтеза всей цепочки ее можно «отщепить» от носителя. Но и это не все: такой способ позволяет автоматизировать все операции. Гранулы полимера помещают в вертикально расположенную стеклянную трубку с сужением внизу, и далее автомат сам вводит по определенной программе один за другим все нужные растворы, включая те, которые снимают защитные группы. «Отходы производства» вымываются через нижний конец трубки. В результате круглосуточной работы автомат заканчивает весь синтез всего за три недели. Выход при таком способе также был в десятки раз больше, чем даже достигнутый в Китае. За эту работу Меррифилд в 1984 г. был удостоен Нобелевской премии по химии. Причем по разработанному им методу были успешно синтезированы и другие биологически активные вещества.

Наконец, был изобретен еще один способ синтеза, который и получил «путевку в жизнь». По этому способу синтез инсулина поручен... дрожжам или кишечной палочке. Конечно, они инсулин сами не вырабатывают, поскольку он им не нужен. Но методами генной инженерии удалось встроить в их ДНК ген, ответственный за синтез инсулина у

человека. В результате эти простейшие организмы стали в больших количествах вырабатывать столь необходимый больным инсулин, ничем не отличающийся от человеческого!

Анализ на глюкозу — за 60 секунд

Для успешного лечения диабета любого типа необходимо регулярно проводить анализ на содержание в крови глюкозы — это нужно для правильной дозировки лекарств. До изобретения химических методов анализа врачам для диагностики диабета приходилось пробовать мочу больных на вкус. Более догадливые поступали иначе — они наливали немного мочи больного в тарелочку и ставили ее туда, где было много мух. Если мухи облепляли тарелочку, то диагноз «сахарный диабет» не вызывал сомнения.

Потом на помощь врачам пришли химики. Они изобрели достаточные простые методы определения глюкозы в моче и в крови. Однако такие анализы раньше делали только в поликлиниках. Больной, имея направление врача-эндокринолога, приходил рано утром (анализ надо делать натощак) в поликлинику и сдавал кровь на анализ. Потом в лаборатории с помощью специальных реактивов определяли в крови содержание глюкозы. Результаты передавали лечащему врачу, и больной узнавал о них только придя очередной раз на прием. Это длительная и не очень эффективная процедура; ведь при некоторых формах диабета для назначения правильной дозы лекарства больному надо проводить анализ не менее четырех раз в день! А что делать сельским жителям, для которых приехать в поликлинику, где делают анализы, — целая проблема?

Достижения аналитической химии позволили преодолеть эти трудности. Химики разработали ряд простых в исполнении тестов, позволяющих быстро определить концентрацию глюкозы в крови или моче. В одном из самых простых тестов каплю мочи наносят на полоску бумаги, которая содержит четыре реактива: биологический катализатор — фермент глюкозооксидазу, бесцветный индикатор (например, производное анилина — *орто*-толуидин), фермент пероксидазу и буфер. Работает эта полоска так: при смачивании сухой смеси глюкозооксидазы начинается катализировать реакцию окисления глюкозы кислородом воздуха до глюконовой кислоты и пероксида водорода; пероксидаза катализирует окисление индикатора пероксидом водорода с образованием соединения, окрашенного в сине-фиолетовый цвет; буфер (смесь химикатов) поддерживает постоянное значение кислотности, нужное для нормальной работы фермента. По интенсивности окрашивания полоски можно приблизительно судить о концентрации глюкозы в моче (аналогичные тесты есть и для определения глюкозы в крови). Впервые такие тест-полоски с сухим реагентом были разработаны в 1964 г. С их помощью

миллионы больных сахарным диабетом получили возможность проверять уровень сахара в крови быстрым и удобным, хотя и не очень точным, способом в домашних условиях.

Затем был разработан значительно более точный и простой в выполнении метод измерения. Больному достаточно иметь дома маленькую коробочку — глюкометр, а также набор тест-полосок, чтобы самому в любое время определить содержание глюкозы в своей крови. Глюкометр питается от пуговичного гальванического элемента, энергии которого хватает на годы работы (прибор потребляет очень маленький ток).

Вот как действует глюкометр. На тест-полоску — маленькую пластмассовую пластинку нанесены два электрода — две тонкие серебряные полоски. В конце пластинки между электродами расположена миниатюрная реакционная камера, в которую заранее помещена смесь гексацианоферрата(III) железа (это вещество часто называют красной кровяной солью) и глюкозооксидазы. Перед проведением анализа тест-полоску вставляют в глюкометр, который автоматически включается, когда серебряные электроды коснутся электрических контактов внутри прибора. Потом надо слегка уколоть палец (это самая неприятная часть процедуры, но к ней быстро привыкают, как и к мытью рук перед анализом), выдавить маленькую капельку крови и прикоснуться к ней кончиком тест-полоски. Под действием капиллярных сил — тех самых, которые заставляют подземные воды подниматься к вершинам самых высоких деревьев, капелька крови быстро засасывается через тонкий канал внутрь «реактора». В присутствии фермента происходит окисление глюкозы красной кровяной солью. В ходе этой реакции генерируется слабый электрический ток, который и измеряется глюкометром. Так как величина тока прямо пропорциональна концентрации глюкозы, на табло прибора высвечивается содержание глюкозы в крови — в миллимолях на литр (как показано на фотографии) или в старых единицах — «миллиграмм-процентах» (т. е. в миллиграммах глюкозы на 100 мл раствора; $1 \text{ ммоль/л} = 18 \text{ мг\%}$). Когда полоску вынимают из глюкометра, прибор сам отключается. Весь анализ занимает чуть больше минуты!



Глюкометр и тест-полоска к нему

Первые глюкометры были дорогими приборами. Да и одноразовые тест-полоски были недешевы. Однако первые телевизоры и холодильники тоже стоили так дорого, что прохожие только дивились, глядя на эти чудеса техники, выставленные в витринах магазинов, и только очень состоятельные люди могли позволить себе такую роскошь. Теперь и глюкометры, и тест-полоски, особенно отечественного производства, стали вполне доступны, и позволяют больным диабетом регулярно контролировать содержание глюкозы в своей крови.

«КОГДА МОЛЕКУЛА СМОТРИТСЯ В ЗЕРКАЛО»

Так называлась статья, опубликованная в одном из химических журналов. И сопровождалась она приведенным здесь рисунком. На боку добродушно виляющего хвостом пса изображена формула одного из лекарственных средств — пенициллина. Зеркальное же отражение в виде страшного зверя с оскаленной клыкастой пастью и вставшей дыбом шерстью символизировало тот же самый пенициллин, структурная формула которого была просто зеркальным отображением первой.

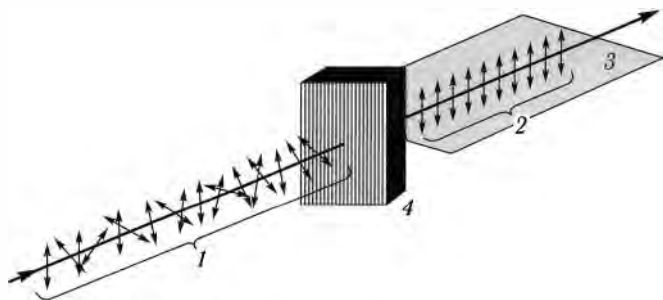


When Drug Molecules look in the Mirror
Look in the Mirror

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 показал, 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 электрического и магнитного векторов происходят хаотично, во всех направлениях. Но, пройдя через некоторые кристаллы, например, 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. Французский физик Этьен Луи Малюс полагал, 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.



Так работает поляризационный фильтр: обычный (неполяризованный) свет (1), пройдя через поляризационный фильтр — поляроид (4), становится поляризованным (2), плоскость, перпендикулярная плоскости колебаний электрического вектора, по традиции называется плоскостью поляризации (3); в этой плоскости колеблется магнитная составляющая электромагнитного поля

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 называли право — и левовращающими.

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



Й.Я. Берцелиус на шведской марке (1939, 10 эре)

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 называли оптическими изомерами. Оказалось, что есть и третий тип изомеров — оптически неактивные. Это обнаружил в 1830 г. знаменитый шведский химик Йёнс 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.

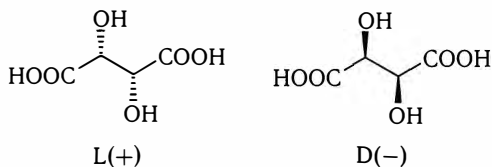


Луи Пастер изображен на почтовых марках множества стран — Эстонии, Мали, Монако, СССР, Боливии, Бельгии, Габона, Мальты, Гвинеи-Биссау, Либерии, Транскея... Изображен на марках и Институт Пастера в Парижа и его знаменитые сотрудники — Кальметт и Мечников. И, конечно, не одна марка была посвящена Пастеру во Франции. На родине ученого в его честь назван корабль, выпускались банкноты (5 франков), монеты (2 франка). А на одной из мальтийских марок изображены знаменитые «пастеровские прививки»

В ходе исследования Пастер получил кислую натриевую соль виноградной кислоты, насытил раствор аммиаком и медленным выпариванием воды получил красивые призматические кристаллы натриево-аммониевой соли этой кислоты $\text{NaOOCCH(ON)CH(ON)COONH}_4$. 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 $\text{HOOCCH(ON)CH(ON)COOH}$, 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!

Воспоминания очевидцев свидетельствуют о невероятном нервном возбуждении молодого ученого, охватившем его в эту минуту. Поняв значение того, 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 стали применять название рацемат (от *лат.* *racemus* — виноград; *acidum racemicum* — виноградная кислота), а два оптических 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 связаны с направлением оптического вращения; последнее обозначают знаками плюс и минус, например, D(–)-фруктоза, D(+)-глюкоза.

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.



Слева — формула L(+)-винной кислоты, справа — D(-)-винной. Сплошные и штриховые стрелки показывают направление групп OH над и под плоскостью рисунка

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 давало с виноградной кислотой оптически активную соль, из которой можно было выделить соответствующий энантиомер винной кислоты.

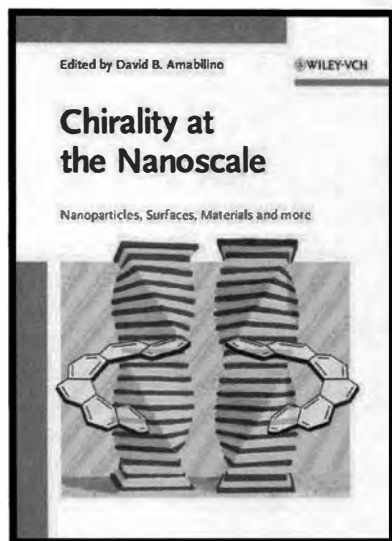
Работа Пастера, доказывающая возможность «расщепления» оптически неактивного соединения на антиподы — энантиомеры, первоначально вызвала у многих химиков недоверие. Даже сам Био не поверил своему ассистенту, пока собственноручно не повторил его опыт и не убедился в правоте Пастера. Эта и последующие работы Пастера привлекали 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 существуют две молочные кислоты: оптически неактивная, образующаяся в скисшем молоке (ее называли молочной кислотой брожения), и правовращающая, которая появляется в работающей мышце (ее называли мясомолочной кислотой). Подобных примеров становилось все больше, и требовалась теория, объясняющая, чем же отличаются друг от друга молекулы антиподов. Такую теорию создал молодой голландский ученый 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 (когда-то такую форму имели пол-литровые молочные пакеты).



«Молочный тетраэдр»

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).



Монография «Хиральность в наномасштабе», опубликованная в 2009 г. На обложке приведены формулы хиральных гексагелиценов, молекулы которых из шести соединенных бензольных колец «закручены» в разные стороны

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. Именно такие вещества и 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 возникает 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.

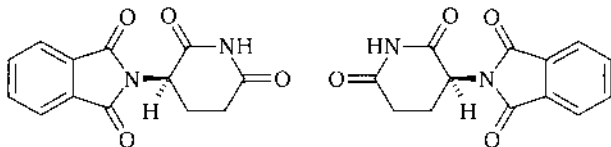
Теория Вант-Гоффа далеко не сразу завоевала признание. Об этом может свидетельствовать отзыв выдающегося немецкого химика-экспериментатора Адольфа Кольбе, именем которого названы несколько органических реакций. В язвительной до неприличия статье, опубликованной в мае 1877 г., он писал: «Побежденная пятьдесят лет тому назад, натурфилософия снова выпущена псевдоестествоиспытателями из чулана, предназначенного для хранения отбросов человеческого ума.

Нарядив эту кокотку 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.

Хиральные 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 часто прописывалось в 60-е годы XX века беременными женщинами как эффективное снотворное и успокаивающее. Однако со временем проявилось его страшное побочное тератогенное действие (от *греч.* *teras*, род. пад. *teratos* — чудовище, урод), и на свет появилась масса младенцев с врожденными уродствами. 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 талидомид был рацемической смесью обоих антиподов.



Два оптических изомера талидомида: слева R(+)-изомер, справа S(–)-изомер

В настоящее время многие лекарственные средства выпускаются в виде оптически чистых соединений. Так, из 25 наиболее распространенных с США лекарств только шесть являются нехиральными соединениями, три — это рацематы, остальные — чистые энантиомеры. Последние

получают тремя методами: разделением рацемических смесей, модификацией природных оптически активных соединений (к ним относятся углеводы, аминокислоты, терпены, молочная и винная кислоты и др.) и прямым синтезом. Последний также требует хиральных источников, поскольку любые другие традиционные методы синтеза дают оба энантиомера в равных пропорциях — рацемат. Это, кстати, одна из причин очень высокой стоимости некоторых лекарств, поскольку направленный синтез только одного из них — очень сложная задача. Поэтому не удивительно, что из более 500 синтетических хиральных препаратов, выпускаемых во всем мире, примерно лишь десятая часть являются оптически чистыми. В то же время из сотен препаратов, полученных из природного сырья, только восемь — это рацематы.

Необходимость в оптически чистых энантиомерах объясняется тем, часто только один из них обладает требуемым терапевтическим эффектом, тогда как второй антипод может вызвать нежелательные побочные эффекты или даже быть токсичным, как в случае с талидомидом. Бывает и так, что каждый энантиомер обладает своим специфическим действием. Так, S(–)-тироксин («левотроид») — это природный гормон щитовидной железы T₄. А правовращающий R(+)-тироксин («декстроид») понижает содержание холестерина в крови. Некоторые производители придумывают для подобных случаев торговые названия-палиндромы, например, Dargvon и Novgrad.

Разное биологическое действие «правых» и «левых» изомеров проявляется не только среди лекарственных средств, а во всех случаях, когда хиральное соединение взаимодействует с живыми организмами. Яркий пример — аминокислота лейцин: ее правовращающий изомер сладкий, а левовращающий — горький.

Чем же объясняется различное действие энантиомеров? Человек — существо хиральное. Асимметрично и его тело, и молекулы биологически активных веществ, из которых оно состоит. Молекулы хиральных лекарств, взаимодействуя с определенными хиральными центрами организма, например, с 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 пожать правой рукой левую руку своего гостя.

Если лекарство — рацемат, то один из энантиомеров может в лучшем случае оказаться индифферентным, в худшем — вызвать совершенно нежелательный эффект. Вот еще несколько примеров такого рода. Наиболее тщательно действие энантиомеров было изучено на примере антикоагулянта варфарина — вещества, действие которого основа-

но на блокировании витамина К. Было показано, что S(–)-изомер почти в пять 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, противоспазматическое средство бутадиион ингибирует метаболизм S-варфарина, но ускоряет метаболизм его R-формы.

Еще сильнее различаются свойства энантиомеров некоторых антиаритмических средств. Так, S(–)-анаприлин действует в 100 раз сильнее, чем R(+)-форма! В случае верапамила оба энантиомера обладают сходным эффектом, однако его R(+)-форма обладает значительно менее сильным побочным кардиодепрессивным эффектом.

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

Один из предшественников адреналина — диоксифенилаланин (L-ДОФА). В середине 60-х годов им пытались лечить паркинсонизм. При этом выяснилось, что L-ДОФА, а также родственный ему дофамин эффективны только в виде S(–)-изомера. В то же время R(+)-ДОФА вызывает серьезные побочные эффекты, в том числе заболевание крови. Кстати, известная химическая фирма Merck разработала способ производства гипотензивного препарата метилдофа, включающий самопроизвольную кристаллизацию только нужного энантиомера путем введения в раствор небольшой затравки этого изомера. На этой затравки начинают расти кристаллы только нужного изомера, а его антипод остается в растворе.

Примеры можно продолжить. Но, оказывается, экономически не всегда имеет смысл синтезировать чистые изомеры. Например, для широко применяющегося анальгетика ибупрофена под действием ферментов 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) — довольно простое производное аминокислоты цистеина, его формула $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SH})-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. 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, при системной склеродермии, в ряде других случаев. При этом применяют только S-форму препарата, так как R-изомер токсичен и может привести к слепоте.

РАДИОНУКЛИДЫ В МЕДИЦИНЕ

Хевеши, супруги Жолио–Кюри и радиоактивные индикаторы

Нобелевская премия по химии за 1943 г. была присуждена венгру Дьёрдю Йожефу фон Хевеши (в другом написании — Георгу де Хевеши) «за работы по использованию изотопов в качестве индикаторов при изучении химических процессов». О присуждении 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 Вестгрен. Еще одна особенность военного времени: Вестгрен представил работу Хевеши не на торжественной церемонии, а по радио. В своей речи он кратко рассказал историю его открытия.

«В 1913 г. молодой исследователь де Хевеши, работая в лаборатории Резерфорда в Манчестере, получил задание разделить 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. (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.)

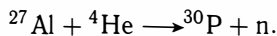
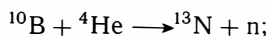
Хотя Хевеши не удалось разделить указанные изотопы, его работа не была напрасной. Она привела его к идее о новом методе исследования в химии. Поскольку химически невозможно отделить радиоактивный изотоп от его стабильного аналога, появляется возможность использовать это его свойство, чтобы детально проследить за поведением данного элемента в ходе различных химических реакций и физических процессов.

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

ганизмами 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 Энрико 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. В этой новой области исследований де Хевеши остается основной «движущей силой»; он и его сотрудники выполнили множество первоклассных и важных исследований.»

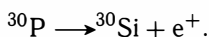
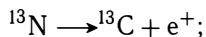
В 1934 г. дочь знаменитой Марии Кюри Ирен и ее супруг Жан Фредерик Жолио сделали очень важное открытие, отмеченное уже в следующем году Нобелевской премией «за совместно выполненный синтез новых радиоактивных элементов». На самом деле это были, конечно, не «новые элементы» а не известные ранее нестабильные изотопы хорошо известных элементов. Подвергнув бомбардировке α -частицами (их испускал полоний) некоторые легкие элементы — бор, магний и алюминий, они ожидали, что будут идти реакции, сходные с уже известной для бериллия, т. е. выбивание нейтронов, например:



Портрет Хевеши на венгерской марке (1988, 2 форинта)

Если бы дело ограничивалось этими превращениями, то после прекращения α -облучения нейтронный поток должен был немедленно иссякнуть, так что, убрав полониевый источник, они ожидали прекращения всякой активности. Но неожиданно они обнаружили, что счетчик частиц продолжает регистрировать импульсы, которые постепенно затухали. Это можно было интерпретировать единственным способом: в результате α -облучения возникали не известные ранее радиоактивные элементы с характерным периодом полураспада — 10 мин для азота-13 и 2,5 мин

для фосфора-30. Оказалось, что эти элементы претерпевают позитронный распад:



Вылет позитронов (которые незадолго до этого были открыты) — редкое явление. Сообщая о своем открытии в статье «О новом типе радиоактивности» (она была опубликована в «Докладах Парижской академии наук»), супруги Жолио-Кюри пишут: «В наших последних экспери-



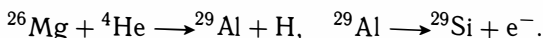
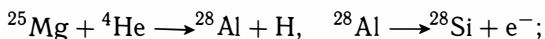
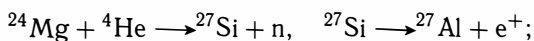
Супруги Жолио-Кюри на французской марке (1982, 1,8 франка)

ментах был обнаружен поразительный факт: при облучении алюминиевой фольги альфа-частицами испускание позитронов не прекращалось немедленно после удаления источника. Фольга оставалась радиоактивной. И интенсивность испускаемого излучения уменьшалась экспоненциально, как в случае обычного радиоактивного элемента. Такое же явление мы наблюдали с бором и магнием... При превращении бора, магния и алюминия под действием альфа-частиц по-

являются новые радиоактивные элементы, испускающие позитроны... Вероятно, эти элементы представляют собой неизвестные изотопы, которые всегда нестабильны...».

Для доказательства этого предположения облученную алюминевую фольгу растворили в соляной кислоте, а выделившийся водород подвергли тщательному анализу. Оказалось, что он обладает позитронной активностью. Это означало, что вместе с водородом из облученного алюминия выделяется газообразный фосфин PH_3 , содержащий радиоактивный фосфор-30.

Интересные результаты получились с магнием. В природе этот элемент представлен тремя стабильными изотопами. И оказалось, что при облучении альфа-частицами все они дают радиоактивные изотопы кремния или алюминия, которые претерпевают бета- или позитронный распад:



Открытое явление получило название «искусственной радиоактивности», в отличие от «естественной», известной для урана, тория, радия.

Получение искусственных радиоактивных элементов имеет большое практическое значение, так как позволяет синтезировать радионуклиды

с удобным для конкретной цели периодом полураспада и нужным видом излучения с определенной мощностью. Особенно удобно использовать в качестве «снарядов» нейтроны. Захват нейтрона ядром часто делает его настолько нестабильным, что новое ядро становится радиоактивным. Устойчивым оно может стать за счет превращения «лишнего» нейтрона в протон, т. е. в результате бета-распада; таких реакций известно очень много, например: $^{103}\text{Rh} + \text{n} \rightarrow ^{104}\text{Rh} \rightarrow ^{104}\text{Pd} + \text{e}^-$. В настоящее время известно уже несколько тысяч нестабильных ядер, большинство которых получены в результате искусственных ядерных реакций различных типов.

После получения премии Фредерик Жолио много работал в области применения радионуклидов в биологии и медицине. В частности, он впервые ввел в практику изотопы иода и фосфора. В биологических исследованиях и сейчас главным образом используется радиоактивный изотоп фосфора ^{32}P . Он имеет достаточно большое и удобное для экспериментов время жизни: его период полураспада составляет 14,3 суток. Так, 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.

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 гамма-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 желез с разрешением 400 точек,



Портрет Фредерика Жолио-Кюри на советской марке (1959, 40 коп.)

при времени сканирования более 1,5 ч. Вскоре стало возможно исследовать и другие органы. Одновременно росла точность регистрации гамма-излучения. В 70-е годы к гамма-камерам были подключены компьютеры, это радикально улучшило обработку информации и построение изображений. 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. Вторая революция произошла, когда для диагностики стал использоваться один из изотопов технеция.

Технеций и его свойства

Технеций был открыт, вернее, синтезирован и идентифицирован по его радиоактивности в 1937 г. Это был первый в истории химический элемент, полученный в лаборатории, а не найденный в природе, его название происходит от *греч.* technetos — искусственный. Того же происхождения и слово «техника», что и отразили дизайнеры значка, посвященного технецию и выпущенному в 2008 г. к 43-му Дню химика на химическом факультете МГУ.

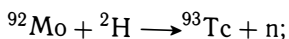


Существование элемента с атомным номером 43 предсказал Д. И. Менделеев, дав ему условное название «экамарганец», т. е. «первый аналог марганца». В современной периодической таблице технеций расположен в седьмой группе между марганцем и рением. Попытки обнаружить в минералах технеций оказались безуспешными, 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.

Первые следовые количества технеция были идентифицированы в Италии — физиком Эмилио Сегре и химиком Карло Перье, работавшими тогда на физическом факультете университета Палермо. Новый элемент был получен в результате бомбардировки молибдена дейтронами с энергией 5 МэВ на одном из первых циклотронов (диаметром всего

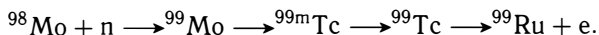
70 см) Эрнеста Лоуренса в Радиационной лаборатории Калифорнийского университета. Это не был заранее спланированный эксперимент: Сегре, который летом 1936 г. посетил с женой США, упросил Лоуренса отдать ему для исследований облученную молибденовую фольгу — часть отражателя циклотрона (его назначение — выводить ускоренный пучок ионов наружу). И в начале 1937 г. Лоуренс отправил эту фольгу в Палермо.

Молибден — сосед технеция по периодической таблице, его порядковый номер 42. И если ядро одного из стабильных изотопов молибдена захватит ядро дейтерия, заряд ядра увеличится на единицу, т. е. 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:



Исследователи зафиксировали новые радионуклиды по их периодам полураспада. В последующем были открыты радионуклиды ^{95}Tc и ^{97}Tc . После открытия Сегре вернулся в Беркли, разыскал работавшего в Калифорнийском университете молодого и тогда еще не знаменитого Глена Сиборга, и в совместной работе они выделили еще один изотоп, технеций-99m.

Впервые весовые количества технеция были получены в США во второй половине 40-х годов в результате облучения 5,7 кг(!) молибдена 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 его 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 во всем мире образовалось уже свыше 100 тонн технеция. Конечно, его еще нужно отделить от других продуктов деления и очистить. Поэтому этот элемент дороже золота; его цена около 60 долларов за грамм. Миллиграммовые количества технеция получают путем длительного облучения нейтронами молибдена высокой степени чистоты, это приводит к цепочке реакций



Так, при двухмесячном облучении 1 кг MoO_3 в реакторе потоком нейтронов плотностью $10^{14}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ 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 и в результате ядерных испытаний. Исчезнет этот технеций только через десятки миллионов лет.

В настоящее время известно 56 изотопов технеция (включая ядерные изомеры) с массой от 85 до 118 и периодами полураспада от долей микросекунды до миллионов лет. 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*) имеют собственное время жизни — как у любого другого радионуклида. Обычно такие изомеры неустойчивы и переходят в основное состояние за доли пикосекунды, как правило, с выделением гамма-квантов. Однако если спин возбужденного состояния сильно отличается от спина основного состояния ядра, 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 (спин ядра 1) период полураспада 2,37 мин, а у его изомера ^{108m}Ag (спин ядра 6) — 127 лет!

Наиболее долгоживущие изотопы технеция — ^{98}Tc (период 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 деления урана. По оценкам, сделанным в Лос-Аламосской лаборатории, 1 кг урана содержит около 1 нг технеция — 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 («реактора Окло») 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, 423,8, 426,8 и 429,7 нм. 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, т. е. на 0,04%. 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 , на порядок выше — 4,0 МэВ. Наиболее опасно при работе с технецием, как и с другими радионуклидами, вдыхание мельчайших капелек растворов или пыли твердых реагентов.

Большое время жизни основных изотопов технеция позволили хорошо изучить свойства этого элемента. Технеций — тугоплавкий (температура плавления 2200 °C) серебристо-серый металл, несколько тяжелее свинца (плотность 11,5 г/см³). Во влажном воздухе постепенно тускнеет. Он растворяется в азотной и концентрированной серной кислотах, соляная кислота на него не действует. По химическим свойствам технеций — аналог марганца и рения, больше он похож на рений, может проявлять степени окисления от -1 до 7. Большое практическое значение технеция привело к тому, что было получено и исследовано множество его соединений.

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 лабораториях 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 млн 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, она близка к энергии рентгеновского излучения, которое используется в целях диагностики и которое удобно регистрировать.

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 ч. 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 , т.е. ^{99}Tc , имеет очень большой период полураспада — более 200 тыс. 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. Вдобавок они выводятся из организма за несколько дней.

В настоящее время ядерная медицина только в США имеет оборот более 10 млрд долларов, а ядерно-медицинские процедуры проводятся более 50 пациентам на 1000 населения в год (в РФ 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 иммуноскинтиграфии, 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. 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 (и в небольшой степени — селезенкой).

Откуда медики берут ^{99m}Tc , время жизни которого составляет считанные часы? Заранее его не запасешь, ядерный реактор или ускоритель в клинике не поставишь. Нужный изотоп технеция 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, и молибден-99 живет не слишком долго: период его полураспада 66 ч. Но этого достаточно, чтобы доставить так называемый генера-

тор технеция в клинику и там в течение нескольких дней «выдаивать» из него по мере необходимости требуемое количество ^{99m}Tc . Интересно, что в английском языке для процессов, подобных этому, используются термины «cow» — корова (в данном случае это будет «molybdenum cow») и to milk — доить. При этом 10-кратная потеря активности ^{99}Mo происходит в течение 220 ч, так что работать с ним можно по крайней мере в течение недели и в течение этого времени получить около десятка различных препаратов, содержащих технеций. 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 отделяют от молибдена. Активность, исходящая из генератора, настолько мала, что соответствующий эксперимент был недавно предложен даже в качестве практической работы в курсе химии для студентов колледжей.



Так выглядит генератор технеция- ^{99m}Tc . Потребность в подобных генераторах в РФ — более 4000 в год

В генераторе непрерывно идут превращения $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99m}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$. Распадом последнего за время эксперимента можно пренебречь. Это — типичная последовательная реакция, причем константа скорости первой стадии в 11 раз больше второй. 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 нескольких часов количество ^{99m}Tc в генераторе остается почти постоянным. Внутри этого генератора находится хроматографическая колонка с оксидом алюминия, в которую помещают очищенный неактивный ^{98}Mo (обычно в виде соли молибденовой кислоты H_2MoO_4 — молибдата). Алюминий очень слабо поглощает нейтроны, поэтому эту колонку мож-

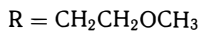
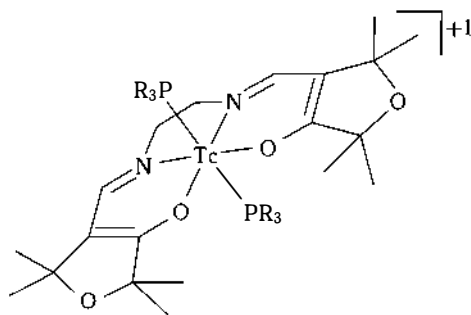
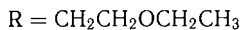
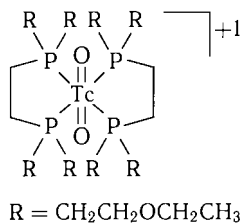
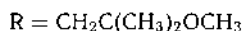
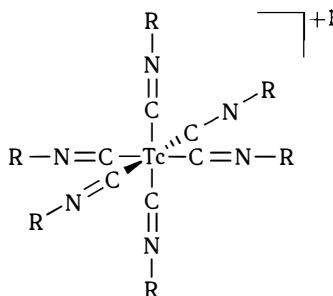
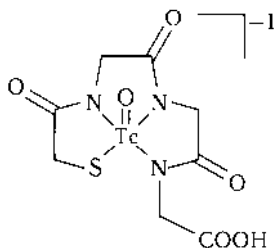
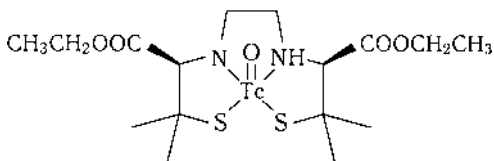
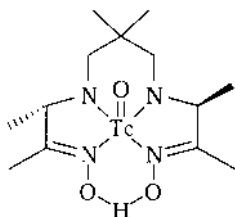
но непосредственно использовать для ее облучения нейтронами, превращая некоторое количество молибдена-98 в его радиоактивный изотоп ^{99}Mo . После облучения колонку помещают в генератор. В нем радиомолибден превращается в технеций- ^{99m}Tc с испусканием β -частиц: $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99m}\text{Tc} + e$. Если молибден был в виде молибдат-иона MoO_4^{2-} , то из него получается пертехнетат-ион TcO_4^{2-} .

Отделить образовавшийся технеций от молибдена можно разными способами. Один из них состоит в экстракции ^{99m}Tc ацетоном или метилэтилкетонем из щелочного 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 и легко вымывается (элюируется) из колонки. В любом случае «проскок» молибдена должен быть сведен к минимуму (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.

Разнообразие химии технеция оказало большую услугу при синтезе разнообразных фармпрепаратов, содержащих этот элемент и используемых в медицинской диагностике. Технеций способен образовывать прочные комплексы с самыми разнообразными соединениями. Реакция идет быстро: достаточно добавить элюированный из колонки пертехнетат к соответствующему нерadioактивному препарату. Такие препараты синтезируются на фармацевтических фабриках и поставляются в стерильных флаконах. При их контакте с пертехнетатом 6-валентный технеций, как правило, восстанавливается — до Tc(I) , Tc(III) , Tc(IV) или Tc(V) .

В диагностике используются препараты технеция двух типов. Либо это простые молекулы, в которых атомы Tc составляют неотъемлемую часть и без которых соединение не будет концентрироваться в нужном месте. Либо 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. Некоторые широко применяемые структуры препаратов показаны на рисунке.

Одними из первых были синтезированы препараты Tc(IV) , которые давали изображения костей. В них атомы Tc координационно связаны с различными алкилдифосфонатами, например, с гидроксиметилендифосфонатом. Такие препараты аккумулируются прежде всего в местах активного роста костей (это происходит, например, при переломах).



Некоторые фармпрепараты технеция

У читателей, знакомых с понятием «горячие атомы», может возникнуть такой вопрос: если атом ^{99}Mo в составе молибдат-аниона $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ превращается в результате β -распада в ^{99m}Tc , то как последний может оставаться в составе аниона $^{99m}\text{TcO}_4^{2-}$ и не вылететь из него? Ведь при распаде возникает мощная «отдача»? В большинстве случаев это действительно так, например, при α -распаде, когда из ядра с энергией в несколько МэВ вылетает тяжелая частица. Однако в данном случае из молибдат-аниона вылетает примерно в 7800 раз более легкий электрон

с энергией 1,23 МэВ. Используя соотношения, известные из теории относительности, можно показать, что этот электрон имеет скорость $v_e = 2,87 \cdot 10^8$ м/с (т. е. $0,957c_0$), а его масса $m_e = 3,44m_0$. Теперь по табличным данным о скорости света (c_0) и массе покоя электрона (m_0) можно рассчитать кинетическую энергию ядра: $E_{\text{я}} = m_{\text{я}}v_{\text{я}}^2/2 = m_e^2v_e^2/2m_{\text{я}}$. Она получается равной 15,2 эВ (1470 кДж/моль). Энергия возбуждения аниона TcO_4^- меньше; она зависит от соотношения масс Тс и его окружения (4 атома кислорода) и равна $15,2(64/163) = 6,0$ эВ (580 кДж/моль). Это сравнительно немного, и этой энергии не хватит для разрыва всех четырех связей Тс—О (для сравнения: энергия разрыва связи в оксиде молибдена MoO в газовой фазе равна 503 кДж/моль).

В настоящее время многие клиники оборудованы приборами, позволяющими проводить диагностические исследования с препаратами технеция. Одна из них — Межклиническое радионуклидное диагностическое отделение при Московской медицинской академии им. И. М. Сеченова. Поскольку препарат готовят для конкретного пациента, ему предлагают прийти на исследование в строго определенное время. В диагностическом отделении можно исследовать скелет, щитовидную и паращитовидную железу, сердечную мышцу и работу желудочков сердца (вентрикулография), почки, головной мозг, мочевого пузыря, легкие, надпочечники. И для каждого исследования готовится свой препарат технеция; это может быть пирфотех, пертехнетат, технетрил, пентатех, макротех и другие. Из некоторых названий сразу видна область применения. Например, тетрафосмин (MyoView) — для исследования миокарда, пульмоцис (МАО — макроагрегаты альбумина) — легких и т. д.



Портрет Беккереля на марке (Франция, 1946, 2+3 франка), посвященной 50-летию открытия радиоактивности

К назначенному времени сотрудник отделения готовит нужный раствор. Например, если нужно изучить кости скелета, готовят препарат «пирфотех», из названия которого следует, что в нем присутствуют пирофосфат (соль пирофосфорной кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) и технеций. Препарат готовят из бесцветного сухого лиофилизата. В нем содержится $1,8 \text{ SnCl}_2$ и $16,2 \text{ мг Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Из генератора технеция элюируют 5–10 мл раствора, содержащего $^{99\text{m}}\text{Tc}$ с активностью от 185 до 1480 МБк/мл (мегабеккерелей; 1 Бк соответствует одному распаду в секунду; единица названа в честь французского ученого Антуана Анри Беккереля, открывшего в 1896 г. радиоактивность).

Если активность полученного препарата слишком высока, элюат разбавляют стерильным изотоническим раствором NaCl . Далее раствор

с технецием набирают в шприц, вводят во флакон с лиофилизатом и встряхивают до растворения. Получается готовая к применению бесцветная прозрачная жидкость с $pH = 5,1$. Препарат, приготовленный на основе лиофилизата, содержащегося в одном флаконе, может быть использован для исследования пяти пациентов. После инъекции исследование проводят через несколько часов, чтобы препарат сконцентрировался в той части организма, для которой он и предназначен.

Типичная доза, вводимая пациенту при анализе скелета, — 500 МБк. Несмотря на устрашающую цифру (500 млн распадов в секунду!), нетрудно подсчитать, сколько технеция в граммах попадает в организм. Поскольку радиоактивный распад — реакция 1-го порядка, его скорость подчиняется уравнению $W = kN$, где $W = 5 \cdot 10^8$ ат./с, N — число атомов, а константа k легко определяется через период полураспада: $k = \ln 2/t_{1/2} = 0,693/(6,04 \cdot 3600) = 3,19 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, в организме оказывается $N = W/k = 5 \cdot 10^8 / 3,19 \cdot 10^{-5} = 1,57 \cdot 10^{13}$ атомов технеция-99m или примерно 2,6 нг. Для нерадиоактивных веществ — ничтожно малое, не видимое глазом количество. И понятно, что находящийся в огромном избытке сильный восстановитель — двухвалентное олово, немедленно восстанавливает атомы Tc(VII) до более низкой степени окисления, после чего они связываются в комплекс с пирофосфатом.

Интересно подсчитать не только общее количество технеция, введенного в организм, но 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. Нетрудно подсчитать и когда распадется «последний атом»: $2^n = 1,6 \cdot 10^{13}$, где n — число периодов полураспада, откуда $n = 44$ (11 суток). Однако последний атом технеция распадется уже вне организма, поскольку следует учитывать биологический фактор вывода технеция из организма. Действительно, пирфотех непрерывно выделяется из организма мочевыделительной системой. Так, за 1 ч после введения выводится с мочой 30%, за 3 ч — 45% препарата. Значит, последние распадающиеся атомы технеция распадутся очень далеко от места их попадания в организм...

Через некоторое время после инъекции пациента укладывают на столик томографа, который способен двигаться. При этом происходит полное сканирование тела — от макушки до пяток. Во время сканирования испускаемые при изомерном переходе $^{99m}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$ гамма-кванты попадают на сцинтиллятор — монокристалл иодида натрия, активированного таллием. В нем гамма-кванты вызывают вспышки света, которые регистрируются множеством фотоумножителей. Такие монокристаллы NaI толщиной около 1 см и размером 60×40 см делают в Харьковском институте монокристаллов. Сигнал с детекторов посту-

пает для обработки на компьютер. Чтобы накапливающийся в мочевом пузыре технеций не давал «засветки», этот орган виртуально закрывают непрозрачным экраном, что хорошо видно на приводимом снимке.

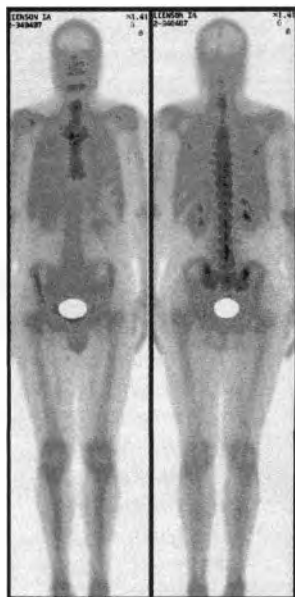
Какую же информацию может получить специалист в результате исследования? В данном случае он видит, как включается пирофосфат в костные структуры, насколько это включение симметричное, соответствует ли возрастной норме, имеются ли зоны разреженной костной ткани и (или) очаги патологической гиперфиксации индикатора (такая повышенная фиксация может свидетельствовать о заболевании). То же относится и к атипичной фиксации радиофармпрепарата в мягких тканях, а также в печени, селезенке, легких, почках, поджелудочной и щитовидной железе.



Так выглядит томограф для радионуклидного сканирования



Конверт и почтовая марка ФРГ (1981, 40 пфенигов), посвященные профилактике раковых заболеваний с помощью скинтиграфии



Скintiграмма скелета в двух проекциях, полученная с помощью ^{99m}Tc

ХИМИЯ И ПАРФЮМЕРИЯ

Парфюмерия древних

Нет сомнений, что люди начали пользоваться косметическими средствами еще в доисторические времена. Особое распространение косметика получила на Ближнем Востоке, где ее употребление стало неременной частью личной гигиены. Этому способствовало прежде всего палящее южное солнце; немалую роль сыграли и растения, из которых можно было добывать различные благовония. В отличие от северных народов, древние египтяне тщательно следили за чистотой тела, причем частые омовения и использование различных притираний и мазей не было привилегией только имущих классов. «Масло — лекарство для тела» — написал в своей книге фараон Аменхотеп III (1411–1375 гг. до н. э.). А фараон Сети I (1313–1292 гг. до н. э.) специальным указом увеличил снабжение косметическими маслами своих воинов. Историкам известны даже забастовки, случавшиеся из-за нехватки косметических средств; так, во времена Рамзеса III (1198–1167 гг. до н. э.) строители пирамиды прекратили работу, требуя масло для притираний.

Потребность в косметических средствах стимулировала изготовление в большом количестве каменных ваз и других сосудов, которые можно видеть в современных музеях. В 26-й главе Евангелия от Матфея читаем: «Приступила к Нему женщина с алавастровым сосудом мира драгоценного и возливала Ему возлежащему на голову. Увидевши это, ученики Его вознегодовали и говорили: к чему такая трата? Ибо можно было бы продать это миро за большую цену...» Здесь «алавастр» — это так называемый египетский алебастр (другое название — мраморный оникс), полосчатый камень, добывавшийся в древних каменоломнях Фив. Из него изготавливали вазы для благовоний, в числе которых было и миро — специальный состав из благовонных веществ, который играл очень важную роль в иудейском и христианском обрядах. Миро использовали для так называемого священного помазания царей и пророков: «И взял Самуил рог с елеем, и помазал его среди братьев его, и почивал Дух Господень на Давиде с того дня и после» (1 Цар. 16,13). Миром



Сосуд для косметики, вырезанный из куска кальцита. Найден в захоронении Тутанхамона (около 1350 г. до н. э.)

были помазаны на царствование и русские цари. В Древнем Израиле закон строго следил за тем, чтобы в этом деле не было никакой «самодеятельности»: «Маслины будут у тебя во всех пределах твоих, но елем не помажешься, потому что осыплется маслина твоя» (Втор. 28,40).

Каменные сосуды для благовоний были дороги, их изготовление было трудным и долгим делом, так что со временем для этой цели стали использовать стеклянные бутылки; некоторые археологи полагают, что само изобретение стеклянной посуды было вызвано необходимостью хранить парфюмерную продукцию. Умачивание тела было весьма распространено также у ассирийцев, вавилонян, шумеров, ассирийцев. «Масло жизни делает суставы человека более гибкими» — написано в одном из клинописных шумерских текстов.

Благовония, как уже отмечалось, играли огромную роль и в Древнем Израиле, где они были важной частью религиозного культа. Считалось, что благовония угодны Богу, но только если они принесены почитающими его: «Для чего мне ладан, который идет из Савы, и благовонный тростник из дальней страны?.. Жертвы ваши неприятны мне» (Иеремия 6,20). «Масť и курение радуют сердце» — читаем мы в 27-й главе «Книги Притчей Соломоновых». Сравнение этого текста, цитируемого по Синодальному изданию, с английским переводом Библии («Ointment and perfume rejoice the heart») показывает, что «масť» (англ. ointment) — это мазь, помада, притирание, а наша «парфюмерия» (англ. perfume — благоухание, аромат, запах, духи) восходит к латинскому per fumus — при помощи, посредством дыма (т.е. воскурения). Важную роль играли благовония и в похоронном обряде: для тела Христа «приготовили благовония и масти» (Лук. 23,56); «...они взяли Тело Иисуса и обви́ли его пеленами с благовониями, как обыкновенно погребают Иудеи» (Иоан. 19,40).

В Древнем мире благовония играли, помимо прочего, также роль лечебного средства — для массажа, для смазывания ран. На папирусах Среднего царства (до 1600 г. до н.э.) упомянуты названия 22 разных масел, применявшихся в мистических, религиозных и медицинских целях. Египтяне называли ароматические смолы, вытекающие из некоторых видов деревьев, словом kemaí, которое перешло в греческий как kommi; отсюда произошли и англ. gum (камедь, а также резина), «гумми» (камедь), и «гуммиарабик» (дословно «аравийская камедь»).



Полинезийка, натирающая тело маслом, изображена на марке Французской Полинезии (1995, 150 тихоокеанских франков)

Выяснить состав древних мазей и масел для растираний трудно; это непросто даже для современных композиций, если производитель держит их в секрете. Что же говорить о косметике, которая пролежала в земле десятки веков и могла до неузнаваемости измениться под действием различных агентов! Значения соответствующих египетских иероглифов на папирусных текстах или на глиняных шумерских табличках не всегда поддаются однозначному толкованию. Некоторые сведения можно почерпнуть из произведений греческих и римских авторов — Геродота, Диодора Сицилийского, Страбона, Плиния, которые описывали различные применения масел у более древних народов. Наиболее часто использовались оливковое и касторовое масла, особенно беднейшими слоями населения. Распространены были также бегеновое масло — из крупных семян растений семейства моринговых, масло из колоквинта — растения семейства тыквенных, масло из семян сафлора, напоминающее подсолнечное, а также кунжутное, миндальное и другие. Как душистые вещества в египетских и месопотамских текстах упоминаются растительные масла, получаемые из семян миндаля и аниса, корневищ аира и имбиря, цветков и коры кассии, коры коричного дерева, древесины кедра и сандалового дерева, плодов цитрусовых, цветков гелиотропа, мимозы, розы, разных тростников, цветков и листьев мяты и розмарина. Греческие и римские авторы упоминают также, что древние использовали в качестве душистых веществ цветки хны, корневища ириса, мед, вино и многие другие источники.

В древних документах почти нет описаний, касающихся технологии получения душистых веществ. Известно, что основным приемом было прессование, которое с древнейших времен применяли также для выжимки виноградного сока и пищевых масел. Самый примитивный пресс представлял собой полотняный мешок, который наполняли плодами, а затем складывали так, чтобы на обоих его концах образовалась петля. В эти петли вставляли две палки, которые вращали в разные стороны. Во времена III династии (около 2670–2600 гг. до н. э.) пресс был усовершенствован: его подвешивали за петли к стойкам. В таком виде «механизм» использовался более 2500 лет, пока в античные времена его не заменил винтовой пресс. Согласно древнегреческому историку Геродоту, рабочие из трех фунтов семян отжимали примерно один фунт масла.



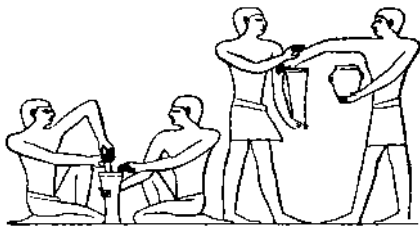
Рабочие выжимают виноградный сок с помощью мешочного фильтра. Рисунок из древнеегипетского захоронения в Саккаре, около 2500 г. до н. э.

Помимо прессования, эфирные масла вещества извлекались также с помощью мацерации — одного из видов анфлеража (холодного абсорбирования). Мацерация применялась для обработки цветов с незначительным содержанием эфирного масла. Она заключалась в настаивании душистых растений в теплом растительном масле или в растопленном животном жире в течение двух дней; после чего растения, отдавшие свой аромат, заменялись свежими. Затем теплое масло фильтровали. Методом холодного абсорбирования обрабатывались лепестки наиболее нежных растений. Для этого их помещали на решетках в закрытые емкости, а рядом располагали слои жира, которые поглощали пахучие выделения. И в этом случае растения периодически заменялись свежими. Для полного насыщения требовалось несколько недель. Получившуюся помаду продавали в форме шаров или конусов; египтянки повсеместно использовали ее в косметических целях. Других способов извлечения душистых веществ из растений (перегонка, экстракция растворителями) в Древнем мире не знали. В чистом виде эфирные масла использовались в незначительном количестве, так как были дороги. Обычно их смешивали с дешевыми маслами, не имеющими собственного запаха. В ходе всех операций тщательно следили, чтобы в смеси не попали насекомые: «Мертвые мухи портят и делают зловонною благовонную масть мироварника» (Еккл. 10,1).

В Древнем мире в косметических целях использовали и животные жиры — буйволовый, бараний, гусиный. А вот рыбий жир для этого никогда не применяли, вероятно, из-за его не очень приятного запаха. Не использовали и мускус, амбру, цибет, бобровую струю, но по другой

причине: животные, дававшие эти пахучие вещества, не были известны на Ближнем Востоке.

Для приготовления косметических средств применяли те же довольно примитивные приемы, которые использовали для приготовления еды. Египетские художники часто изображали эти приемы, а иногда и целые производства. Особенно любили они рисовать лилии — геральдический



Торговцы смешивают разные масла. Рисунок из древнеегипетского захоронения в Саккаре, около 2400 г. до н. э.

цветок Верхнего Египта, эфирное масло которого, по-видимому, использовали и в некоторых мистических целях.

На древнеегипетских женских портретах явственно видна применявшаяся в те времена косметика для лица: достаточно вспомнить знаменитый бюст Нефертити. Известное с незапамятных времен подкра-

шивание глаз вначале имело, вероятно, чисто медицинское предназначение: краска предохраняла от глазных болезней, которые были настоящим бичом на Ближнем Востоке. Египтяне тщательно подкрашивали также глаза изображаемых ими богов и фараонов. Глаз имел мистическое значение для древних египтян. У бога Гора глаза олицетворяли луну и солнце. Злой Сет вырывает у Гора глаз — чудесное око, но потом оно воскрешает проглотившего его Осириса — отца Гора: «Взял он око свое в руку свою и дал тебе его, душа твоя в нем и сила твоя в нем» (Плутарх. Об Исиде и Осирисе).



Сбор лилий для получения благовоний и выжимка масла из них. Древний Египет, около 400 г. до н. э.



Производство благовонной мази в Древнем Египте. Трое рабочих (1–3) толкут пестиком в ступках высушенные растения или оливки. Стоящий на корточках человек (4), вероятно, перемалывает другие ингредиенты в ручной мельнице. Готовую смесь добавляют к растопленному жиру в чане и перемешивают (5). После охлаждения ароматизированный жир формируют в шары (6). Слева — расписанные цветами кувшины, содержащие, по всей видимости, вино со специями. Вино, благодаря содержащемуся в нем спирту, служит растворителем. Рабочий (7) с помощью сифона сливает через фильтр вино из одного из кувшинов в чашу. Крайний слева мужчина (8), обтесывающий кусок дерева, — вероятно, надсмотрщик. Чаша, наполненная с верхом изготовленной мазью, стоит на подставке над склонившейся к земле фигурой. Не полностью сохранившееся изображение из захоронения в древнеегипетских Фивах, около 1500 г. до н. э.

В египетских захоронениях нередко встречаются полотняные и кожаные мешочки, раковины, пустые стебли тростника, наполненные минеральными красками для глаз. В древнеегипетском (коптском) языке одна из таких красок называлась *stem*, откуда произошло латинское название

сурьмы stibium и современный знак этого элемента Sb. Дело в том, что один из минералов сурьмы — черная модификация сульфида Sb_2S_3 в виде тонко растертого порошка издавна применялся как краска для бровей. Вплоть до XIX века в России бытовало выражение «насурьмить брови»:

Ты постом говей, не сурьми бровей

М. Цветаева

Русское название этого элемента происходит от турецкого «сюрме», что означает натираание или чернение бровей. Интересно, что первоначально египетское stem означало другой мягкий черный минерал — галенит, сульфид свинца, который применяли для лечения глазных болезней. Египтяне обычно чернили только верхние веки, а нижние окрашивали малахитом в зеленый цвет. Малахит — основной карбонат меди, а медь, как известно, обладает бактерицидными свойствами. Нанесенная же на ресницы краска защищала глаза также от мелких насекомых.



Бюст царицы Нефертити на египетской марке (1953, 200 миллс); ее брови подведены сурьмяной краской

В Месопотамии черный минерал для подведения глаз назывался guhl; это слово затем перешло к арабам в виде al-kuhl и означало тонкий порошок, пудру. Средневековые алхимики переименовали этот термин; у них «alcohol» сначала обозначал любой тонкий порошок, а во времена Парацельса (XVI век) стал употребляться применительно к парам летучих жидкостей, которые «возгонялись в воздух», как пудра от ветра. Теперь во всех европейских языках это слово означает этиловый спирт.

В Месопотамии черный минерал для подведения глаз назывался guhl; это слово затем перешло к арабам в виде al-kuhl и означало тонкий порошок, пудру. Средневековые алхимики переименовали этот термин; у них «alcohol» сначала обозначал любой тонкий порошок, а во времена Парацельса (XVI век) стал употребляться применительно к парам летучих жидкостей, которые «возгонялись в воздух», как пудра от ветра. Теперь во всех европейских языках это слово означает этиловый спирт.

Теперь во всех европейских языках это слово означает этиловый спирт.

Со временем вместо сульфидов свинца и сурьмы для подведения глаз стали использовать прокаленную без доступа воздуха скорлупу миндальных орехов, сажу, минерал пиролюзит (черный диоксид марганца, его можно найти в гальванических элементах — пачкается он не хуже сажи). К растертому в тонкий порошок пигменту добавляли немного воды (иногда с примесью камеди) и получали пасту, которую пальцем или палочкой из дерева или слоновой кости наносили на веки. Такие палочки часто находят в захоронениях, на них нарисован иероглиф в виде такой же палочки в небольшой круглой чашечке.

Губы и щеки египтяне подкрашивали красной охрой — природной смесью оксидов железа с глиной. Ладони, ступни, ногти и волосы часто красили хной. Жители Месопотамии для тех же целей использовали также аса-фетиду — камедь, добываемую из корней зонтичного растения ферулы, тогда как шумеры предпочитали красить щеки желтой охрой, называя ее «золотой глиной».

Химики — парфюмерии

В 1845 г. видный немецкий химик-органик Герман Кольбе написал пророческие слова: «Если бы однажды удалось превратить уксусную кислоту в спирт, а из последнего получить сахар и гликоген, то мы были бы, очевидно, в состоянии собирать искусственным путем самые главные составные части растительного мира из фрагментов, имеющих к ним отдаленное отношение». В то время для большинства химиков это выглядело полнейшей утопией. Хотя еще в 1828 г. Фридрих Вёлеру удалось показать, что органическое соединение мочевины по составу идентично неорганическому цианату аммония и может быть из него получена, среди многих ученых продолжала бытовать теория «жизненной силы». Считалось, что все природные соединения (белки, жиры, углеводы и др.) образуются только в растительных и животных организмах и не могут быть получены искусственным путем.

Бурное развитие химии в середине XIX столетия быстро опровергло эту теорию. Тому было много предпосылок. Создание теории строения органических соединений, успехи в области аналитической и физической химии, появление хорошо оборудованных институтов, подготовка большого количества высококвалифицированных химиков (чего раньше никогда не было), а главное — потребности промышленности привели к стремительному развитию синтетической органической химии. Подобно тому, как опытный механик из отдельных частей собирает сложный механизм (а при необходимости и сам изготавливает эти части), химики научились «разбирать» сложные молекулы на составные части и соединять их в иной последовательности — по своему желанию. Появилась также возможность, не затрагивая остов молекулы, заменять в ней отдельные фрагменты другими, что приводило порой к полнейшему изменению всех свойств вещества. Как из рога изобилия посыпались новые методы и приемы синтеза углеводов и органических кислот, альдегидов и кетонов, спиртов и эфиров. Сейчас химики всего мира отдают дань уважения создателям этих методов, называя соответствующие реакции именами ученых — известно более 700 таких «именных реакций», среди них две названы именем Кольбе.

Начиная с 60-х гг. XIX века потребности нарождающихся новых отраслей промышленности, в том числе фармацевтической и парфюмерной, оказывали мощное воздействие на развитие научных исследований. Многие из разработанных химиками методов синтеза быстро находили практическое применение. Начался «золотой век» синтетической органической химии. Первым «прорывом» было получение в 1857 г. английским химиком Уильямом Перкином красителя мовеина из анилина. А десятилетием спустя он же синтезировал природный краситель ализарин, который вскоре поступил в продажу. Открытие в 1879 г. произ-

водного сульфобензойной кислоты — сахарина, работы Адольфа Байера по установлению строения, а затем и синтезу индиго, синтез кокаина и других алкалоидов, а также сахаров, снотворных средств (веронала и люминала), лекарственных средств (в том числе знаменитого аспирина), множества других важных соединений — все это вместе взятое положило начало мощному развитию химической промышленности.



Схематическое изображение молекулы аспирина на марке ФРГ (1990, 100 пфеннигов), посвященной 100-летию Союза немецких фармацевтов

Не остались в стороне и душистые вещества. Вначале многие из них называли «ароматическими» — это понятие возникло на заре становления органической химии как науки. Тогда к ароматическим соединениям относили самые разнообразные вещества, имеющие приятный запах, например, растительные эфирные масла, бальзамы и смолы, а также продукты, получаемые при их переработке. Со временем оказалось, что многие из этих «ароматических» веществ в чистом виде имеют весьма неприятный, а иногда попросту отвратительный запах; к ним относится и родоначальник ароматических соединений — бензол. Тем не менее, и за бензолом, и за бесчисленными его производными, а также рядом других веществ в химии закрепилось понятие «ароматические соединения». С этим понятием связывают лишь определенные химические свойства, но никак не запах. Чтобы не было путаницы, вещества с приятным запахом принято называть душистыми.

В XIX веке химики выделили из природных источников множество органических соединений; для некоторых из них было установлено строение. Первым в этом списке, вероятно, следует поставить ментол. Бесцветные кристаллы этого вещества еще в 1774 г. были выделены из масла перечной мяты; сейчас ментол и его производные широко используются для ароматизации пищевых продуктов, зубных паст, табака, составления парфюмерных композиций. В 1816 г. в США началась промышленная переработка масла перечной мяты путем его дистилляции, а в 1887 г. ментол был синтезирован. В 1782 г. знаменитый шведский химик Карл Вильгельм Шееле установил состав и изучил условия получения сложных эфиров, которые входят в состав множества природных душистых соединений, в том числе эфирных

Не остались в стороне и душистые вещества. Вначале многие из них называли «ароматическими» — это понятие возникло на заре становления органической химии как науки. Тогда к ароматическим соединениям относили самые



Портрет Шееле на шведской марке (1942, 60 эре), выпущенной к 200-летию со дня его рождения

масел. Яблочная, грушевая, ананасовая и другие эссенции — все это с химической точки зрения сложные эфиры, продукты реакции органических кислот со спиртами.

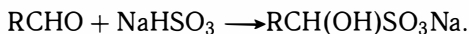
В 1759 г. немецкий химик А.С. Маргграф, который прославился тем, что первым обнаружил сахар в сахарной свекле, наблюдал, как обработанные азотной кислотой продукты сухой перегонки янтаря приобрели запах мускуса — очень дорогого пахучего вещества животного происхождения. С тех пор не прекращались попытки химиков «собрать искусственным путем» молекулы с запахом мускуса. Первым добился успеха немецкий химик А. Баур, который в 1891 г. получил тринитробутилтолуол — вещество с интенсивным мускусным запахом. Этому достижению придавалось такое значение, что способ синтеза «мускуса Баура» был запатентован во всех странах мира. Однако в дальнейшем появились более устойчивые соединения с более сильным запахом — мускон, цибетон, «мускус-кетон», «мускус-амбрет», «мускус-килол» и другие, и «мускус Баура» потерял свое значение.

В 1803 г. из масла горького миндаля было выделено еще одно новое вещество со специфическим запахом, которое получило название бензойного альдегида или бензальдегида C_6H_5CHO . Впоследствии это же вещество было найдено в косточках вишни, абрикоса, персика. Альдегиды — соединения, которые имеют альдегидную группу ($-CHO$) и образуются из спиртов при их окислении; реакция сопровождается отщеплением от молекулы спирта водорода. Отсюда и латинское название альдегидов — *al(cohol)dehyd(ro)genatum*), т. е. алкоголь, лишенный водорода; систематическое название всех альдегидов имеет суффикс — аль. Впоследствии из природных источников были выделены, а затем и синтезированы, многие альдегиды, нашедшие применение в парфюмерии: куминовый альдегид из масла цветков антемиса (1841 г., синтезирован в 1901 г.); гелиотропин из цветков гелиотропа и сирени (синтезирован в 1869 г.); лауриновый альдегид или додеканаль из масла руты, лимона или шишек пихты (его часто называют «альдегид C_{12} » — по числу атомов углерода в молекуле) и каприновый альдегид или деканаль C_{10} из масла кориандра, мандарина, лимона (эти альдегиды синтезированы в 1880 и 1883 гг.); цитраль и цитронеллаль из масла цитрусовых (1888–1890); анисовый альдегид (1896); пеларгоновый альдегид или нонаналь («альдегид C_9 » из розового масла (1900); цикламенальдегид (1929).

Некоторые альдегиды содержатся в природных источниках в значительных количествах. Например, в цейлонском коричном масле может быть до 75% коричневого альдегида, а в кассиевом масле — даже 90%. Другие же альдегиды, например, фенилуксусный с запахом гиацинта, в природе не встречается, его получают синтетически. Химики разрабо-

тали множество методов получения подобных соединений; так, в опубликованной в Ереване в 1946 г. книге армянского химика В. И. Исагулянца «Синтетические душистые вещества» приведено восемнадцать (!) только основных методов синтеза альдегидов.

Альдегиды было сравнительно легко выделить из сложной смеси веществ, так как они обладают уникальной особенностью — образуют соединение с гидросульфитом натрия, которое можно отделить и снова получить исходный альдегид обработкой щелочью:



Химики обнаружили, что альдегиды, молекулы которых содержат длинную цепочку из атомов углерода, являются душистыми веществами. Они могут иметь запах земляники, розы, свежей травы, лимона, апельсиновой корки, мимозы... Правда, ощущение запаха зависит от ряда обстоятельств, например, от концентрации.



На марке (СССР, 1968, 6 коп.), посвященной Международному конгрессу по эфирным маслам, изображена структурная формула душистого вещества розеноксида, извлекаемого из розового масла

Так, кокосовый альдегид имеет, как можно догадаться из названия, запах кокоса, однако в сильно разбавленном состоянии он приобретает совершенно иной запах абрикоса или персика. Анисовый альдегид, в зависимости от концентрации, пахнет либо свежим сеном, либо шиповником, либо цветами боярышника. Вообще в концентрированном виде альдегиды, особенно летучие, имеют довольно резкий и даже раздражающий запах, но при сильном разбавлении у них неожиданно появляется нежный цветочный аромат. Поэтому в малых концентрациях альдегиды — неперемнная составная часть са-

мых ценных эфирных масел, в том числе розового; они придают парфюмерным композициям особую свежесть и потому без них не обходятся ни одни высококачественные духи.

Альдегиды сейчас в основном получают синтетически. Первый же известный химикам альдегид — бензойный сыграл исключительно важную роль в развитии теории строения органических соединений. Недавно посвященная его изучению статья выдающихся немецких химиков Юстаса Либиха и Фридриха Вёлера, опубликованная в 1832 г., начинается знаменательными словами: «Если в темной области органической природы удастся напасть на светлую точку, которая представляется дверью, войдя через которую мы, возможно, сумеем встать на правильный путь в изучении и познании этой области, то всегда есть основание

пожелать себе в этом счастья, даже если сознавать неисчерпаемость предмета исследования». Такой «светлой точкой» и оказался бензойный альдегид, вернее, его многочисленные химические превращения.

Очень важный для парфюмерии альдегид был открыт в 1816 г., когда из стручков ванили было выделено новое кристаллическое вещество с приятным запахом, которое назвали ванилином. Его строение было установлено лишь в 1862 г., а синтез осуществлен в 1874 г. Оказалось, что ванилин — производное бензальдегида, в молекуле которого помимо альдегидной содержатся еще две группы: —ОН и —ОСН₃. Первое же синтетическое душистое вещество было получено в 1867 г. Перкином. Используя реакцию, которую впоследствии назвали его именем, Перкин из доступных веществ — салицилового альдегида и уксусного ангидрида синтезировал кумарин. Кумарин содержится во многих растениях, им пахнет свежее сено. Сейчас он широко используется для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметических изделий, для ароматизации табака.

Систематическое исследование натуральных душистых веществ способствовало быстрому развитию соответствующих производств. При этом ряд важных натуральных продуктов удалось заменить синтетическими.



Цветки, листья и стручки ванили на марке Майотты — заморского сообщества Франции (1999, 4,5 франка, 0,69 евро)

Толчком к развитию промышленного производства синтетических душистых веществ послужили работы немецких химиков Ф. Тимана и К. Хаармана, которые в 1874 г. впервые синтезировали ванилин. До этого ванилин был так дорог, что продавцы этого товара запирали его на ночь в сейфы! Первый синтетический ванилин тоже был недешев: 250 долларов за фунт (0,454 кг), причем доллар тех времен — не чета нынешнему: он был заметно дороже российского золотого рубля. Но усовершенствование методики синтеза позволило быстро снизить цену на ванилин более чем в 50 раз! На базе этих работ в 1874 г. в маленьком городке Гольцминдене в Брауншвейге была основана фабрика, на которой получали ванилин; это было первое в мире масштабное промышленное производство синтетического душистого вещества. До этого существовали лишь отдельные небольшие парфюмерные предприятия.



Портрет Либиха на марке ФРГ (1953, 30 пфеннигов), посвященной 150-летию со дня его рождения

Сейчас дешевый ванилин и его производные получают из отходов производства целлюлозы и широко используют как ароматизатор в пищевой промышленности и душистое вещество в парфюмерии. Интересно, что ванилин относится к числу веществ, к которым нос человека исключительно чувствителен: тысячной доли грамма этого вещества достаточно, чтобы в любой точке огромного концертного зала можно было уловить его запах!

Следующая работа Тимана настолько типична для химии того времени, что достойна более подробного изложения. Ободренный успешным синтезом ванилина, Фердинанд Тиман, к тому времени уже профессор Берлинского университета, решил синтезировать вещество, придающее запах фиалкам. Этот запах ценился так высоко, что фиалковое масло продавалось по неслыханной цене — несколько тысяч долларов за фунт. И немудрено: чтобы получить фунт лепестков, надо было оборвать 2 тыс. цветков, а для получения фунта фиалкового масла лепестков требовалось 33 тыс. фунтов или 15 тонн! Синтез «фиалковой эссенции» сулил большие доходы. Однако вначале надо было изучить состав фиалкового масла, а на его покупку денег как раз и не было — ведь это только сейчас химику для анализа достаточно крошечной капельки вещества, а в те времена приходилось работать с большими количествами.

Тогда Тиман решил пойти обходным путем. Он знал, что относительно недорогое эфирное масло из корневищ ириса по запаху напоминает фиалку — недаром эти корневища называют «фиалковым корнем». Тиман сумел выделить из фиалкового корня индивидуальное соедине-



Цветок ириса на марке СССР (1960, 50 коп.)

ние, которое он назвал ироном — в масле фиалкового корня его содержится от 10 до 15%. Изучив химические свойства нового вещества, он предложил для него структурную формулу. Из нее следовало, что ирон можно получить искусственно, соединив вместе молекулы цитрала и ацетона. Но когда этот синтез был осуществлен, экспериментатора ждал полный провал: запах продукта не имел ничего общего с ожидаемым. Как выяснилось впоследствии, предложенная Тиманом структура ирона оказалась неверной: в молекуле ирона имеется кольцо из шести атомов углерода, тогда как Тиман считал, что углерод образует линейную цепочку — потому-то он и взял в качестве исходного компонента цитраль с линейной цепью. Кроме того, ирон содержит соединенную с кольцом дополнительную метильную группу CH_3 , которой не было в структуре Тимана. Не удивительно, что продукт конденсации цитрала и ацетона тоже не содер-

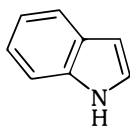
жал цикла, а также нужной группы CH_3 . это вещество потом как бы в насмешку назвали псевдоиононом, от *греч.* *pseudos* — ложь (сам же ионон — синтетическая жидкость с сильным цветочным запахом, при разбавлении напоминающим запах фиалки).

Но самое интересное было впереди. Как гласит легенда (а у химиков таких легенд множество, так как никто не стенографирует происходящее в лабораториях), Тиман выбросил продукт неудачного синтеза и попросил ассистента вымыть колбу с остатками вещества. Тот решил ополоснуть колбу соляной кислотой, и тут случилось чудо: лабораторию наполнил восхитительный запах фиалок! Впоследствии выяснилось, что под действием кислот линейная молекула псевдоионона замыкается в цикл, образуя «настоящий» ионон. Синтетический ионон с приятным цветочным запахом занял достойное место среди душистых веществ. Кроме того, его используют как промежуточный продукт в синтезе витамина А. Ирон, выделенный впервые Тиманом, также используется в парфюмерии.

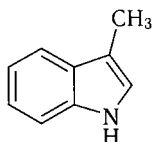
Благодаря достижениям химиков парфюмерная промышленность развивалась исключительно быстрыми темпами. Тон здесь, как и во многих других химических производствах, задавала Германия. Достаточно сказать, что с 1880 по 1910 гг. валовая стоимость изготовленных здесь душистых веществ увеличилась в пять раз — с 10 до 50 млн марок в год, при том, что вся химическая промышленность Германии за эти годы увеличила свою мощность едва вдвое. Именно в эту эпоху благодаря согласованной работе ученых и промышленников были в широком масштабе осуществлены новые методы переработки природного сырья, методы выделения из него индивидуальных компонентов и их очистки. Так, для отделения альдегидов от других веществ использовали гидросульфит натрия. Душистое вещество гераниол выделяли с помощью хлористого кальция, с которым он образует кристаллическое соединение. Когда было обнаружено, что при отщеплении воды от ряда душистых спиртов образуются терпены, начались исследования по обратному превращению доступных и дешевых терпенов в спирты путем присоединения к ним воды. Таким образом был найден промышленный способ получения из скипидара терпинеолов, обладающих запахом сирени, гиацинта или розы. Подобные примеры можно продолжить. В результате в короткий промежуток времени, с 1887 по 1898 гг. ассортимент производимых природных и синтетических душистых веществ обогатился рядом химически чистых соединений, среди которых были камфора, анетол, сафрол (они содержатся в анисовом масле), эвгенол (основная составная часть гвоздичного масла, запах эвгенола знаком многим пациентам зубоврачебных кабинетов), цитраль, цитронеллаль, цитронеллол, линалоол, гераниол (они содержатся во многих эфирных

маслах), коричный альдегид (синтез которого обходится дешевле, чем выделение из корицы) и другие.

В 90-е гг. XIX века в лабораториях Германии, Франции, Швейцарии началось углубленное изучение натуральных эфирных масел, выделяемых непосредственно из цветов. В их числе были наиболее ценные розовое, жасминное, неролиевое (из цветов горького померанца) масла. Было обнаружено, что запах цветочных масел обусловлен целым комплексом индивидуальных химических соединений, содержащихся в масле в разных пропорциях. При этом даже ничтожные концентрации какого-либо сильно пахучего вещества могут определять основные характеристики запаха. Подобные исследования позволили изготавливать искусственные смеси, которые могли, с одной стороны, более или менее точно имитировать природные цветочные запахи, а с другой — создавать не встречающиеся в природе «фантазийные» запахи. Помимо этого, знание состава и строения отдельных компонентов эфирных масел дало возможность синтезировать их из более дешевого сырья и применять как по отдельности, так и в смесях. К удивлению химиков и парфюмеров, множество индивидуальных соединений, обнаруженных в цветочных маслах, оказались давно известными органическими веществами, о возможности применения которых в качестве душистых веществ раньше никто не помышлял. К числу таких веществ, присутствующих в жасминовом и неролиевом маслах, можно отнести бензиловый эфир уксусной кислоты (бензилацетат) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. К ним же относятся азотсодержащие производные бензола — индол и скатол



Индол



Скатол

образуются при гниении белков, но никто не подозревал, что они могут быть найдены в растительном мире. Оба соединения сейчас используются в парфюмерии как фиксаторы запаха, а индол — также для получения гормонов, галлюциногенов, лекарственных средств. Знаменитый ЛСД-25 — тоже производное индола. На примере скатола ярко проявляется роль концентрации пахучего вещества. Присутствие скатола в экскрементах придает характерный запах фекалиям (по-гречески *skatos* — кал, грязь). В малых же количествах скатол обладает цветочным запахом жасмина и используется как ароматизатор в парфюмерии, пищевой промышленности и производстве сигарет.

Упомянутые исследования требовали больших затрат, но они с лихвой окупались в результате производства и продажи новых парфюмерных товаров; цена многих из них постепенно становилась все более доступной, что способствовало росту производства. Интересы коммерции

потребовали защиты прав первооткрывателей, поскольку ни опубликование приоритетных статей в научных журналах, ни даже взятие патентов не могло гарантировать появления на рынке, как сейчас бы выразились, нелегальных товаров. Поэтому многие интересные исследования остались неопубликованными и составляли секрет данной химической лаборатории или фирмы. Раньше такое бывало только в производстве взрывчатых веществ. Сохраняя в секрете способ получения нового душистого вещества, его часто пускали в продажу под каким-либо фантастическим названием или в смеси с другими веществами.

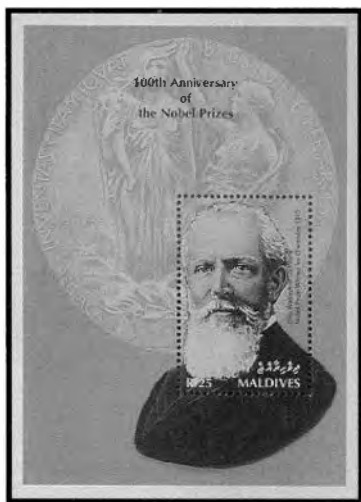
Развитие быстрыми темпами синтетической органической химии продолжилось и в XX веке. В арсенале парфюмеров появились новые соединения, относящиеся к классу спиртов, альдегидов, лактонов. Стало очевидным, что число таких соединений, которые могут быть использованы в качестве душистых, неограниченно, и это стимулировало интерес химиков к новым синтезам. В 1910-е гг. новые парфюмерные производства появились и расширились в Англии, Франции, Италии, Швейцарии, США. Заметно увеличился ассортимент душистых веществ. Химикам стало под силу устанавливать строение, а затем синтезировать все более сложные соединения. Появились новые композиции, не повторяющие известные цветочные запахи, а имеющие оригинальный и интенсивный аромат. Если 32 шахматные фигуры позволяют сыграть астрономическое число партий, всего 12 нот хроматической гаммы дают бесконечное разнообразие мелодий, то тысячи душистых веществ ничем не ограничивают фантазии составителей новых запахов. Так появились и стали пользоваться большим успехом такие композиции как «Шипр», «Идеал», «Ориган».

Но не все шло гладко. Случались и ошибки. В середине 20-х гг. в печати появились сообщения о новых душистых веществах под названием «альдегиды»; среди них были «земляничный альдегид C12», «персиковый альдегид C14», «кокосовый альдегид C18», «розовый альдегид C22», «мимозовый альдегид C31» и другие. Очевидно, придумавшие эти названия совершенно не знали химию: ведь это были вовсе не альдегиды, а сложные эфиры или лактоны (в лактонах кислотная и спиртовая группы, которые образуют сложный эфир, исходно принадлежащий одной молекуле). Помимо прочего, некоторые из этих «альдегидов» были даже не индивидуальными веществами, а смесями. Например, «альдегид C31» (иногда его называли также «альдегид C21») оказался на поверку смесью ацетофенона C_8H_8O и фталевого эфира. Тем не менее до сих пор у парфюмеров сохранились некоторые из этих «неправильных» названий.

Дальнейшее развитие химия душистых веществ получила в 20-е — 40-е годы, которые стали годами торжества химии природных соедине-

ний. Именно в это время были синтезированы порфирин, гемин, витамины С, В₂, В₆, кортизон, хинин и многие другие биологически активные соединения, открыт первый антибиотик — пенициллин, установлена структура таких сложных органических соединений как природный каучук, холестерин, каротиноиды, гормоны. С 1923 по 1949 гг. 16 химиков-органиков стали обладателями Нобелевской премии.

Особо следует отметить работы немецкого химика Отто Валлаха и швейцарского химика хорватского происхождения Леопольда (Лавослава) Ружички. В результате огромного количества наблюдений блестящий мастер химического эксперимента Валлах сумел выделить из



Портрет Валлаха на марке Мальдивской республики, посвященной 100-летию Нобелевских премий (2001, 25 рупий)

эфирных масел группу соединений, которые он назвал терпенами. Собрав в течение многих лет и приведя в систему весь изученный материал о новых веществах, Валлах показал, что терпены — группа углеводородов с общей формулой $(C_5H_8)_n$, широко распространенных в природе. Многие из них обладают очень приятным запахом, который характерен для хвойных растений. Терпены в значительных количествах содержатся в живице, эфирных маслах, скипидаре, бальзамах. Для их выделения используют перегонку с водяным паром или экстракцию летучими растворителями. Некоторые терпены, например, камфору, в настоящее время получают также синтетически. Валлах впервые исследовал свойства многих индивидуальных терпенов. Он установил, что отдельные терпены, встречающиеся в самых разных эфирных маслах, могут

быть тождественны между собой. Работы Валлаха послужили научной основой современной парфюмерной промышленности. За достижения в области развития органической химии и химической промышленности Валлах в 1910 г. был удостоен Нобелевской премии по химии.

Ружичка начал исследования пахучих соединений в 1916 г. Он установил и уточнил формулы ряда высших терпенов, ирона (и тем поправил Тимана), жасмона из цветков жасмина. Изучая пахучие вещества животного происхождения мускон и циветон, Ружичка сделал важное открытие: оказалось, что молекулы этих веществ содержат кольца из 15 и 17 атомов углерода. До этого химики считали, что подобные соедине-

ния не могут существовать. Ружичке принадлежит и химическая теория запаха, в соответствии с которой запах веществу придают определенные группы в молекулах — осмофоры (от *греч.* *osme* — запах и *phore* — носитель), хотя определенную роль играет и остальная часть молекулы. К осмофорным группам Ружичка отнес спиртовую —ОН, альдегидную —СНО, карбонильную =СО, сложноэфирную —COOR, кислотную —COOH, нитрогруппу —NO₂, аминогруппу —NH₂ и ряд других. В 1939 г. Ружичка был удостоен Нобелевской премии по химии.

Работы Валлаха и Ружички по химии душистых веществ считаются классическими. Трудно сказать, отражается ли на продолжительности жизни химика работа с приятно пахнущими соединениями (Ружичка одно время даже работал на парфюмерной фабрике в Женеве), но оба Нобелевских лауреата прожили не только весьма плодотворную, но и длительную жизнь: Валлах всего месяц не дожил до 84 лет, а Ружичка скончался через две недели после того, как отметил свое 89-летие.

В нашей стране заметный вклад в химии душистых веществ оставили работы Е. Е. Вагнера, Н. Д. Зелинского, Ф. М. Флавицкого, Л. А. Чугаева, Д. П. Коновалова, С. С. Наметкина, Н. М. Кижнера, других замечательных химиков, многие из которых работали в Казани, где была создана казанская школа в области химии терпенов. Следует отметить работу профессора Казанского университета будущего академика Б. А. Арбузова, который в 30-х гг. XX века открыл реакцию превращения основного компонента скипидара альфа-пинена в терпеновое соединение аллооцимен — вещество с сильным травянистым запахом, который применяют для синтеза различных душистых веществ.

До 1917 г. всю парфюмерную продукцию Россия импортировала — своих производств у нее не было (за исключением единичных мелких предприятий; так, в Прибалтике делали сложные эфиры для фруктовых эссенций). В 1922 г. были предприняты первые попытки поставить производство синтетических душистых веществ на промышленную основу. Не то чтобы в то время страна так уж нуждалась в них — просто надо было куда-то девать большие количества сивушных масел — отходы спиртового производства. Среди этих отходов были и вещества, которые могли использоваться как душистые, либо служить сырьем для их получения. В 1925 г. был организован трест эфирно-жировых эссенций «ТЭЖЭ», которому принадлежали все парфюмерные магазины страны. (Именно этот трест в стихотворении «Прозаседавшиеся» Маяковский



Марка (СССР, 1976, 4 коп.), выпущенная к столетию со дня рождения академика Сергея Семеновича Наметкина

ехидно предлагал объединить с Гужком — комитетом, ведавшим гужевым транспортом.) В эти же годы начато производство наиболее дешевого душистого вещества терпинеола с запахом сирени. Его получали из скипидара и в больших количествах использовали для отдушки туалетного мыла. В качестве промежуточного продукта при получении терпинеола образуется терпингидрат — популярное в свое время лекарственное средство от бронхита. В 1927 г. было налажено сравнительно простое производство сложных эфиров органических кислот, которые использовали не только как пищевые эссенции, но и как растворители для нитролаков. Необходимость в научной базе привела к организации научно-исследовательских лабораторий и опытных заводов в Москве и Ленинграде, в том числе с гордым названием «НИИ мыловаренной, парфюмерной и костеобрабатывающей промышленности».

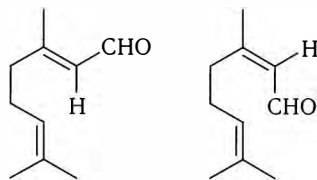
К середине 30-х гг. XX века потребности страны в душистых веществах в основном были удовлетворены. В больших количествах добывались и перерабатывались природные масла — цитрусовое, кориандровое, касторовое и др. Путем их химической переработкой получали различные душистые вещества: линалоол с запахом ландыша, линалилацетат с запахом бергамота, цитраль с нежным цветочным запахом, каприновый альдегид с запахом (в сильно разбавленном виде) апельсиновой корки, ионон, который в концентрированном виде обладает запахом кедра, а в разбавленном — фиалки, ундекалктон с запахом персиков, жасминальдегид, кумарин. Если в 1925 г. было произведено всего 5 т душистых веществ, то в 1940 г. — уже более 600 т более 100 наименований. В 1946 г. был организован научно-исследовательский институт синтетических и натуральных душистых веществ — ВНИИСНДВ, а в 1959 г. — его Калужский филиал. В 1971 г. в этом институте был разработан синтез оригинального альдегида, который называли ирисалем, на основе которого создано искусственное ирисовое масло. С пуском крупнейшего в Европе Калужского комбината синтетических душистых веществ годовое их производство достигло 6000 т более 150 наименований. За рубежом крупнейшие производства синтетических душистых веществ расположены в США, Швейцарии, Голландии и Японии.

Развитие теории, в том числе оптической изомерии органических соединений, позволило объяснить многие непонятные явления в химии душистых веществ. Например, в 1890 г. в США из тростника был выделен альдегид цитраль — светло-желтая вязкая жидкость с сильным запахом лимона. Потом этот альдегид был найден в лимонном, эвкалип-



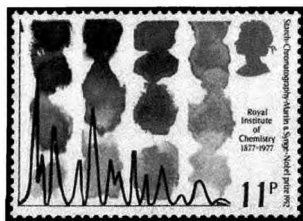
Сбор цитрусовых на советской марке (1951, 25 коп.)

товом и многих других эфирных маслах. Состав его молекулы был установлен, считалось, что это индивидуальное соединение. На самом деле цитраль оказался смесью двух веществ, молекулы которых отличаются лишь разным расположением в пространстве альдегидной группы $-\text{CHO}$ относительно двойной углерод-углеродной связи $\text{C}=\text{C}$. Одно из веществ называли гераниалем, другое — нералем, причем плотность, температура кипения и другие характеристики этих веществ практически идентичны. Подобных примеров можно привести множество. Так, давно был известен карвон — вещество с



Слева — формула гераниаля (*транс*-конфигурация), справа — цитраля (*цис*-конфигурация)

очень сильным ароматом (человеческий нос способен почувствовать его при содержании в воздухе всего 17 миллионных долей миллиграмма в литре). Карвон выделяли из тмина, в масле которого его содержится около 60%. Однако точно такое же соединение с тем же строением молекулы было выделено из масла 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, а их молекулы хиральны. Чтобы понять, о каком карвоне идет речь, их называют правым, или d-карвоном, и левым, или l-карвоном. Различие в запахе этих соединений показывает, что клетки-рецепторы в носу, ответственные за восприятие запаха, также должны быть хиральными.



Пятна на тонкослойной хроматограмме и пики на газожидкостной хроматограмме на марке Великобритании (1977, 11 пенсов), посвященной 100-летию Королевского химического института

Чисто синтетические приемы химиков-органиков не всегда позволяли в точности определить строение того или иного вещества. Об этом ярко свидетельствует случай с Тиманом. Недаром во время лекции об успехах химии синтетических душистых веществ, которая была прочитана Марстеном Боджертом в январе 1931 г. в университете Джона Гопкинса (США), лектор иногда приводил только предположительную формулу вещества, поясняя, что в точности она еще не установлена. Для решения подобных задач потребовались не только новые теоретические разработки и приемы

синтеза, но и новые физико-химические методы исследования, которые начали играть все большую роль в середине XX века. Среди последних особо следует отметить различные виды хроматографии, масс-спектрометрию, ядерный магнитный резонанс; эти методы позволяют разделять

на отдельные компоненты ничтожные количества сложных смесей и устанавливать строение их молекул.

В настоящее время во всем мире выпускается свыше 100 тыс. тонн душистых веществ свыше 500 наименований. Все их можно разделить на три группы. К первой относятся натуральные эфирные масла, выделенные из цветков, листьев и стеблей растений. Эфирными маслами их называли потому, что они имеют консистенцию густого жидкого масла,



Сбор розовых лепестков на марке Болгарии (1959, 5 стотинков)

и в то же время выделяют летучие компоненты с приятным запахом (древние греки эфиром называли невесомую бесплотную летучую субстанцию). В растительном мире содержится около 1700 различных эфирных масел, которые представляют собой смеси нескольких (иногда многих) индивидуальных компонентов. Своим ароматом цветы привлекают насекомых, которые их опыляют. Из цветов в настоящее время получают розовое, жасминное, гвоздичное, нарциссовое, лавандовое, розмариновое масла. Эфирные масла выжимают из кожуры некоторых цитрусовых (а их культивируется около 30 видов), где их содержание достигает 3,5%. 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. В чистом виде эфирные масла сейчас используют редко: они слишком дороги, а их количество не может удовлетворить потребности.

К природным душистым веществам относятся также смолы и балзамы, которые выделяются из насечек в коре некоторых тропических деревьев, а также вещества животного происхождения — амбра, мускус, цибетин.

Ко второй группе относятся вещества, которые можно назвать полусинтетическими. Их получают химической переработкой сравнительно недорогих природных эфирных масел. Например, из различных эфирных масел можно получить в значительных количествах гераниол — соединение класса спиртов. Химически реакцией с кислотами, например, уксусной, из него нетрудно получить сложные эфиры, которые обладают необычайно тонким запахом. Можно также «пристроить» к углеродной цепи гераниола один лишний атом углерода и также получить вещество с замечательным запахом — метилгераниол.

Третья группа представляет собой полностью синтетические соединения, которые могут быть идентичны природным, а могут от них сильно отличаться. Например, еще в начале XX века немецкий химик Ф. Ульман разработал способ получения не встречающегося в природе дифе-

нилового эфира, вещества очень простого состава $(C_6H_5)_2O$. Это вещество много лет без всякой пользы стояло на полках химических лабораторий, пока один химик-парфюмер не обратил внимание на его очень приятный гераниевый запах. Другое душистое соединение, бензальдегид, в природе встречается, но нет никакого смысла выделять его из дорогих балзамов, когда можно очень просто получить его искусственно. Синтетически получают многие альдегиды, спирты, сложные эфиры, соединения других классов.

В науке о душистых веществ еще масса нерешенных проблем, и пока это в такой же степени наука, в какой и искусство. Несколько статей на эту тему, опубликованные в последние десятилетия в одном американском химическом журнале, назывались практически одинаково: «Парфюмерия — наука и искусство». Недаром этим вопросом, помимо химиков, занимались философы, врачи, анатомы, физики, физиологи, психологи... Никто, например, не может сказать, почему данное вещество имеет такой запах, или как будет пахнуть соединение, которое только собираются синтезировать. Помимо всего, восприятие запаха

может быть очень субъективным; привлекательный для одних аромат может показаться отталкивающим для других. Запах, в отличие от вкуса, невозможно разложить на простые составляющие. Например, одни химики, изучавшие пеларгоновый альдегид (нонаналь), считали его запах «пронизывающим, сладковато-жирным», либо «относительно пронизывающим, но не неприятным», другие же указывали, что он пахнет розой, а третьи — медом. Еще одна загадка: упомянутые выше некоторые вещества с запахом мускуса с химической точки зрения не имеют между собой ничего общего. Вообще в теории запаха больше загадок, чем ответов. Как сказал один английский парфюмер, анализировать запах душистого вещества — все равно, что анализировать юмор: если духи разделить на их составляющие, то запах одних человек может вообще не почувствовать, от других же только поморщится. А вот цитата из другой статьи — на этот раз отечественного автора: «Очень многое можно узнать о стихотворении. Нетрудно определить его размер и систему рифм, найти аллитерации и ассонансы, подчеркнуть эпитеты и метафоры. Только одного не раскроет самый тщательный анализ — причины, почему именно это стихотворение волнует нас. Вот так и душистые вещества. Они не таят в себе, на первый взгляд, особых



Роль химических исследований для парфюмерной промышленности отражена на марке Монако (1984, 2,4 франка)

секретов. Можно узнать их молекулярную массу, спектр, коэффициент преломления, летучесть, давление паров, даже точную структурную формулу и только химики знают, что еще. Лишь одного точно не знают об этих веществах даже химики — почему они пахнут?»

О том, что в химии душистых соединений еще много неразгаданных тайн, свидетельствует история, случившаяся совсем недавно. Известная швейцарская фирма «Нестле», специализирующаяся на производстве кондитерских изделий, попросила группу из шести химиков выяснить, какое вещество отвечает за специфический запах кокосовых орехов, мелкую стружку которых часто добавляют в конфеты, торты, другие кондитерские товары. Для работы из Ганы были доставлены две тонны (!) кокосовых орехов, которые подверглись обработке водяным паром и дихлорметаном CH_2Cl_2 (это вещество родственно тем, которые используют в химчистке). Из полученного экстракта выделили 50 мг (это одна большая капля) пахучего вещества, которое с помощью хроматографа разделили на фракции. Прибор зарегистрировал по крайней мере 39 различных соединений, почти все из которых были затем идентифицированы. Оказалось, что о наличии в кокосовых орехах 35 из этих веществ никто ранее даже не подозревал.

И последний пример. В течение 21 года между двумя группами швейцарских химиков на страницах журнала *Helvetica Chimica Acta* велась настоящая война. Поводом для нее послужило строение одного вещества, выделенного из эфирного масла жасмина. Одна группа назвала вещество кетолактоном, другая — метилжасмонатом. Споры, конечно, были не по поводу названия. Результаты анализов никак между собой не согласовывались, и каждая группа обвиняла другую в ошибках в работе. В конце концов оказалось, что это два разных соединения, а несогласующиеся результаты были вызваны естественным изменением состава растительного сырья — одна группа работала с итальянским жасмином, другая — с египетским.



Цветки жасмина на марке Непала (1997, 40 пайсов)

ХИМИЯ ЗАГАРА

Загар и ультрафиолетовые лучи

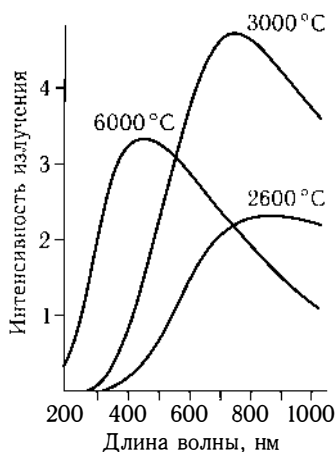
Мода изменчива. Когда-то аристократы заботились о том, чтобы как можно меньше выставлять на солнце открытые участки тела. И даже отдыхая на пляже, они старались защититься от солнца, чтобы

сохранить белизну кожи — признак «благородного» происхождения. Поэтому их кожа была белой, и сквозь нее просвечивали голубые прожилки. Недаром возникло выражение «голубая кровь», которое со временем приобрело иронический оттенок. Люди же «простых профессий», особенно занятые на сельскохозяйственных работах, проводили много времени на открытом воздухе. Их кожа была загорелой.

Потом в моду вошла «бронзовая» кожа, и чем темнее — тем лучше. Это, помимо прочего, считалось признаком здоровья. На улицах, в транспорте, в газетах и журналах и сейчас нередко реклама соляриев, в которых можно приобрести загар значительно быстрее, чем на солнце. А что говорит по этому поводу наука, в частности, химия?

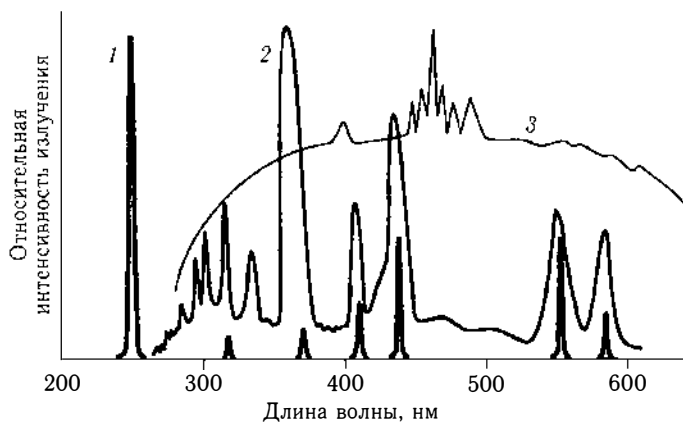
Загар, как известно, вызывается облучением кожи ультрафиолетовыми лучами — искусственными или естественными, длина волны которых меньше 0,4 мкм, что составляет 400 нм (нанометр — единица длины, равная $1 \cdot 10^{-9}$ м или 0,001 мкм). Более длинноволновое излучение относится уже к видимому свету. Источник естественного ультрафиолета — солнечная радиация, прямая или рассеянная. Искусственный ультрафиолет излучают некоторые лампы, в том числе в небольшой степени и лампы накаливания.

Любое нагретое твердое тело излучает непрерывный спектр электромагнитных волн, в том числе и ультрафиолетовых. Доля УФ-излучения очень сильно зависит от температуры источника излучения. В обычных лампах накаливания, спираль которых редко нагревается выше 2600 °С, практически все излучение приходится на видимую и инфракрасную (тепловую) области спектра, а на ультрафиолет — всего лишь около 0,1%. В галогенных лампах, как уже говорилось, спираль можно нагреть сильнее, примерно до 3000 °С. Это позволяет в несколько раз увеличивает долю ультрафиолета в общем световом потоке, но все равно она остается весьма малой. Температура поверхности Солнца близка к 6000 °С, поэтому УФ-излучение Солнца довольно значительно.



Распределение энергии в спектре излучения обычной лампы с вольфрамовой нитью, нагретой до 2600 °С, и галогенной лампы (3000 °С). Для сравнения приведена кривая, соответствующая температуре поверхности Солнца (6000 °С) — для нее масштаб по оси ординат уменьшен в 100 раз

Итак, получать УФ-лучи накаливанием твердых тел — практически напрасная трата энергии, так как почти все излучение приходится на видимую и инфракрасную области. Более эффективный способ получения УФ-лучей — возбуждение электрического разряда в газах и парах. В таком разряде происходит возбуждение электронов в атомах на более высокие энергетические уровни. Последующий переход электронов с более высоких уровней на более низкие сопровождается испусканием квантов света. Спектр излучения при этом получается линейчатым, в отличие от сплошного спектра раскаленных твердых тел. Часто используют разряд в парах ртути. Спектр паров ртути не сплошной, как у Солнца, а линейчатый. В этом легко убедиться, сравнив интерференционную «радугу» на компакт-диске, полученную при отражении от нее дневного света, света лампы накаливания и света «энергосберегающей» люминесцентной лампы.



Спектральный состав излучения: 1 — ртутной лампы низкого давления; 2 — дуговой ртутной лампы высокого давления; 3 — ксеноновой лампы

Возбужденные атомы ртути излучают свет с длинами волн в основном 254, 303, 313 и 365 нм (УФ-область), 405 нм (фиолетовые лучи), 436 нм (синие), 546 нм (зеленые) и 579 нм (желтые). Вид спектра светящихся паров ртути зависит от давления в колбе. Когда оно мало, спектр состоит из отдельных линий. При этом ртутная лампа остается холодной, горит бледно-синим светом и почти все ее излучение сосредоточено в невидимой линии 254 нм (кривая 1 на рисунке). Именно так светят бактерицидные лампы в поликлиниках и больницах. Давление в таких лампах может меняться от 0,01 до 100 Па, т. е. оно в тысячи раз меньше атмосферного.

Если значительно повысить давление паров ртути, то линия 254 нм практически исчезнет (это излучение будут поглощать пары самой ртути), а интенсивность других линий заметно возрастет, сами линии расширятся, а между ними появится ощутимый «фон», который становится преобладающим в ксеноновых лампах сверхвысокого давления (примерно 3 атм), которые заполнены парами ртути и ксеноном (кривые 2 и 3 на рисунке). Ртутные лампы среднего и высокого давления (10–100 кПа или 0,1–1 атм) часто называют «кварцевыми», потому что их корпус изготовлен из тугоплавкого кварцевого стекла, пропускающего УФ-лучи. Именно такие лампы используют в физиотерапевтических кабинетах, когда врач прописывает больному «кварцевание». (Корпуса ксеноновых ламп тоже делают из кварца, так как они во время работы разогреваются до очень высоких температур.)

Как видно из рисунка, излучение ртутных ламп сильно отличается от солнечного. Когда в центре Москвы появились первые ртутные лампы, их свет был очень неестественным — зеленовато-синеватым. Он сильно искажал цвета и, например, губы прохожих казались черными. Чтобы приблизить излучение паров ртути к естественному свету, ртутные лампы низкого давления изготавливают в виде трубок, на внутренние стенки которых нанесен специальный люминофор. Его задача — поглотить ультрафиолетовые и фиолетовые лучи и трансформировать их в желтые, оранжевые и красные, которых не хватает свету ртутной лампы. В результате получаются лампы «дневного света», которые используют для освещения помещений. Для ртутных ламп высокого давления, которые используются для освещения улиц и площадей, люминофор наносят на внешнюю колбу грушевидной формы, внутри которой находится ртутно-кварцевая лампа. Близок к непрерывному солнечному спектру также яркий белый свет ксеноновых ламп, которые излучают и ультрафиолет с длиной волны более 300 нм. Эти лампы могут быть изготовлены очень большой мощности (десятки киловатт), так что одна лампа может осветить большую территорию.

Отличие ртутных ламп от ламп накаливания не только в том, что они дают не непрерывный, а линейчатый спектр излучения. В отличие от вольфрамовой спирали, электрическое сопротивление паров ртути (и других газов) уменьшается с температурой, поэтому ртутную лампу приходится подключать к сети через специальный дроссель. В последние годы для освещения улиц, тоннелей стали также использовать натриевые газоразрядные лампы. Разряд в парах натрия дает в основном линию 589 нм, поэтому свет натриевых ламп — оранжево-желтый. Для улучшения световых характеристик эти лампы содержат также пары ртути и некоторых других металлов, а также ксенон. Натриевые лампы тоже бывают низкого и высокого давления. Так как при высокой

температуре пары натрия разрушают обычное стекло, для натриевых ламп низкого давления используют боросиликатные стекла, а для ламп высокого давления — керамику на основе оксида алюминия.

Как видно, далеко не все газоразрядные лампы дают в заметной степени УФ-излучение. В основном человек получает необходимую дозу ультрафиолета от излучения Солнца. А необходимо это, чтобы в коже под действием УФ-лучей синтезировался витамин D. Его недостаток, особенно в детском возрасте, приводит к рахиту и другим заболеваниям. Однако то, что полезно в определенных дозах, вредно в больших. Это знают многие, испытавшие на своей коже солнечный ожог. Химики проделали большую работу, чтобы разработать средства, защищающие кожу от слишком сильного ультрафиолетового облучения.

Действие ультрафиолета на кожу сильно зависит от длины волны. УФ-излучение разделяют на три области. Интервал от 315 до 400 нм (УФ-А) называется областью мягкого или ближнего ультрафиолета. Область от 280 до 315 нм (УФ-В) относится к среднему ультрафиолету, а от 100 до 280 нм (УФ-С) — к жесткому или дальнему ультрафиолету. Мягкий ультрафиолет наименее опасен для организма. Ультрафиолетовое излучение в области В и С с большей энергией квантов обладает значительно более сильным биологическим действием.

До поверхности Земли доходит от Солнца только излучение в области А и В; от жесткого ультрафиолета нас спасает озоновый слой. Конкретная длина волны излучения, действующего на человека, зависит от многих факторов: широты местности, ее высоты над уровнем моря, запыленности атмосферы. Так, в горах получить солнечный ожог несравненно легче, чем на равнине, а на юге загорают быстрее, чем в средних широтах. Как показали специальные измерения, до земной поверхности никогда не доходят лучи с длиной волны меньше 286 нм. Реально же в умеренных широтах это значение увеличивается до 295 нм (в Москве — до 301 нм).

Загар — это защитная реакция кожи на облучение. Потемнение кожи вызывается особым черно-коричневым пигментом меланином (от *греч.* *melanos* — черный). Меланин — аморфное высокомолекулярное соединение очень сложного строения. Механизм его образования полностью не выяснен. Известно, что важную роль в образовании меланина принимают аминокислота тирозин и фермент тирозиназа. Цвет и светозащитные функции меланина во многом обусловлены присутствием в его составе неспаренных электронов. Заодно меланин выполняет функции антиоксиданта, нейтрализуя опасные для клеток свободные радикалы, образующиеся, когда кванты УФ-излучения рвут химические связи в клетках кожи.

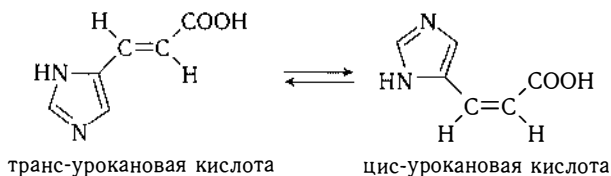
Меланин в больших или меньших количествах присутствует и в незагорелой коже; он же окрашивает радужную оболочку глаз и волосы. Исключение составляют альбиносы (от *лат.* *albus* — белый), кожа которых всегда белая, а радужная оболочка глаз бесцветная. Образование меланина идет в особых клетках кожи — меланоцитах. Этот процесс регулируется гормональной системой, в основном — гормонами гипофиза (так называемые меланоцитстимулирующие гормоны). Связанный с молекулой белка, меланин образует в коже темные зернышки размером от 0,1 до 2 мкм. Меланоциты через свои отростки как бы впрыскивают эти зернышки в клетки верхних слоев кожи, и постепенно почти весь меланин оказывается в наружном роговом слое. У альбиносов меланин не синтезируется из-за отсутствия активной формы тирозиназы.



Меланин в коже — прекрасный фильтр; он задерживает более 90% УФ-излучения. Однако образование меланина — не единственный природный механизм защиты кожи. При сильном солнечном облучении и просто загорелый человек, и даже негр, попавшие на жаркое солнце после долгого перерыва, не застрахованы от солнечного ожога. Вместе с тем альбиносы, совсем не имеющие меланина, вырабатывают некоторую устойчивость к ультрафиолету. Среди дополнительных механизмов защиты самый действенный — образование на поверхности кожи толстого рогового слоя из мертвых клеток. Когда облучение повторяется, роговой слой становится еще толще. Поэтому загоревшая кожа более грубая и шершавая, чем она была до загара.

Другой защитный агент — урокановая кислота, присутствующая в наружных слоях кожи. При облучении молекулы этой кислоты изме-

няют свою форму (транс-форма переходит в цис-форму), а в темноте идет обратная реакция. Таким образом, урокановая кислота превращает ультрафиолетовую радиацию просто в теплоту, с которой организм легко справляется:



Почему коже необходима защита от ультрафиолета? Ведь известно, что УФ-лучи полезны, более того, необходимы для человека хотя бы потому, что под их действием в организме образуется витамин D (при длине волны 280–320 нм). Умеренный загар помогает организму подавлять простудные, инфекционные и аллергические заболевания, улучшает питание и кровоснабжение кожи, способствует нормализации обмена веществ, благотворно действует на аппетит и сон. Для химиков особенно важно то, что ультрафиолет повышает устойчивость ко многим вредным веществам, включая свинец, ртуть, кадмий, бензол, тетрахлорид углерода и сероуглерод.

Однако далеко не всем загар идет на пользу: у некоторых людей кожа чрезмерно восприимчива к ультрафиолету. Кроме того, любое лекарство помогает, если его принимать в разумной дозе. То же и с ультрафиолетом. Избыток его угнетает защитные силы организма, вызывает нарушение обменных процессов, функций эндокринной системы. Многие на себе знают, как неблагоприятно сказывается чрезмерное облучение на центральной нервной системе: появляются различные невротические реакции, вялость. Давно известна и канцерогенная активность ультрафиолета. Рак кожи, включая наиболее опасную его форму — меланому могут вызвать лучи с длиной волны в интервале 270–334 нм; наиболее опасны лучи УФ-В — от 301 до 303 нм, т. е. как раз в той области, где самая высокая чувствительность кожи к ожогу от ультрафиолета. Правда, для развития злокачественных образований в коже необходима очень высокая доза. Кроме того, лучи УФ-В не проникают глубоко в кожу, в отличие от более мягких лучей УФ-А.

Защита от ультрафиолета

Как же защититься от избыточного солнечного УФ-излучения? Обычно те материалы, которые задерживают видимый свет, непрозрачны и для УФ-лучей. Обратное утверждение часто бывает неверным: вещество может быть совершенно прозрачным и бесцветным и

в то же время почти полностью задерживать УФ-лучи. Очень важна и толщина материала: с увеличением толщины светопоглощающего слоя интенсивность излучения снижается экспоненциально. Например, обычное оконное стекло толщиной 0,1 мм весьма прозрачно во всей УФ-области. То же стекло толщиной 3 мм пропускает свет уже только в области УФ-А. Частично пропускает ультрафиолет и легкая одежда; наиболее прозрачны ткани редкого плетения из тонких волокон типа капрона. Из полимерных материалов самый прозрачный — полиэтилен: изготовленная из него пленка ослабляет УФ-радиацию Солнца весьма незначительно. В то же время пленки из полистирола, ряда других полимеров задерживают значительную долю ультрафиолета.

Чтобы обезопасить кожу при длительном пребывании на солнце, особенно на пляже, используют специальные солнцезащитные кремы. Раньше их состав подбирали чисто эмпирически, не имея представления о том, какие химические реакции происходят в коже под действием света и какими свойствами должны обладать компоненты кремов. Так, в рецептурном справочнике, изданном в США в 30-е гг. XX века, в состав солнцезащитных кремов рекомендовалось вводить всякие экзотические вещества (трагант, миндальное масло, сосновое масло, китайское коричневое масло и т. п.), а также различные сомнительные соединения — борную кислоту, буру, фенол, полиалкилгликоли, сульфат хинина, холестерин, нафтолдисульфонат натрия. Популярны были также неорганические пигменты белого цвета, защитная роль которых сводилась к чисто механическому отражению и рассеянию света. Например, в том же справочнике рекомендовалось вводить в солнцезащитные кремы оксид цинка, диоксид титана, основной нитрат висмута, тальк, белую глину и тому подобные вещества. Интересно, что простым добавлением коричневого красителя почти любой состав можно было превратить в средство для загара!

Сейчас солнцезащитные кремы составляют на основании хорошо изученных процессов, происходящих в молекулах под действием света. Их можно проиллюстрировать диаграммой, предложенной в 1935 г. польским физиком Александром Яблонским. (Когда началась Вторая мировая война, Яблонский был призван в армию, в 1940 г. попал в плен Красной Армии, но ему повезло: в отличие от многих других польских офицеров, он не был расстрелян и после войны смог вернуться на родину, отказавшись от предложения выдающегося советского оптика, президента Академии наук, С. И. Вавилова работать в СССР.)

В соответствии диаграммой Яблонского, молекула, находящаяся в основном синглетном (S) состоянии (это означает, что все электроны спарены) при поглощении кванта света переходит в возбужденное электронное состояние, тоже синглетное, — на один из его колебательных

уровней. Затем происходит очень быстрое, за пикосекунды (триллионные доли секунды), «скатывание» (по-научному — внутренняя конверсия) на нижний колебательный уровень возбужденного состояния. На этом уровне возбужденная молекула может прожить значительно дольше, хотя по обычным меркам это время все равно исключительно мало и изменяется наносекундами.

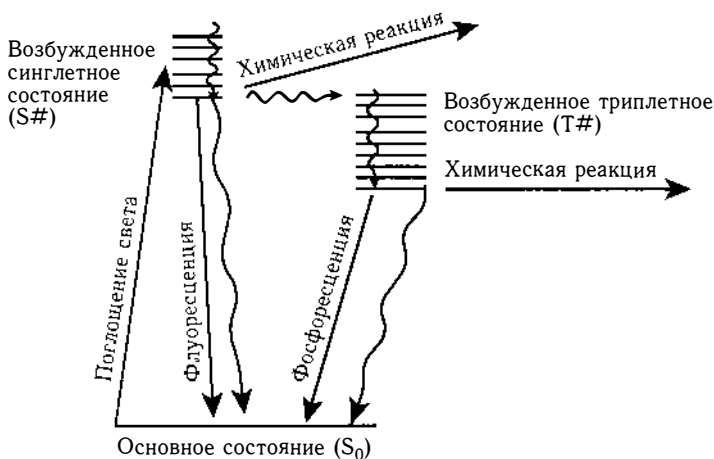


Диаграмма Яблонского

Дальнейшая судьба молекулы может быть разной. Чаще всего она переходит в основное состояние (показанный волнистой линией безызлучательный переход), а избыток энергии, принесенный квантом света, переходит в тепловую энергию, которая передается другим молекулам и рассеивается в окружающее пространство. Второй способ избавиться от энергии возбуждения — испустить квант света. Такое излучение называется флуоресценцией. Наконец, возбужденная молекула может вступить в ту или иную химическую реакцию; это может быть, например, изомеризация, ионизация, диссоциация на фрагменты, взаимодействие с другими молекулами. В результате в системе могут осуществляться различные вторичные процессы, в том числе и цепные. Следует отметить, что реакционная способность молекулы в возбужденном электронном состоянии обычно очень высока; единственное препятствие для нее вступить в химическую реакцию — малое время жизни: переход в основное электронное состояние осуществляется обычно за миллиардные доли секунды.

При благоприятных условиях возбужденная молекула может изменить спиновое состояние; в результате образуется возбужденное три-

плетное состояние (Т), в котором имеются два неспаренных электрона. Этот переход (он называется интеркомбинационной конверсией) является запрещенным (молекулы «не любят» изменять свой полный спин), поэтому его вероятность во многих случаях невелика. Однако, попав в триплетное состояние, молекула находится в нем довольно долго (от тысячных долей секунды в растворах до нескольких минут и даже дольше в твердом состоянии при низких температурах), так как переход в основное (синглетное) состояние с изменением полного спина также запрещено. Потеря электронного возбуждения в триплетном состоянии, как и в синглетном, может осуществляться разными путями: в результате безызлучательного перехода в основное состояние, путем испускания кванта света (такое излучение называется фосфоресценцией), в результате химической реакции.

Итак, у молекулы, поглотившей квант света, есть множество путей для дальнейшего превращения. Какой из них осуществится, зависит от относительной скорости каждого процесса: пойдет в основном самый быстрый. Скорость же различных процессов определяется структурой молекулы. При облучении кожи ультрафиолетом вред приносят химические реакции возбужденных молекул. Так, фотохимические реакции молекул ДНК в клетках кожи могут вызвать различные повреждения, в том числе и канцерогенные. Основными поглощающими свет фрагментами (хромофорами) молекул ДНК являются азотистые основания нуклеотидов, причем вредоносные превращения пиримидиновых оснований происходят на порядок эффективнее по сравнению с пуриновыми. Электронно-возбужденные состояния пиримидиновых оснований могут вступать в разнообразные реакции, из которых биологически наиболее существенны димеризация, гидратация и образование сшивок с белками. При этом реакции димеризации с образованием цикlobутановых производных ответственны за 70–80% всех летальных повреждений ДНК под действием УФ-света.

Пиримидиновые основания поглощают свет в области 200–300 нм. Однако исследования показали, что фотодеструкция ДНК может протекать и под действием света в области УФ-А (320–400 нм). Это излучение индуцирует в ДНК образование пиримидиновых димеров, а также одноцепочечные разрывы. Последние наблюдаются только в присутствии кислорода. Поскольку свет в указанном диапазоне не поглощается самой ДНК, первичные фотохимические процессы в этом случае связаны с присутствием других молекул — сенсibilизаторов, передающих на ДНК энергию возбуждения. К счастью, мягкий ультрафиолет действует сравнительно слабо: его вредное действие проявляется при интенсивности и дозе излучения на несколько порядков более высоких по сравнению с коротковолновым УФ-излучением.

Второй внутриклеточной мишенью УФ-радиации являются белки. Повреждение белков может приводить к тяжелым последствиям, поскольку к белкам относятся все ферменты. Измерения показали, что эффективность фотоповреждения белков составляет 0,1–1% в расчете на число поглощенных квантов. Чувствительность к ультрафиолету аминокислотных остатков белков различается очень сильно. В основном фотохимическим реакциям подвержены только триптофан и цистин (цистин — это две молекулы аминокислоты цистеина, связанные дисульфидным мостиком $\sim\text{S}—\text{S}\sim$). При этом триптофан претерпевает фотоионизацию с образованием катион-радикала, обладающего очень высокой реакционной способностью. Так, он способен образовать сшивку с соседними группами полипептидной цепи белка. И если триптофан входит в состав активного центра фермента, его фотолиз неизбежно приведет к потере ферментативной активности. Выбитый из молекулы триптофана электрон также не приносит пользы клетке. Он может присоединиться к растворенному кислороду, образуя анион-радикал и далее, с участием ионов водорода, — активный гидропероксидный радикал HO_2 . Еще большее значение имеет непосредственное взаимодействие свободного электрона с аминокислотными остатками белковой молекулы, приводящее к их разрушению. Атаке электроном подвергаются в основном молекулы цистина: присоединение электрона приводит к разрыву дисульфидных мостиков.

Помимо ДНК и белков, мишенью ультрафиолета являются биологические мембраны. При УФ-облучении изменяется проницаемость мембран для ионов и, как следствие, нарушается осмотический баланс: клетки набухают и разрываются. Так, например, под действием УФ-излучения разрушаются эритроциты. Нарушается при облучении и функция внутриклеточных структур, в том числе митохондрий и лизосом. Во всех подобных случаях первичными являются фотохимические реакции жироподобных соединений — липидов, которыми особенно богаты клеточные мембраны. В состав липидов входят полиненасыщенные жирные кислоты с несколькими двойными углерод–углеродными связями. Известно, что подобные соединения особенно чувствительны к фотоокислению с образованием гидроперекисей и продуктов их дальнейшего превращения. Эти процессы протекают по цепному механизму, поэтому действие радиации усиливается: при поглощении одного кванта света может образоваться много молекул продуктов. И в этом случае поглощают ультрафиолет не сами полиненасыщенные соединения, а другие молекулы — фотосенсибилизаторы. Цепное фотоокисление липидов, как и другие цепные реакции, можно затормозить действием ингибиторов — молекул, перехватывающих свободные радикалы и обрывающих таким образом развитие цепи. Ингибиторы цепного окисления

называются антиоксидантами. Наиболее известный из них — ацетат альфа-токоферола (витамин Е).

Солнцезащитные кремы должны помогать природным механизмам обезвреживать опасные кванты ультрафиолетового излучения. Эта помощь может быть чисто механической: такие соединения, как оксид цинка или титана, образуют непрозрачный слой, который отражает и рассеивает ультрафиолетовое излучение. В состав кремов вводят также специально синтезированные органические соединения, которые поглощают солнечную радиацию в нужном диапазоне длин волн. При этом молекулы-защитники не должны сами испытывать фотохимических превращений с образованием вредных продуктов фотолиза, например, свободных радикалов. Возбужденные светом молекулы должны очень быстро возвращаться из возбужденного состояния в основное, после чего молекула вновь способна поглотить квант излучения и т. д. Конечно, к веществам в составе солнцезащитных кремов предъявляют и другие требования: они должны быть нетоксичными, не должны раздражать кожу.

Все соединения, удовлетворяющих указанным требованиям, содержат бензольные кольца, многие — сопряженные системы связей. Это обеспечивает высокую эффективность поглощения ультрафиолетового излучения. Первым из таких соединений, нашедших практическое применение, стала *пара*-аминобензойная кислота (ПАБК) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$. Это бесцветное кристаллическое соединение, плавящееся при 187°C , плохо растворимое в воде (0,5% при комнатной температуре). Интересно, что ПАБК обладает заметной биологической активностью — является фактором роста микроорганизмов, а также витаминоподобным веществом; одно из ее производных — фолиевая кислота (витамин Н). Сложные эфиры ПАБК (этиловый, пропиловый, изопропиловый) применяют в медицине в качестве местно анестезирующих средств. Одно из самых известных производных ПАБК — новокаин.

Основной недостаток ПАБК — плохая растворимость в неполярных жироподобных веществах, являющихся основой любого крема или лосьона. Поэтому используют сложные эфиры ПАБК и его производных, которые значительно лучше растворяются в неполярных средах. Однако и у этих соединений выявился недостаток — повышенная чувствительность некоторых людей (1–2%), приводящая к аллергическим реакциям.

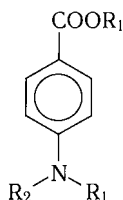
Этих недостатков лишены другие солнцезащитные соединения, например, эфиры коричной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ и салициловой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$, производные бензофенона $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$. Все эти соединения хорошо растворимы в неполярных средах и эффективно защищают кожу от ультрафиолетовой радиации, в том числе и области УФ-А. Другое важное свойство этих соединений — высокий коэффициент оптического поглощения. Соответственно сильное погло-

щение света достигается при небольших концентрациях таких веществ, например, производных коричной кислоты — циннаматов (термин происходит от латинского названия корицы — *cinnamum*). Меньшей поглощающей способностью обладают производные салициловой кислоты — салицилаты; соответственно концентрация этих соединений в защитных кремах должна быть более высокой. Количественно защитное действие данного соединения или композиции выражается так называемым «защитным фактором». Он определяется отношением минимальной дозы радиации, вызывающей покраснение (эритему) защищенной кожи, к дозе излучения, вызвавшей такое же покраснение чистой кожи. Например, если эритема на чистой коже появилась через 10 мин облучения, а защищенной (в тех же точно условиях) — через час, то защитный фактор равен 6. Распространенный прием повышения защитного фактора — одновременное применение в одном креме двух или более различных соединений.

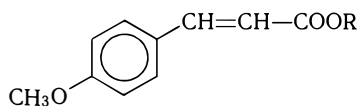
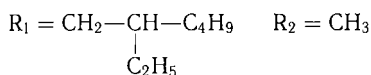
Со временем выявились и отрицательные последствия применения солнцезащитных кремов. Вот что говорит по этому поводу живущая в г. Редмонде (США) кандидат биологических наук, редактор и постоянный автор журнала «Косметика и Медицина» Анна Марголина: «Если ранее люди не могли загорать слишком долго, так как их кожа обгорала, и обычно получали лишь временные, поверхностные повреждения, то с наступлением эпохи солнцезащитных кремов, защищавших кожу от УФ-В-излучения, многие стали пролеживать на пляже часами, подвергаясь продолжительному облучению УФ-А... В частности, УФ-А-излучение, проникающее в глубь кожи, может превратить в свободные радикалы молекулы коллагена — белка, обеспечивающего гладкость и упругость кожи. В результате волокна коллагена связываются друг с другом, образуя скопления дефектного неупругого коллагена, что постепенно приводит к появлению характерных неровностей кожи и морщин. Еще серьезнее последствия свободнорадикального превращения ДНК: две части молекулы ДНК, ставшие радикалами, могут связаться одна с другой, внося тем самым сумбур в генетический код клетки. Из клеток, получивших повреждения ДНК, со временем могут развиваться злокачественные опухоли».

Помимо соединений с солнцезащитным действием, известны и обладающие прямо противоположным эффектом — значительным увеличением чувствительности кожи к ультрафиолетовому и даже видимому свету. Такие соединения (их называют сенсibilizаторами) могут попасть в кожу и при непосредственном контакте, и при приеме внутрь. С явлением фотосенсибилизации следует особенно считаться людям, работающим в окружении массы различных соединений, действие на организм которых не всегда изучено. Известно довольно много sensi-

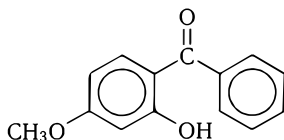
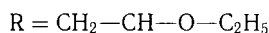
билизаторов загара; среди них различные смолы, желчь, хинин, метиленовый синий, эозин и даже мука, которая вызывает болезнь, именуемую «гречишной». Сенсибилизаторами могут быть и некоторые лекарства, например сульфаниламиды. При лечении такими препаратами следует избегать длительного пребывания на солнце. Специально синтезированы соединения из группы фурокумаринов, обладающие особенно сильным фотосенсибилизирующим действием. Их используют для лечения некоторых кожных болезней.



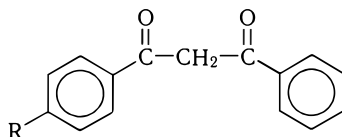
2-этилгексильный эфир
п-диметиламинбензойной кислоты (310 нм)



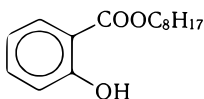
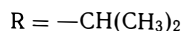
2-этоксипропиловый эфир
п-метоксикоричной кислоты (310 нм)



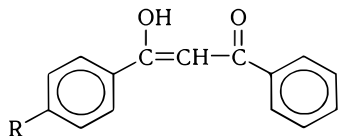
2-гидрокси-4-метоксибензофенон
(290, 325 нм)



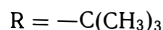
4-изопропилдипенилметан (315 нм)



октиловый эфир
п-салициловой кислоты (310 нм)



4-трет-бутилдипенилметан (358 нм)



Некоторые вещества, входящие в состав солнцезащитных кремов. Все они содержат бензольные кольца, многие — сопряженные системы связей, благодаря которым и поглощают ультрафиолетовое излучение (в скобках — длина волны в максимуме поглощения)

Клетки в процессе эволюции сами выработали защиту от фотоповреждений. Так, с помощью специализированного фермента фотолиазы происходит расщепление пиримидиновых димеров. Этот процесс назы-

вается фотореактивацией. Другой механизм — фотозащита. Этот эффект заключается в снижении чувствительности клеток к УФ-излучению; он связан с присутствием в клетках 5-гидрокситриптамина (серотонина). Молекула серотонина способна встраиваться в ДНК (без образования химических связей) и снижать выход димеров на участке цепи, включающем четыре пары оснований.

ИЗ ИСТОРИИ УДОБРЕНИЙ

В 1798 г. английский экономист Томас Мальтус издал свою знаменитую книгу «Опыт о народонаселении». В ней он указал, что численность населения имеет тенденцию возрастать в геометрической прогрессии, т. е. как 1, 2, 4, 8, 16... В то же время средства к существованию за те же промежутки времени даже в самых благоприятных условиях могут расти только в арифметической прогрессии, т. е. как 1, 2, 3, 4... Например, производство продуктов питания, по этой теории, может расти лишь путем расширения сельскохозяйственных угодий, лучшей обработке пахотной земли и т. д. Из теории Мальтуса следовало, что в будущем человечеству грозит голод. В 1887 г. этот вывод подтвердил английский ученый Томас Гексли, друг Чарльза Дарвина и популяризатор его учения.

Чтобы избежать «голодной смерти» человечества, необходимо было резко увеличить производительность сельского хозяйства, в том числе значительно увеличить урожайность пахотных земель. Способов для этого было известно немного: распахать больше земли под пашню, лучше ее обрабатывать, больше вносить удобрений. Однако свободной земли, особенно в Европе, почти не оставалось, до появления тракторов и другой

техники было далеко. Удобрения применялись в основном органические — навоз, птичий помет, торф, компосты. Но их для увеличения урожайности оказалось недостаточно. Чтобы повысить плодородие почвы, надо было выяснить, что еще необходимо для питания растений.

Вероятно, первый опыт этом направлении провел в начале 30-х годов XVII века один из крупнейших ученых своего времени, голландский врач и алхимик Ян Батист ван Гельмонт. Он решил проверить, откуда растения получают питательные вещества — из воды или из почвы. Ван Гельмонт взял 200 фунтов (около 80 кг) сухой земли, насыпал ее в большой



Портрет Ван Гельмонта на бельгийской марке (1942, 60 + 10 сантимов)

горшок, посадил в землю ветку ивы и принялся усердно поливать ее дождевой водой. Ветка пустила корни и начала расти, превращаясь

постепенно в деревце. Этот интересный опыт продолжался ровно пять лет. Оказалось, что за это время растение прибавило в массе 164 фунта 3 унции (около 66 кг), тогда как земля «похудела» всего на 3 унции, т. е. меньше, чем на 100 г. Следовательно, сделал вывод Ван Гельмонт, растения берут питательные вещества из воды с помощью корней.

Последующие исследования этот вывод как будто опровергли: ведь в воде нет углерода, который составляет основную массу растений! Отсюда следовало, что растения буквально «питаются воздухом», поглощая из него углекислый газ — тот самый, который как раз открыл Ван Гельмонт и даже назвал его «лесным воздухом». Такое название было дано газу вовсе не потому, что его много в лесах, а лишь благодаря тому, что он образуется при горении древесного угля...

Вопрос «воздушного питания» растений развил в конце XVIII века швейцарский ботаник и физиолог Жан Сенебье. Он экспериментально доказал, что в листьях растений происходит разложение углекислого газа, при этом кислород выделяется, а углерод остается в растении в составе органических соединений. Но некоторые ученые резко возражали против этой точки зрения, отстаивая «гумусовую теорию», согласно которой основы питания растений составляют органические вещества почвы. Это как будто подтверждали вековая практика ведения сельского хозяйства: почва, богатая перегноем, хорошо удобренная навозом, давала повышенные урожаи...

Однако для развития растений нужны еще минеральные вещества, которые растения извлекают из земли с помощью корней. В результате почва обедняется — потери необходимо восполнять. Теория гумуса это не учитывала. Впервые на истощение почвы минеральными веществами и на необходимость возвращать их в землю указал немецкий химик Юстус Либих. В 1840 г. он выпустил книгу «Органическая химия в приложении к сельскому хозяйству и физиологии». О ее значении говорит такой факт: эта книга была переведена на русский язык и опубликована в 1864, 1870 и даже в 1936 гг. В ней, Либих написал: «Придет время, когда каждое поле, сообразно с растением, которое на нем будут разводить, будет удобряться свойственным удобрением, приготовленным на химических заводах». Оказалось, что из минеральных веществ растениям прежде всего нужны соединения азота, фосфора и калия:

Им подсыпали горький калий
и множество других солей,
чтоб глаз анютин желто-карий
смотрел круглей и веселей.

Белла Ахмадулина

Либих установил, что после каждой уборки урожая земля лишается части минеральных веществ, и внесение традиционного удобрения — навоза не может восстановить потери.

Не следует думать, что идеи Либиха были всеми приняты с восторгом. «Это самая бесстыдная книга из всех, которые когда-либо попадали мне в руки», — писал о книге Либиха профессор ботаники Тюбингенского университета Гуго Мольте. «Совершенно бессмысленная книга», — вторил ему немецкий писатель Фриц Рейтер, занимавшийся



На марке ГДР (1978, 5 пфеннигов), посвященной 175-летию со дня рождения Либиха, приведены символы трех основных питательных элементов: N, P, K

некоторое время сельским хозяйством. Немецкие газеты начали помещать оскорбительные письма и карикатуры на Либиха и его теорию минерального питания растений. Частично виноват в этом был и сам Либих, который ошибочно полагал, что минеральные удобрения должны содержать только калий и фосфор, тогда как третий необходимый компонент — азот растения сами могут усваивать из воздуха. В результате первые попытки применить лишь калийно-фосфорные удобрения повсеместно дали отрицательный результат. У Либиха хватило мужества открыто признать свою ошибку. Его теория в конце концов победила. Результатом было введение в сельское хозяйство со второй половины XIX века химических удобрений (суперфосфата, сульфата аммония, калийных солей) и строительство заводов по их производству.

Ошибка Либиха, вероятно, объяснялась неправильной интерпретацией опытов известного французского агрохимика Жана Батиста Буссенго. В 1838 г. он посадил взвешенные семена некоторых растений в почву, не содержащую азотных удобрений, а через 3 месяца взвесил ростки. У пшеницы и овса масса практически не изменилась, тогда как у клевера и гороха она значительно увеличилась (у гороха, например, с 47 до 100 мг). Отсюда был сделан неверный вывод о том, что некоторые растения могут усваивать азот прямо из воздуха. О клубеньковых бактериях, живущих на корнях бобовых и улавливающих атмосферный азот, в то время ничего не знали.

Каждый год с урожая из почвы выносятся миллионы тонн и «горького калия», и «множества других солей». И чтобы почва оставалась плодородной, эти потери необходимо возмещать. С фосфорными и калийными удобрениями особых проблем не было: недра земли богаты соединениями калия и фосфора. Так, только в 2008 г. в мире было добыто 167 млн тонн фосфатов; их основные залежи находятся в США,

Китае, Марокко и России. Много калия содержат минералы сильвин (KCl) и сильвинит ($\text{KCl} + \text{NaCl}$). Их используют или непосредственно, или перерабатывают в более полезный для растений сульфат калия K_2SO_4 . Перерабатывая на химических заводах минералы фосфорит и апатит (в их состав входит фосфат кальция), получают фосфорные удобрения — двойной суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и другие. Калийные и фосфорные удобрения еще в XIX веке стали важнейшими продуктами химической промышленности.

Совершенно иначе дело обстояло с азотом. Хотя азот — основная часть воздуха, растения не могут его усваивать непосредственно. Это умеют делать только бактерии, живущие на корнях бобовых растений (к ним относятся клевер, горох, фасоль, люцерна и другие). Бобовым «помогают» молнии: с их помощью атмосферный азот реагирует с кислородом и с дождями попадает в почву. Но все равно этого азота недостаточно: ежегодно на каждый гектар пашни надо вносить от десятков до сотен килограммов азотных удобрений.

Богатейшим источником азота в течение десятков лет была чилийская селитра — природный нитрат натрия. Разработка его месторождений занимала первое место в горнодобывающей промышленности Чили XIX века. В этой стране встречаются огромные пространства, в которых никогда не бывает дождей, например, пустыня Атакама, расположенная в предгорьях Кордильер на высоте около 1000 м над уровнем моря. В результате тысячелетних процессов разложения растительных и животных органических остатков (в основном гуано — птичьего помета) в этой пустыне образовались уникальные залежи селитры. Они расположены в 40–50 км от берега океана и тянутся полосой длиной около 200 км и шириной 3 км при толщине пласта от 30 см до 3 м. В котловинах пласты значительно утолщаются и напоминают высохшие озера. Как показали анализы, чилийская селитра — это далеко не чистый нитрат натрия; он обычно смешан с сульфатом и хлоридом натрия, глиной и песком; иногда в селитре находят неразложившиеся остатки гуано. Интересной особенностью чилийской селитры является присутствие в ней иодата натрия NaIO_3 .

Залежи чилийской селитры начали разрабатывать еще в начале XIX в. Обычно порода была мягкая и легко извлекалась из земли. Но иногда



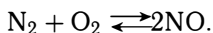
Добыча фосфатов в XIX веке на марке Острова Рождества (1988, 55 австралийских цента), посвященной столетию вхождения острова в состав Британской империи

залежи селитры были такими плотными, что для их извлечения требовались взрывные работы. После растворения породы в горячей воде раствор фильтровали и охлаждали. При этом в осадок выпадал чистый нитрат натрия, который шел на продажу в виде удобрения. Из оставшегося после кристаллизации раствора (его называют маточным) добывали иод. В XIX веке Чили стало главным поставщиком этого редкого элемента.

Как только выявилось уникальное значение чилийской селитры для мирового сельского хозяйства, стали подсчитывать, на сколько же хватит человечеству этого уникального дара природы. Первые подсчеты были довольно оптимистическими — в 1885 г. запас селитры определялся в 90 млн тонн. Получалось, что можно не беспокоиться об «азотном голодании» растений еще много лет. Но эти расчеты не учитывали быстрый рост населения и темпов сельскохозяйственного производства во всем мире.

Во времена Мальтуса экспорт чилийской селитры составлял всего 1000 тонн в год; в 1887 г. он достиг 500 тыс. тонн в год, а в начале XX века исчислялся уже миллионами тонн! Запасы чилийской селитры быстро истощались, тогда как потребность в нитратах росла исключительно быстро. Положение усугублялось тем, что селитра была необходима и для производства пороха: военные сорта пороха конца XIX века содержали 74–75% калиевой селитры. Получали калиевую селитру из чилийской по реакции $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{KNO}_3$, основываясь на резко различии растворимости продуктов реакции — хлорида натрия и нитрата калия с изменением температуры. Так, растворимость NaCl (в граммах на 100 г воды) изменяется лишь с 39,8 г при 100°C до 35,7 г при 0°C, тогда как растворимость KNO_3 при тех же температурах составляет 246 и 13,3 г! Поэтому если смешать горячие концентрированные растворы NaNO_3 и KCl , а затем охладить смесь, то значительная часть KNO_3 выпадет в осадок, а почти весь NaCl останется в растворе.

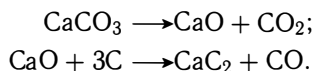
К концу XIX века, казалось, началось сбываться мрачное пророчество Мальтуса. Стало ясно, что чилийская селитра уже в обозримом будущем не сможет удовлетворять потребность в нитратах. В принципе, химики знали способы связывания атмосферного азота. Так, при очень высокой температуре электрической дуги идет обратимая реакция:



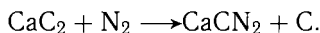
При температуре 3000–4000°C в равновесной смеси содержится значительное количество NO. Однако при более низких температурах NO распадается на элементы. Быстрый вывод продуктов из зоны реакции (так называемая закалка равновесия) помогает сохранить образовавшийся оксид. Для этого воздух продувают между электродами сквозь горя-

щую дугу. Образовавшийся оксид азота можно затем окислить до диоксида: $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$. Диоксид азота реагирует с водой, давая в присутствии кислорода азотную кислоту: $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow 4\text{HNO}_3$. Далее из азотной кислоты легко приготовить ее соли — нитраты. В 1903 г. в Норвегии был построен завод, на котором был осуществлен дуговой метод получения азотной кислоты. Однако такой способ имел лишь ограниченное применение, потому что был рентабелен только при наличии дешевой гидроэлектроэнергии.

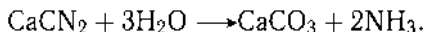
В 1901 г. был разработан так называемый цианамидный способ связывания атмосферного азота. Он основан на том, что при накаливании в электрической печи смеси извести и угля образуется карбид кальция:



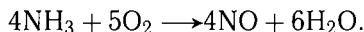
Карбид кальция, реагируя с азотом воздуха при температуре 1000–1100 °С, превращается в цианамид кальция:



В свою очередь, цианамид под действием перегретого водяного пара разлагается с выделением аммиака:



Далее аммиак можно было каталитически окислить до оксида азота:



Однако и этот способ требовал очень больших энергетических затрат и не мог обеспечить промышленность необходимым количеством «связанного азота».

Ситуация казалась безвыходной, пока положение не спас немецкий химик Фриц Габер. Его детские и юношеские годы были ничем не примечательны. Родился в семье богатого еврейского торговца, получил химическое образование в университетах Берлина, Бреслау и Гейдельберга. Потом работал химиком на различных предприятиях. В 1896 г. стал приват-доцентом Высшей технической школы в Карлсруэ, а в 1906 г. стал там профессором физической химии, а в 1911 г. был приглашен в Берлин на престижную должность директора Института физической химии и электрохимии. Годы с 1895 по 1911-й Габер считал наиболее плодотворными в своей научной деятельности: за это время он разработал основы промышленного получения аммиака из атмосферного азота и водорода. До него это никому не удавалось. Но для этого Габеру и его сотрудникам пришлось преодолеть массу трудностей. Достаточно

сказать, что к 1912 г. было проведено 6500 опытов с 2500 различных катализаторов, а к началу 1919 г. число опытов достигло 10000, а число испытанных катализаторов — 4000!



Портрет Габера помещен на почтовых марках Швеции, Германии, Сьерра-Леоне, Уганды и ряда других стран, что отражает важность его исследований для всего мира

В 1913 г. заработала первая промышленная установка синтеза аммиака, созданная химиком Фрицем Габером и инженером Карлом Бошем. Они оказали неоценимую услугу своей стране, поскольку хорошо развитая химическая промышленность Германии могла далее из соединения азота и водорода — аммиака получать азотную кислоту, а из нее — множество других соединений, начиная от лекарств и кончая взрывчатыми веществами.



Портрет Карла Боша на марке государства Содружество Доминики (1995, 2 восточно-карибских доллара)

Историки науки считают, что исследования Габера существенно повлияли на мировую историю. И это действительно так: с началом мировой войны в 1914 г. британский флот блокировал Германию, в результате чего она лишилась чилийской селитры. А без селитры нет не только удобрений, но и взрывчатых веществ. Французский химик Шарль Мурэ писал по этому поводу: «Если бы блокированная Германия, лишенная чилийской селитры, не могла в изобилии вырабатывать из воздуха азотную кислоту, необходимую при производстве порохов и взрывчатых веществ, война со всеми ее ужасами, вместо того, чтобы продолжаться более четырех лет, длилась бы не более 8–10 месяцев».

К 1918 г. Германия производила по методу Габера–Боша уже более двух миллионов тонн связанного азота. В этом же году Габеру была присуждена Нобелевская премия по химии. А Карл Бош был удостоен ее в 1931 г.

Однако Габер «прославился» также своей ультрапатриотической прогерманской позицией и разработкой в ходе мировой войны химического оружия. В результате его жена, не вынеся позора, покончила с собой, а союзники причислили Габера к военным преступникам. Однако никакие заслуги Габера перед Германией не смогли защитить его после прихода к власти нацистов. Он был вынужден эмигрировать и спустя несколько месяцев умер в изгнании.

В настоящее время по методу Габера, который усовершенствовал его соотечественник химик-технолог Карл Бош, во всем мире ежегодно производится более 100 млн тонн аммиака. Аммиак каталитическим окислением переводят в оксиды азота, а из них получают азотную кислоту, которая идет в числе прочего на производство азотных удобрений. Кроме простых нитратов, в настоящее время в больших количествах производят также сложные (комплексные) удобрения, например, аммофос и нитрофоску. Они содержат одновременно несколько нужных растениям элементов.

Исследования показали, что растениям для нормального роста, помимо азота, фосфора и калия, нужны в небольших количествах и другие элементы — бор, магний, сера, железо, марганец, медь, цинк, молибден. Вещества, содержащие эти элементы, называются микроудобрениями. Их часто добавляют к традиционным азотным, фосфорным и калийным удобрениям.

При внесении в почву удобрений необходимо учитывать запасы в почве питательных веществ. Излишек удобрения может не только оказаться бесполезным, но и навредить и растениям, и человеку. Например, неумеренное внесение в почву селитры может привести к накоплению в овощах и фруктах вредных для человека нитратов. Фосфорные удобрения, внесенные на поля неправильно или с избытком, смываются дождями в близлежащие водоемы. От этого в них бурно развиваются водоросли и вода начинает «цвести». Так что все хорошо в меру.



Современный азотно-туковый завод, производящий удобрения, на марке СССР (1962, 4 коп.)

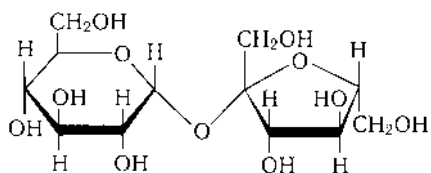
«СЛАДКАЯ» ХИМИЯ

Стандарт сладости — сахароза

Когда говорят «сладкий», сразу вспоминается сахар. Однако сладки на вкус очень многие вещества. Среди них есть даже неорганические соединения. Например, бериллий раньше назывался глици-

нием (тот же корень, что и у глицерина), потому что его соли сладкие. Ацетат свинца по той же причине называют иногда «свинцовым сахаром». Эти соединения очень ядовиты, а вкус их известен потому, что когда-то химики, описывая свойства вновь открытых веществ, указывали также их вкус! Сладки и некоторые соли серебра. Но их сладость не имеет никакого практического значения. Поэтому вернемся к сахару. За стандарт сладости принимают сахарозу — тот самый сахар, который получают из свеклы или тростника; ее сладость принимают за единицу. В этих «сахарозных единицах» и измеряют сладость других веществ. 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%). Интересно, что такие сладены, как пчелы, в несколько раз менее чувствительны к сахару, чем человек: они не считают сладким даже раствор, содержащий в литре 20 г сахара. 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 занимает среди других сахаров настолько выдающееся место, что о ней следует рассказать более подробно. Сахар, с которым мы пьем чай, с химической точки зрения представляет собой дисахарид; его химическое название — α -D-глюкопиранозил- β -D-фруктофуранозид. Название отражает содержание в сахарозе остатков двух моносахаридов — глюкозы и фруктозы, на которые сахароза частично и распадается при варке варенья, а также в желудке. Сахароза широко распростра-



Формула сахарозы

нена в растительном мире. В небольших количествах она всегда содержится в листьях и семенах растений; в большем количестве — в плодах, особенно сладких, таких как абрикос, персик, груша. В абрикосах, например, сахарозы может быть до 10% (наряду с 3%

глюкозы и таким же количеством фруктозы). Еще больше сахарозы в бананах — до 13,7%; много в них также глюкозы (4,7%) и фруктозы (8,6%). В березовом соке сахарозы от 0,5 до 1,2%. Но, конечно, добывать сахар не из этих растений.

В канадском сахарном клене содержание сахара относительно невелико — до 5%. Тем не менее каждое большое дерево за период сбора может дать от 50 до 100 л сока, что составляет 2,5–5 кг сахара. Поэтому в Канаде видное место занимает производство кленового сахара и сиропа — его добавляют, например, в мороженое и кондитерские изделия. Известна и сахарная пальма, которая встречается в тропической

Азии. Это сравнительно невысокое (6–15 м) дерево, но его сок содержит до 14% сахара. Один гектар плантации этих деревьев может дать в год 20 тонн сахара. Но особенно много сахарозы содержится в корнеплодах сахарной свеклы — в среднем 16–20%, но бывает и до 27%. Много сахара также в стеблях сахарного тростника — содержание сахарозы в его соке колеблется от 14 до 26%. Закон постоянства состава гласит, что состав химического соединения не зависит от того, каким путем оно было получено, поэтому названия «свекловичный сахар» и «тростниковый сахар» — синонимы, с химической точки зрения это одно и то же соединение.

Сладкий сок сахарного тростника был известен аборигенам Америки за много столетий до новой эры. В Индии уже 5000 лет назад сладкий сок и порошок из сахарного тростника считались лекарственным средством. Из сгущенного сока при медленной кристаллизации получались куски сахара. А сахарный песок там называли сáркарой. Этот корень проник во многие языки мира (достаточно вспомнить украинское слово цукор, английское sugag, французское sucre, немецкое Zucker, испанское azúcar, итальянского zucchero...).

Из Индии тростниковый сахар попал в средневековый Египет, а из него в XIV веке — в Венецию. После открытия Америки в Европу из стран Карибского бассейна начали завозить сахарный тростник. И уже в начале XVII века в Германии из него выделявали сахар. Но стоил он очень дорого. Первый в России сахарный завод, построенный в Санкт-Петербурге в 1719 г., перерабатывал привозной тростниковый сахар-сырец. 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%-я 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.

Тысячелетиями сахарный тростник был единственным поставщиком сахарозы. Правда, для подслащивания пищевых продуктов во многих странах использовали мед. Мед на 38% состоит из фруктозы, на 31% — из глюкозы и только на 1% — из сахарозы. В меде содержится также еще около 9% других сладких веществ, среди которых — мальтоза (солодовый сахар), молекула которой состоит из двух остатков глюкозы.



Заготовка сахарного тростника на марке Британской Гвианы (1938, 24 цента)

Но мед, конечно, мог обеспечить сладостью лишь ограниченное число европейцев. Да и кристаллический сахар из него не получить. Только в 1747 г. немецкий химик Андреас Сигизмунд Маргграф указал на возможность извлекать сахарозу из свеклы. В результате целенаправленных опытов удалось вывести свеклу с повышенным содержанием сахара в соке — сахарную свеклу. Ученик Маргграфа Фриц Карл Ахард уже после кончины в 1782 г. своего учителя разработал практически приемлемый способ получения сахара из свеклы.



На марке ФРГ (1992, 100 пфеннигов), посвященной 125-летию Института сахара в Берлине, изображены сахарная свекла и силуэты А. С. Маргграфа (слева), Ф. К. Ахарда (в центре) и одного из основателей Института сахара немецкого химика Карла Бернхарда Вильгельма Шейблера (на марке в его фамилии — опечатка: Schebler вместо Scheibler)

В России первый завод для добытия свекловичного сока был построен в 1802 г. в Тульской губернии; правда, почти весь сок шел на производство спирта. А через 100 лет в стране работали уже сотни сахарных заводов, производящих около 3 млн тонн сахара в год. Сахарный тростник, в отличие от сахарной свеклы, в наших краях не произрастает. Поэтому не удивительно, что мы привыкли именно к свекловичному сахару, а название «тростниковый» вызывает у многих подозрение: а настоящий ли это сахар? Любопытно, что в Америке все было наоборот: в конце XIX века, когда свекло-сахарная промышленность в США была относительно молодой, многие американцы считали, что свой родной тростниковый сахар — это и есть настоящий сахар, а свекловичный — суррогат. С точки зрения наших работников сахарной промышленности существование двух источников сахарозы очень удобно: привозной тростниковый сахар-сырец позволяет загрузить заводы в межсезонье, когда нет сахарной свеклы. Так что мы едим сахар, выделенный как из свеклы, так и из тростника.

Сахароза и фотосинтез

Казалось бы, все химические реакции доказывают, что свекловичный и тростниковый сахар — одно и то же. И все же утверждение о том, что отличить их друг от друга невозможно, было бы ошибочным. Однако сделать это непросто. Тут химическими реакциями не обойтись, понадобится чувствительный масс-спектрометр, позволяющий определять соотношение изотопов углерода в образце. Как известно, природный углерод состоит из двух стабильных изотопов — ^{12}C и ^{13}C , содержание которых соответственно равно 98,892% и 1,108%.

Это значит, что в любом образце содержание более редкого изотопа ^{13}C будет равно 1,108%. А теперь посмотрим на Периодическую таблицу элементов. Указанная в таблице атомная масса углерода приведена с точностью до пяти значащих цифр — 12,011, а, например, атомная масса фтора дается с несравнимо большей точностью — с восемью значащими цифрами (18,998403). Почему такая несправедливость? Неужели фтор значительно важнее для химиков и ему уделили больше внимания? Конечно, нет. Просто в разных образцах соотношение различных изотопов углерода непостоянно, и это не позволяет определить атомную массу этого элемента с большей точностью.

Из-за чего может произойти такое непостоянство? Некоторые природные физико-химические процессы могут приводить к изменению изотопного состава, хотя и очень слабому. Например, при просачивании гидрокарбонатных вод, содержащих ионы HCO_3^- , сквозь различные породы те ионы, которые содержат более легкий изотоп ^{12}C , будут просачиваться чуть быстрее. Одновременно в природе существуют также процессы, приводящие к «перемешиванию» углерода и выравниванию отклонений в соотношении его изотопов. Тем не менее очень слабые отклонения иногда наблюдаются, если измерения проводить с большей точностью, чем до третьего знака после запятой. Например, частичное обогащение одним из изотопов наблюдается в некоторых биохимических процессах. Уже давно было известно, что многие организмы обладают способностью разделять изотопы некоторых легких элементов (у них относительное различие в массах более существенно; у водорода, например, оно достигает 100%). У углерода различие в массах изотопов ^{12}C и ^{13}C также заметное — около 8%, и это различие сказывается на скоростях некоторых химических реакций, идущих с участием углеродсодержащих молекул. Например, при фотосинтезе растения отдают предпочтение более легкому изотопу, поэтому во всех живых организмах и продуктах их разложения (угле, нефти) содержание ^{13}C немного понижено, тогда как в углекислом газе и карбонатах морского происхождения (известняк из раковин) — повышено.

Соотношение двух изотопов углерода в образце принято выражать в виде показателя $\delta^{13}\text{C}$, который равен соотношению изотопов в данном образце, деленному на соотношение этих изотопов в стандарте: $\delta^{13}\text{C} = [({}^{13}\text{C} : {}^{12}\text{C})_{\text{образец}} / ({}^{13}\text{C} : {}^{12}\text{C})_{\text{стандарт}} - 1] \cdot 1000$. За стандарт принято отношение ($^{13}\text{C} : ^{12}\text{C}$) в карбонате кальция, содержащемся в белемнитах — окаменевших раковинах вымерших головоногих моллюсков из Южной Каролины. При повышенном содержании тяжелого изотопа ^{13}C по сравнению со стандартом значения $\delta^{13}\text{C}$ будут положительными, а при пониженном — отрицательными. Определение $\delta^{13}\text{C}$ позволяет делать выводы о путях миграции и происхождении углеродистых соединений.

Так, для алмазов $\delta^{13}\text{C}$ равно -7 , для растений — от -10 до -28 , для железных метеоритов оно равно -20 , для углей и сланцев изменяется от -22 до -30 , для нефти изменяется от -24 до -35 , а для природного газа метана может достигать -75 , что объясняют его бактериальным происхождением.

Какое все это имеет отношение к свекловичному и тростниковому сахару? Самое непосредственное. И тростник, и свекла используют для синтеза своей сахарозы углекислый газ из воздуха. Этот процесс, который осуществляется во всех растениях и называется фотосинтезом, может идти двумя путями. Первый из них связан с участием в реакции промежуточного соединения с тремя атомами углерода — фосфата глицериновой кислоты (глицерофосфата). Последующие превращения этого соединения (все они идут с участием биологических катализаторов — ферментов) дают путем удвоения молекул глицерофосфата молекулу фруктозы с шестью атомами углерода. Часть фруктозы изомеризуется в глюкозу, ну а объединить молекулы глюкозы и фруктозы в молекулу сахарозы для ферментной системы уже сущий пустяк. Этот путь синтеза, изложенный во всех учебниках органической химии и биохимии, иногда называют C_3 -путем, по числу атомов углерода в ключевом промежуточном соединении — глицерофосфате.

Сравнительно недавно, в 1966 г., австралийские ученые обнаружили, что существует еще один механизм фотосинтеза, в котором ключевое промежуточное соединение (щавелевоуксусная кислота) имеет четыре атома углерода. Оказалось, что растения довольно резко делятся на два класса, предпочитая тот или иной путь фотосинтеза. Соответственно эти классы обозначаются как C_3 и C_4 . Было обнаружено, что C_3 -механизм предпочитает углерод-12 в несколько большей степени, чем механизм C_4 . Значит, в C_3 и C_4 -растениях два изотопа углерода будут разделяться с разной эффективностью. Действительно, для C_3 -растений среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ равно $-26,5$, а для C_4 -растений оно снижается до $-12,5$. Так вот, сахарная свекла принадлежит к C_3 -растениям, а сахарный тростник, кукуруза и некоторые другие растения — к C_4 -типу. Этот путь фотосинтеза позволяет сахарному тростнику очень эффективно вылавливать из воздуха даже очень малые количества CO_2 , т. е. фотосинтез у него идет очень продуктивно. Дело в том, что C_4 -растения могут усваивать углекислый газ даже ночью, в отсутствие солнечного света. При этом они преобразуют его в органические кислоты. С рассветом эти кислоты сразу же используются для последующих синтезов — уже под действием света. Именно поэтому и кукуруза, и сахарный тростник растут очень быстро.

Итак, если взять образец сахара, сжечь его и исследовать образовавшийся углекислый газ в масс-спектрометре на соотношение изотопов

углерода, то можно будет сразу сказать, из какого растения этот сахар был получен. Более того, масс-спектрометрический анализ в некоторых случаях может помочь отличить настоящий мед от фальсифицированного. Растения, с которых пчелы собирают нектар, относятся к C_3 -растениям, тогда как сладкий кукурузный сироп с высоким содержанием фруктозы (его иногда добавляют к меду) получают из C_4 -растения. Аналогично с помощью того же анализа можно отличить натуральный апельсиновый сок (он характеризуется большим отрицательным значением $\delta^{13}C$) от «синтетики», изготовленной из апельсиновой мякоти, кукурузного сиропа и синтетических агентов, придающих продукту нужный вкус и запах. Таким же образом археологи и этнографы, анализируя белковые остатки древнего человека, могут выяснить некоторые особенности его питания. Этими примерами не исчерпываются возможности, связанные с определением $\delta^{13}C$ в различных растительных и животных продуктах.

Как получить фруктозу?

В 1972 г. в Лондоне вышла книга английского диетолога Дж. Юдкина с интригующим названием «Чистый, белый и смертельный: проблема сахара». Речь в ней шла о том, что все увеличивающееся потребление сахара в развитых странах, порой превышающее 100 г в день на человека, влияет на здоровье в большей степени, чем природно-климатические условия. Неумеренное потребление сахара вызывает атеросклероз, сердечно-сосудистые заболевания, диабет, кариес и другие расстройства. Один из способов борьбы с этими бедами заключается в замене сахара на фруктозу.

Фруктоза (иначе фруктовый сахар) принадлежит к обширному классу углеводов. Ее ближайшие родственники глюкоза (виноградный сахар) и лактоза (молочный сахар). В процессе пищеварения и при варке варенья сахароза расщепляется на глюкозу и фруктозу. В природе фруктоза содержится во многих фруктах и ягодах. Например, в арбузах ее 3%, в бананах и яблоках — около 6%, в винограде — 6,5%. Особенно много фруктозы в меде. Фруктоза известна не так широко, как глюкоза, несмотря на ее уникальные полезные свойства.

Фруктоза нетоксична, полностью усваивается организмом и полноценно заменяет сахар. При равной калорийности фруктоза значительно слаще сахара: в слабощелочном холодном растворе ее сладость вдвое выше, чем у сахара (в теплом растворе — в 1,2 раза). Поэтому фруктозы для подслащивания пищи требуется намного меньше, чем сахара. Все это делает фруктозу незаменимой и для диетического питания. А главное — в отличие от сахарозы и глюкозы, фруктоза практически не влияет на содержание сахара в крови: после нее не наблюдается быстрого

подъема, а затем спада концентрации сахара, как после глюкозы или сахарозы. В печени фруктоза превращается в гликоген, который обеспечивает организм энергией. Очень важно, что для усвоения фруктозы не требуется инсулин. Поэтому фруктоза разрешена для употребления больным сахарным диабетом. Еще одно преимущество фруктозы: использование ее вместо сахара значительно сокращает заболеваемость зубов кариесом, особенно в детском возрасте. Таким образом, фруктоза — незаменимый продукт для сбалансированного и диетического питания. Ее добавляют в варенье, мармелад, соки (в том числе и сухие концентраты), шоколад, мороженое, различные напитки, мясные и рыбные консервы, сыр, детское питание, выпечку...



В этих плодах много фруктозы

Есть у фруктозы и другие полезные качества. Она помогает организму адаптироваться при длительном напряжении. Поэтому фруктоза — лучший источник энергии для спортсменов и тех, кому приходится выполнять тяжелую физическую работу. В последнее время фруктозу добавляют в препараты для спортсменов, которые компенсируют у них потерю воды и соли при продолжительных нагрузках. Есть у фруктозы еще одно необычное свойство — она ускоряет метаболизм этилового спирта и потому используется для лечения при отравлениях алкоголем.

Но и это не все. Фруктоза — единственный заменитель сахара, который обладает консервирующим действием. Поэтому только фруктоза используется для приготовления диабетических джемов и варений. В домашнем консервировании ягод тоже нет лучшего консерванта, чем фруктоза; она заодно усиливает натуральный аромат ягод и плодов. Фруктоза прекрасно растворяется в воде — даже лучше, чем сахароза, а ее растворы менее вязкие, чем у глюкозы и сахарозы.

Несмотря на то, что фруктоза известна более 100 лет, ее широкому использованию препятствовала трудность выделения из природных источников. В конце 60-х годов химики финского акционерного общества «Суомен Сокери» разработали метод промышленного производства

фруктозы из обычного сахара. С тех пор Финляндия стала крупнейшим поставщиком фруктозы. В 1980 г. в штате Иллинойс (США) вошел в строй спроектированный фирмой «Суоми Сокерн» завод с годовой мощностью 10 тыс. тонн фруктозы в год. В 1975 г. после клинических испытаний Министерство здравоохранения СССР выдало финской фирме регистрационное удостоверение, и в наших магазинах появилась финская фруктоза. Правда, она была (и остается) значительно дороже сахара.

Как можно получить фруктозу? Для этого есть два пути. Первый — расщепить обычный сахар (сахарозу) на глюкозу и фруктозу. Сделать это довольно легко: достаточно нагреть сахарный сироп в присутствии катализатора. Таким катализатором может быть любая кислота, в том числе и органическая, содержащаяся в ягодах и фруктах, — лимонная, винная, яблочная. Поэтому при варке варенья сахароза всегда частично или полностью превращается в смесь глюкозы и фруктозы. Однако разделить такой глюкозно-фруктозный сироп на компоненты непросто.

Второй путь — получить фруктозу путем расщепления на фрагменты ее природных полимеров. Такие полимеры относятся к классу полисахаридов и называются фруктанами. Они найдены в растениях, зеленых водорослях и бактериях. Один из фруктанов — инулин в большом количестве содержится в клубнях земляной груши — топинамбура. Это многолетнее травянистое растение, похожее на обычный подсолнечник, но с более мелкими цветками. На корнях топинамбура в большом количестве вырастают светлые клубни размером с мелкий картофель. Из этих клубней и можно получить инулин, а из него — фруктозу. В природе расщепление инулина на отдельные молекулы фруктозы происходит под действием белкового катализатора — фермента инулиназы. Инулиназу синтезируют многие микроорганизмы, в том числе и некоторые бактерии. Однако выделить инулиназу и очистить ее — трудная задача.

Эту задачу решили на кафедре микробиологии и биохимии Воронежской государственной технологической академии. Они выбрали условия выращивания на простой и дешевой питательной среде одного из штаммов бактерий, в котором активность инулиназы была самой высокой. После размножения бактерий раствор сильно охлаждают, отделяют лед, а в оставшийся концентрат добавляют спирт. При этом выпадает осадок, из которого и выделяют инулиназу. Если ее добавить к инулину, то 99,6% полимера расщепится с образованием практически чистой фруктозы.

Инулиназа, как и любой фермент, не слишком стабильна и со временем теряет активность. Кроме того, после того, как фермент выполнил свою работу и расщепил инулин на молекулы фруктозы, выделить фермент из смеси для повторного использования практически невозможно. Это — общая проблема для практически используемых ферментатив-

ных реакций. Ученые давно нашли способ преодолеть обе указанные трудности: увеличить стабильность фермента и не терять его в ходе реакции. Этот способ называется иммобилизацией. Идея его проста: белок тем или иным методом «пришивают» к инертному носителю, которым может служить, например, какой-либо полимер и даже стеклянные шарики. Раствор субстрата смешивают с носителем, который после окончания реакции легко отделяется вместе с прикрепленным к нему ферментом.

Технология получения фруктозы с помощью иммобилизованной инулиназы была разработана в другом воронежском вузе — Воронежском государственном университете. В качестве носителя фермента использовали ионообменную смолу, подобную тем, которые применяются в пищевой промышленности для концентрирования и очистки пищевых продуктов. После иммобилизации фермент смог работать даже при температуре 100 °С, тогда как в свободном состоянии инулиназа теряет каталитическую активность уже при 76 °С. Химики хорошо знают, что даже небольшое повышение температуры часто позволяет значительно ускорить процесс. Исследователи показали возможность непрерывного технологического режима, при котором исходные вещества поступают в верхнюю часть колонки с иммобилизованным ферментом, а снизу вытекает нужный продукт. Разработанный реактор колоночного типа может быть рекомендован для производства фруктозы в промышленном масштабе.

Другие сладости

Кроме фруктозы, широко распространены синтетические или полусинтетические заменители сахара. Они намного слаще его, поэтому их добавляют в пищу в очень малых количествах. Но как же определяют, во сколько раз то или иное вещество слаще сахара? Прежде всего необходимо выяснить, как измеряют сладость того или иного вещества. Эту величину невозможно измерить, как другие физико-химические величины, с помощью приборов. Определяют ее как минимальную концентрацию вещества в водном растворе, которую может почувствовать человек. 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 усредненные данные, полученные членами специальной комиссии экспертов.

Колебания вкусовой чувствительности у разных людей могут достигать прямо-таки грандиозных размеров. Известен, например, случай,

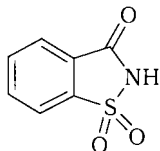
когда один пробующий уловил горечь фенилтиомочевины при ее концентрации в растворе всего лишь $6,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л, в то время как другие не обнаружили то же вещество, когда его было в 250 тыс. раз больше — $1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л! Любопытно, что вкусовая чувствительность людей к фенилтиомочевине обусловлена наследственностью. В среднем из ста испытуемых 20 вообще не чувствуют вкус этого соединения, остальным же его раствор при умеренных концентрациях кажется нестерпимо горьким.

Бывают еще более удивительные вещества, имеющие несколько «разных вкусов». Например, натриевая соль бензойной кислоты 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 (он достаточно безвреден; раньше бензойную кислоту применяли для консервирования, да и брусника обязана ей же тем, что может долго храниться). Так вот, после дегустации, как правило, разгоралась перебранка: каждый в компании не мог понять, почему окружающие не хотят говорить правду. Вот и толкуйте, что о вкусах, мол, не спорят. .

«Вкусовые исследования» показали, что самый сладкий из моносахаридов — фруктовый сахар (фруктоза). А вот глюкоза, вопреки распространенному мнению, в 1,3 раза менее сладкая, чем обычный сахар. Намного слаще сахарозы некоторые ее производные; например, 1',4,6'-трихлор-1',4,6'-тридезоксисахароза, в которой три гидроксильные группы заменены атомами хлора, слаще сахарозы в 2000 раз. Но для пищевых целей это вещество не годится.

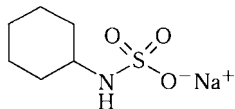
Из дисахаридов, кроме сахарозы, широко распространена лактоза (молочный сахар); ее название произошло от латинского *lactis* — молоко. Лактоза содержится в молоке в количестве 4–5%; лактоза втрое менее сладкая по сравнению с сахарозой. В диетическом питании широкое распространение получили сорбит (это слово происходит от латинского названия рябины: *Sorbus aucuparia*) и ксилит (от *греч.* *xulon* — дерево). Восстановление глюкозы в сорбит осуществляется в промышленных масштабах как одна из стадий при синтезе витамина С. Сладость сорбита в «сахарозных единицах» равна 0,5, тогда как у ксилита она вчетверо выше. У них 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 (название глицерина произошло от греческого слова, означающего «сладкий»). Поэтому сорбит и ксилит не требуют для усвоения инсулина и могут употребляться больными диабетом.

Самый старый и наиболее известный пищевой заменитель сахара — это сахарин, который по последним данным в 160 раз слаще сахарозы. Формула сахарина довольно проста — это циклический имид 2-сульфобензойной кислоты:



Чтобы почувствовать вкус раствора сахарина, достаточно всыпать в железнодорожную цистерну воды всего стакан этого вещества. Впервые его синтезировали в 1878 г. американцы А. Ремсен и К. Фальберг. А случилось это так. В лаборатории профессора Ремсена работал молодой эмигрант из России Константин Фальберг. Он занимался синтезом некоторых производных толуолсульфамида. Как-то он сел обедать, не вымыв как следует руки, и почувствовал во время еды сладкий вкус во рту. Придя в лабораторию, он начал проверять на вкус все реагенты подряд, с которыми работал. Один из промежуточных продуктов синтеза оказался очень сладким. Вещество назвали сахарином. Сахарин не усваивается организмом и в небольших дозах безвреден, однако по вкусу он заметно отличается от сахара, так как слегка горчит. Если же фруктозу смешать с сахарином, то он потеряет свой горьковатый привкус. Такая смесь позволяет снизить калорийность любых сладостей на 80%!

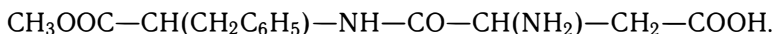
А в 1884 г. другой американский химик, Дж.Берлинерблау (интересно, что в переводе с немецкого эта фамилия означает «берлинская лазурь»), и тоже случайно получил еще одно сладкое вещество — 4-этоксифенилмочевину $C_2H_5O-C_6H_4-NHCONH_2$. Вещество назвали дульцином, что означает «сладкий»; оно было в 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.



Цикламат натрия

Сравнительно недавно в качестве малокалорийных сладких агентов применялись родственные сахарину циклогексилсульфаматы (сокращенно — цикламаты) натрия или кальция, которые представляют собой соли циклогексилсульфаминовой кислоты. 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- α -аспартил-L-фенилаланина очень сладкий вкус. Это вещество — дипептид, строение которого не очень сложно:



Вещество получило известность под торговым названием «аспартам». Аспартам не только слаще сахара (в 100–150 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.

Сладости в природе

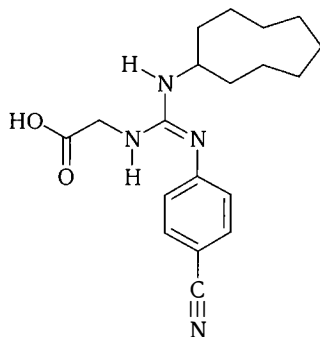
В поисках новых подслащивающих средств, которые могли бы заменить сахарозу, ученые все чаще обращают взор в сторону веществ природного происхождения. Так, даже из канифоли, полученной из смолы обычной сосны, была выделена кислота, натриевая соль которой оказалась в 2000 раз слаще сахара. Однако у нее есть неприятный горьковатый привкус. Но, конечно, больше всего сверхсладких веществ было найдено в плодах ягод и фруктов, сотни которых были специально изучены с этой точки зрения. Многие из них были известны еще с XIX века, но лишь недавно удалось определить структуру химических соединений, ответственных за сладкий вкус. Среди них были обнаружены исключительно сладкие соединения. Так, из ягод *Dioscoreophyllum cumminsii* (из-за отсутствия русского названия приходится давать латинское), найденных в джунглях Нигерии в 1895 г., выделен белок монелин, который слаще сахара в 1500–2000 раз. Из 1 кг мякоти этих плодов можно получить до 5 г чистого белка. Еще сильнее — в 4000 раз — превзошел сахарозу белок тауматин, выделенный из ярко-красных мясистых плодов треугольной формы другого, тоже африканского растения *Thaumatococcus daniellii* (название дано в честь ученого У. Ф. Даниеля, описавшего его в 1839 г.). Особенно интересным было то, что интенсивность сладкого вкуса тауматина еще больше увеличивается при взаимодействии этого белка с ионами алюминия. Образующийся комплекс, получивший торговое название талин, слаще сахарозы в 35000 раз; если же сравнивать не массы талина и сахарозы, а число их молекул, то талин окажется слаще уже в 200 тыс. раз! Увеличивает сладость тауматина — почти в 20 раз и добавка аскорбиновой кислоты; соответствующий патент был взят японскими химиками в 1983 г. Еще один очень сладкий белок — миракулин был выделен в XIX веке из красных плодов кустарника *Synsepalum dulcificum daniellii*, которые называли «чудодейственными»: у пожевавшего эти плоды человека

изменяются вкусовые ощущения. Так, у уксуса появляется приятный винный вкус, лимонный сок превращается в сладкий напиток, причем эффект продолжается длительное время. Пока трудно сказать, будут ли когда-нибудь выращивать на плантациях все эти экзотические плоды, но если такое случится, у сахарной промышленности будет куда меньше, чем теперь, проблем с транспортировкой продукции. Ведь маленький кусочек тауматина сможет заменить целый мешок сахарного песка!

Ну, а какое вещество все же самое-самое сладкое? Долгое время, пока не были изучены сверхсладкие белки из африканских растений, первенство принадлежало довольно простому производному бензола, синтезированному в 40-х годах XX века группой голландских химиков. Они исследовали алкоксильные производные мета-нитроанилина и нашли, что все эти вещества на редкость сладкие. В отличие от сахара, алкоксиаминонитробензолы имеют чисто сладкий вкус, не горчат и не оставляют во рту неприятный привкус (специалисты называют его послевкусием). Однако для пищевых целей эти вещества, увы, не годятся. Дело в том, что у них было обнаружено еще одно ярко выраженное физиологическое действие — местная анестезирующая способность. Рекордный по сладости 2-амино-4-нитро-1-пропоксibenзол, который слаще сахарозы в 4000 раз, выделяется и по этой части, превосходя кокаин в 30 раз. И еще одна любопытная подробность: достаточно ввести в молекулы этих соединений малейшие изменения — поменять местами любые два заместителя, переставить хоть один из них в другое положение, как вещество становится абсолютно безвкусным...

Голландскому «шедевр сладости» принадлежало первенство до начала 70-х годов, когда было синтезировано соединение, в несколько раз более сладкое, чем прежний «рекордсмен». Им оказался дипептид, построенный из остатков двух аминокислот — аспарагиновой $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH}$ и аминомалоновой $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$. В дипептиде $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{COOH})_2$ две карбоксильные группы остатка аминомалоновой кислоты заменены на сложноэфирные группы, образованные метанолом и фенхолом (он содержится в эфирных маслах растений и добывается из скипидара). Называется оно так: метилфенхильовый эфир L- α -аспартил-аминомалоновой кислоты. Это вещество в примерно в 33000 раз слаще сахарозы и, следовательно, разделяет с талином 1–2 место. Его создатели, японские исследователи, немедленно взяли патент на применение этого дипептида в качестве пищевой добавки к прохладительным напиткам, джемам, шоколаду... Чтобы плитка шоколада стала привычно сладкой, достаточно долей миллиграмма этой чудодейственной специи. В таких количествах физиологического действия не оказывает даже цианистый калий.

Но прошло некоторое время, и этот рекорд сладости был побит. И самым сладким из известных химических соединений стала сукроновая кислота (синтетическое производное гуанидинуксусной кислоты): она в 200 тыс. раз слаще обычного сахара! Необычно в этом веществе и то, что в его молекуле имеется цикл из девяти атомов углерода, а также нитрильная группа $\text{—C}\equiv\text{N}$:



Почему же это вещество такое сладкое? Пока этого никто в точности не знает. Как можно было заметить, химические формулы нескольких приведенных здесь сверхсладких веществ имеют между собой мало общего. Нет ответа и на другой вопрос: есть ли здесь предел и во сколько раз вещество может превосходить по сладости сахар.

СОХРАНЕНИЕ ПРОДОВОЛЬСТВИЯ

Старшее поколение помнит время, когда домашние холодильники были редкостью. У сельских жителей была возможность хранить продукты в холодных подвалах. При этом продукты обычно были свои, и для длительного хранения их солили, коптили, мариновали. Об этом, например, пишет в своей автобиографии лауреат Нобелевской премии по химии за 2005 г. Роберт Граббс, который родился в 1942 г. в сельской местности в небогатой семье: А горожане, не имеющие таких возможностей, покупали продукты в малых количествах на день-два; в холодное время в городе можно было видеть множество «авосек» с продуктами, висящих на форточках с внешней стороны.

Сейчас трудно найти городскую квартиру, в которой нет холодильника. Но так было не всегда. И, как практически все другие механизмы, его создание было бы невозможно без участия химиков. В любом холодильнике используется круговой цикл, который осуществляется с помощью «холодильного агента» или просто хладагента. Это может быть

любой сжижающийся газ, в том числе пары воды, углекислый газ, аммиак, смесь пропана и пропилена, диоксид серы и даже воздух. В 1876 г. немецкий инженер-изобретатель Карл фон Линде изобрел первый стационарный холодильник, работающий на аммиаке. Такие холодильники получили очень широкое распространение. И сейчас холодильное оборудование на крупных хладокомбинатах в России работает на аммиаке.

Но для бытовых холодильников нужно было найти такой материал, которое было бы нетоксичным и негорючим (в случае утечки хладагента), и имело бы не слишком низкую и не слишком высокую температуру кипения.

В 1928 г. запрос на такое вещество от известной компании «Дженерал моторс» получил американский химик Томас Мидгли. Ему было очевидно, что такое вещество следует искать среди соединений легких неметаллов (они расположены в правом верхнем углу периодической

таблицы). Выбор элементов был невелик. Кроме водорода, это фтор, хлор, азот, кислород, углерод, возможно также сера и бром. Особую надежду Мидгли возлагал на соединения фтора, особенно на тетрафторид CF_4 . Судя по справочникам, он имел подходящую температуру кипения. Но оказалось, что в справочниках тех лет — ошибка! Измерив, при какой температуре сжижается это вещество при атмосферном давлении (оказалось, что при -129°C !), Мидгли понял его бесперспективность для холодильной техники. Однако контракт с фирмой уже был подписан и деньги получены. За короткое время Мидгли со своими ассистентами Альбертом Хенном и Робертом МакНари сумели синтезировать фтортрихлорметан CCl_3F (фреон-11) и дифтордихлорметан CCl_2F_2 (фреон-12), которые обладали нужными свойствами: первый кипит при $+23,6^\circ\text{C}$, второй — при $-29,7^\circ\text{C}$. (Интересный факт: по правилам номенклатуры органических соединений «родственные» заместители перечисляются в алфавитном порядке. Но латинская



Испанская марка (1967, 1,5 песеты) посвящена проходившему в Мадриде XII Международному конгрессу по холодильной технике

буква «С» стоит в алфавите перед «F», тогда как в русском алфавите буква «Ф» предшествует «Х». Поэтому формула вещества, записанная латиницей, не совпадает с русским названием вещества.)

В 1930 г. в США было налажено производство фреона-12. В следующем году был разработан бытовой кондиционер оконного типа, работающий на этом фреоне, и начато его серийное производство. Вскоре появились холодильные рефрижераторы для железнодорожных вагонов и больших грузовиков, а также домашние холодильники на фреоне. В

1937 г. синтез фреона был освоен в Японии. В СССР первые бытовые холодильники были выпущены в 1937 г., а через два года начался их серийный выпуск. До начала войны было выпущено несколько тысяч экземпляров, их купили наиболее обеспеченные семьи. Массовое производство холодильников типа «Саратов» с очень маленькой морозильной камерой было начато в 1950 г. К 1962 г. холодильники имели в США 98,3% семей, в Италии 20%, а в СССР 5,3% всех семей.

Хладагенты используются во множестве холодильных установок — от мощных кораблей-рефрижераторов до небольших домашних холодильников и кондиционеров. Наибольшее практическое применение получили фреоны на основе метана: дифтордихлорметан CCl_2F_2 (фреон-12, кипящий при $-29,7^\circ\text{C}$), трифторхлорметан CClF_3 (фреон-13, т. кип. $-81,1^\circ\text{C}$), дифторхлорметан CHClF_2 (фреон-22, т. кип. $-40,1^\circ\text{C}$) и некоторые другие. Обычно в бытовых холодильниках используются фреоны фреон-12 и фреон-114. Цифрами (а иногда и буквами) в обозначении фреона закодированы количество атомов углерода, водорода, фтора, брома, число двойных связей, а также симметрия молекулы.

Принцип действия всех компрессионных холодильников (а бывают еще абсорбционные, термоэлектрические) одинаков. Рассмотрим конкретный пример. Пусть в холодильнике хладагентом служит фреон-114 (1,1,2,2-тетрафтор-1,2-дихлорэтан $\text{CClF}_2\text{—CClF}_2$). При атмосферном давлении и комнатной температуре это газ, сжижающийся при охлаждении до $+3,6^\circ\text{C}$. В компрессоре это газ сжимается и при этом нагревается. Нагретый сжатый газ, проходя через конденсатор (радиатор), отдает тепло окружающему воздуху, а сам охлаждается. Конденсатор расположен обычно на задней стенке холодильника и в рабочем состоянии всегда горячий (поэтому нельзя ставить холодильник вплотную к стенке). В некоторых моделях конденсатор может располагаться у боковой стенки. Охлаждение сжатого газа приводит к тому, что он конденсируется, т. е. становится жидкостью. Это тоже сопровождается выделением тепла в окружающую среду. Из конденсатора жидкий фреон поступает в специальное устройство — дроссель, назначение которого — резко снизить давление (это достигается очень просто: жидкий фреон проходит через маленькое отверстие и оказывается в камере с большим объемом); при этом часть жидкости испаряется, а температура падает. Дальше фреон попадает в испаритель (расположен в морозильной камере холодильника), где жидкость полностью выкипает и температура сильно понижается. Пары холодного фреона откачиваются компрессором, сжимаются, и цикл повторяется.

Насколько легко газ конденсируется в жидкость, зависит от хладагента, поскольку у каждого соединения — своя зависимость температуры конденсации газа от давления. В данном примере пары фреона-114

сконденсируются в жидкость при давлении 4 атм, если их температура будет не выше 45°C. Так оно обычно и бывает, если на кухне не слишком жарко, скажем, около 25°C. Но если температура в помещении повысится до 30°C, то пары фреона в конденсаторе не смогут охладиться в достаточной степени, чтобы при данном давлении превратиться в жидкость. Снижение давления (при дросселировании) сжатых паров фреона температуру понизит, но охлаждение при этом будет значительно слабее, чем при испарении жидкости. А вот если компрессор может создать давление 6 атм, то пары фреона-114 будут конденсироваться даже при 60°C, и никаких проблем не возникнет. Когда в холодильнике другой фреон (например, фреон-12), то зависимость его температуры кипения от давления будет другая. Так, при 20°C его пары превратятся в жидкость при давлении 5,7 атм, а если температура выше, потребуется еще более высокое давление и соответственно более мощный компрессор. Сравнительно высокое давление требуется и для сжижения аммиака (10 атм при 25,7°C). Вот почему в очень жаркое лето одни холодильники работают исправно, а другие — нет.

ОЗОН И ФРЕОНЫ

Получение и свойства озона

Впервые люди познакомились с запахом озона, когда были изобретены электростатические машины, дающие искры. Впервые описавший в 1785 г. озон голландский физик Мартин ван Марум получил его, подвергая действию электрических искр кислород. Название же озону дал в 1840 г. швейцарский химик Христиан Шёнбейн; он произвел его от греческого *ozon* — пахнущий. Молекула озона O_3 отличается от молекулы кислорода O_2 всего одним атомом, но озон значительно более агрессивный. Так, он мгновенно окисляет бесцветный иодид калия с выделением бурого иода — эту реакцию Шёнбейн использовал для определения озона по степени посинения бумаги, пропитанной раствором иодида калия и крахмала. Даже малоактивная при комнатной температуре ртуть в присутствии озона теряет свой блеск и приобретает способность прилипать к стеклу. Окисляется озоном и серебро.

Как можно получить озон? Реакция $3O_2 \rightarrow 2O_3$ энергетически очень невыгодна. Энергию, необходимую для того, чтобы разорвать связи в молекулах кислорода, проще всего получить физическими методами — действием на кислород электрических разрядов, ультрафиолетовых лучей, гамма-квантов, быстрых электронов и других частиц высокой энергии. Озоном часто пахнет около работающих электрических машин, в которых «искрят» щетки, около бактерицидных и других ртутно-кварцевых ламп, которые излучают ультрафиолет. Но возможны и чисто хими-

ческие способы получения озона, правда, в очень малых количествах. Это происходит при электролизе подкисленной воды (Шёнбейн обнаружил озон при электролизе разбавленных растворов серной кислоты); при медленном окислении на воздухе влажного белого фосфора; при разложении соединений с высоким содержанием кислорода — перманганата калия KMnO_4 , дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.; при действии на воду фтора или на пероксид бария концентрированной серной кислоты.

Обратная реакция образования кислорода из озона, наоборот, идет с выделением энергии и потому осуществляется легко. Поэтому озон неустойчив. В отсутствие примесей газообразный озон медленно разлагается при температуре 70°C и быстро — выше 100°C . Скорость разложения озона значительно увеличивается в присутствии различных химических соединений — катализаторов. Ими могут быть и газы (например, оксид азота, хлор), и твердые вещества (металлы, их оксиды и вообще многие поверхности).

В лаборатории и в промышленности озон получают действием на кислород так называемого «тихого» (без искр) электрического разряда. При этом лишь небольшая часть кислорода переходит в озон. Как писал в своем учебнике «Основы химии» Д. И. Менделеев, «при всех способах приготовления газообразного озона содержание его в кислороде всегда незначительно, обыкновенно лишь несколько десятых долей процента, редко 2%, и только при очень пониженной температуре оно достигает 20%». Помимо действия электрических разрядов на кислород, известны и другие способы получения значительных количеств озона. Так, при электролизе концентрированных растворов хлорной, фосфорной или серной кислоты с охлаждаемым анодом из платины или оксида свинца(IV) выделяющийся на аноде газ содержит до 50% озона.

Очень важное отличие озона от кислорода в том, что озон проявляет окислительные свойства уже при комнатной температуре. Например, если в сосуд с озоном налить концентрированный раствор аммиака, проявится белый дым: это озон окислил аммиак с образованием нитрита аммония NH_4NO_2 . Особенно характерна для озона способность «чернить» серебряные изделия с образованием оксида двухвалентного серебра Ag_2O . Органические вещества, с которыми озон соприкасается, он обычно разрушает. При работе с озоном нельзя использовать резиновые трубки и шланги — они моментально «прохудятся». Эфир, спирт, вата, смоченная скипидаром, метан и многие другие вещества самовоспламеняются при соприкосновении с озонированным воздухом, а смешение озона с этиленом приводит к сильному взрыву.

Озон находит некоторое применение в органических синтезах. Но намного важнее его использование как эффективного средства для обеззараживания питьевой воды. А самое главное заключается в том, что

озон в верхних слоях атмосферы представляет собой «защитный экран», не пропускающий к поверхности Земли губительные жесткие ультрафиолетовые солнечные лучи.

Фреон и «озоновые дыры»

Фреоны казались идеальными веществами для холодильников и кондиционеров. Однако в послевоенные годы с ними начались неприятности. В 1957 г. во время проведения Международного геофизического года ученые впервые обнаружили заметную убыль озонового слоя над Антарктидой. Но пока никто не связывает этот факт с фреонами, и в 1961 г. японская корпорация «Тошиба» начинает выпуск самого первого современного кондиционера сплит-системы (кондиционер, разделенный на два блока), работающего на фреоне.

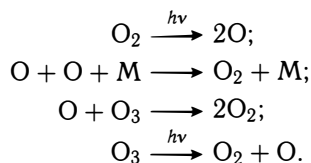
Тем временем в 1974 г. была опубликована гипотеза о связи озоновых дыр с фреонами. За эти исследования Шервуд Роуланд, Марио Молина (США) и Пауль Крутцен (Германия) были в 1995 г. удостоены Нобелевской премии по химии. В соответствии с их работами, виновниками гибели атмосферного озона являются атомы хлора в составе фреонов, которые попадают в воздух, очень медленно поднимаются в верхние слои атмосферы, где находится озоновый слой, и там под действием солнечной радиации расщепляются с выделением атомарного хлора. В 1977 г. собравшиеся в Вашингтоне представители 32 стран выработали план действий по защите озонового слоя и запрещении использования и производства фреонов. В настоящее время не все ученые согласны с этой теорией, считая озоновые дыры природным явлением. В принципе возможна замена фреонов на изобутан (хладагент R600a) с температурой кипения $-11,7^{\circ}\text{C}$. Недостатком его является горючесть (как и у всех углеводородов).

Однако разрушение озонового слоя — не выдумка, какие бы причины ни вызывали это явление. Сегодня даже далеким от химии людям известно о так называемых «озоновых дырах» — областях со значительно уменьшенным содержанием стратосферного озона. Через такой «прохудившийся» озоновый щит до поверхности Земли доходит более жесткое ультрафиолетовое излучение Солнца. А к чему это может привести, испытали на себе многие альпинисты, оставившие по неосторожности незащищенные участки тела: в высокогорье, где воздух сильно разрежен и очень чист, солнечная радиация быстро вызывает тяжелые ожоги кожи, а попадание в глаза даже отраженных от снега ультрафиолетовых лучей может привести к слепоте. Поэтому ученые давно следят за озоном в атмосфере. Вот что уже удалось выяснить.

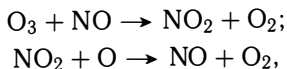
Озона в атмосфере Земли сравнительно немного — 4 млрд тонн, т. е. в среднем всего 1 мг/м^3 . Концентрация озона растет с удалением

от поверхности Земли и достигает максимума на высоте 20–25 км, где и расположен озоновый слой. Если весь озон из атмосферы собрать у поверхности Земли при нормальном давлении, получится слой толщиной всего около 2–3 мм (это — среднее значение; «рекорд» был зафиксирован 17 мая 1958 г. над островом Кергелен в южной части Индийского океана, когда толщина озонового слоя была эквивалентна 7,6 мм). И вот такие малые количества озона в воздухе фактически обеспечивают жизнь на Земле. Откуда же берется озон в атмосфере и почему он давно не распался?

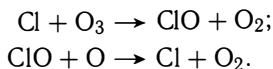
В 1930 г. английский геофизик Сидни Чепмен для объяснения постоянной концентрации озона в стратосфере предложил схему из четырех реакций (эти реакции получили название цикла Чепмена):



Первая и четвертая реакции этого цикла — фотохимические, они идут под действием солнечной радиации. Для распада молекулы кислорода на атомы требуется излучение с длиной волны менее 242 нм, тогда как озон распадается при поглощении света в более длинноволновой области, от 240 до 320 нм. Именно последняя реакция цикла Чепмена защищает нас от жесткого ультрафиолета, так как кислород в этой спектральной области не поглощает. Остальные две реакции термические, т. е. идут без действия света. Очень важно, что третья реакция, приводящая к исчезновению озона, имеет энергию активации; это означает, что скорость такой реакции может увеличиваться под действием катализаторов. Как выяснилось, основной катализатор распада озона — оксид азота. Оксид азота образуется в верхних слоях атмосферы из азота и кислорода под действием наиболее жесткой солнечной радиации. Попадая в озоносферу, он вступает в цикл из двух реакций



в результате чего его содержание в атмосфере не меняется, а стационарная концентрация озона снижается. Существуют и другие циклы, приводящие к снижению содержания озона в стратосфере, например, с участием хлора:



Разрушают озон также пыль и газы, которые в большом количестве попадают в атмосферу при извержении вулканов. Совокупность всех реакций образования и распада озона приводит к тому, что среднее время жизни молекулы озона в стратосфере составляет около трех часов.



Защитой озонового слоя озабочены все страны, что отражено и на их почтовых марках

Именно эти атомы хлора, которые образуются при распаде фреонов, могут внести свой вклад в распад озона. Фреоны используются не только в холодильной технике; ими в течение многих лет заполняли аэрозольные баллончики, которые во всем мире выпускаются в огромном количестве. Это 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 попадали в воздух; так, только в 1973 г. в атмосферу было выпущено 230 тыс. 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. Пока не известно в точности, в какой степени именно фреоны повинны в «озоновых дырах». 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 фторхлоруглеводороды. И ежегодно 16 сентября отмечается Международный день охраны озонового слоя Земли.

Фреоны — не единственные рукотворные разрушители озона. Например, летающие в стратосфере сверхзвуковые самолеты выбрасывают

довольно много оксида азота NO. Как показывают расчеты, все это может привести к тому, что через 60–70 лет стационарная концентрации озона в стратосфере уменьшится на 25%. Но те же расчеты свидетельствуют об одновременном увеличении концентрации озона в приземном слое — тропосфере, что также не сулит нам ничего хорошего. И если стратосферный озон влияет на нашу жизнь косвенно — через изменение состава солнечной радиации, то озон в приземном слое, как и продукты его химических превращений, непосредственно попадает в наши легкие.

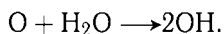
Еще недавно о тропосферном озоне было мало что известно. Например, в опубликованной в США в 1973 г. книге «Химия нижней атмосферы» (в 1976 г. она была переведена на русский язык) об озоне вообще почти не упоминается. Теперь же озону в приземном слое посвящено множество исследований.

Озон в тропосфере

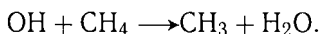
Откуда берется озон в нижней части атмосферы? И что в нем плохого (а может быть, хорошего)? Традиционный его источник — конвекционный перенос с массами воздуха высотного (стратосферного) озона в нижние слои, за счет чего каждую минуту на 1 м² поверхности приносится в среднем 5–6 мкг озона. Следовательно, ежегодно в приземный слой озона поступает примерно 1,6 млрд тонн. Однако все эти процессы создают лишь небольшую концентрацию приземного озона, хотя время жизни молекулы озона в нижней части атмосферы значительно выше — более 100 суток. Объясняется это тем, что в приземном слое меньше интенсивность ультрафиолетового солнечного излучения, разрушающего озон. В чистом свежем воздухе концентрация озона приблизительно постоянна и составляет всего 0,016 мкг/л. Интересно, что в Энциклопедии Брокгауза и Ефрона отмечается, что концентрация озона в Париже в позапрошлом веке не превышала 0,014 мкг/л. Значит, концентрация озона в приземном слое какой была, такой и осталась — если только химики XIX века не ошиблись и не приняли за озон содержащиеся в воздухе другие окислители. Примерно с 1960-х гг. начались непрерывные измерения концентрации озона в атмосфере с использованием очень чувствительных методов анализа. Например, можно измерять поглощение озоном ультрафиолетового света определенных длин волн или подсчитывать число квантов света, которые излучаются при взаимодействии микроколичеств озона с этиленом или другим подходящим веществом. Современные методы позволяют измерить присутствие в воздухе озона в невероятно малых концентрациях — до 0,001 мкг в 1 л!

Подобные измерения свидетельствуют, что современные люди вдыхают значительно больше озона, чем их предки. Основная причина этого — увеличение количества метана и оксидов азота в воздухе. Как показали исследования в льдах Гренландии газовых клатратов (соединений включения молекул газа в кристаллическую решетку льда), содержание метана в атмосфере не менялось в течение почти 2000 лет, а примерно с 1850 г., когда началось использование природного газа, его концентрация увеличивается очень быстрыми темпами. Метан выходит на второе место (после углекислого газа) как загрязнитель атмосферы.

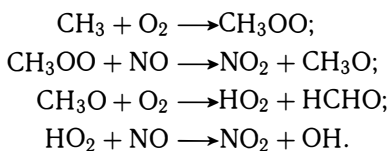
Но какое отношение имеет довольно инертный метан к озону? Окажется, самое непосредственное. При фотохимическом разложении озона образуются атомы кислорода. Они далее легко вступают в реакцию с молекулами воды, пары которой всегда есть в воздухе:



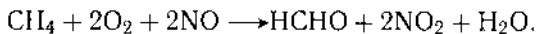
Образовавшиеся гидроксильные радикалы обладают очень высокой реакционной способностью и реагируют со многими веществами, в том числе с метаном:



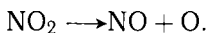
Далее следует цепочка следующих превращений с участием метильных и других радикалов:



Если все приведенные реакции сложить, как складывают алгебраические уравнения (для последовательно протекающих процессов это можно делать), то получится такая суммарная реакция



Образовавшийся диоксид азота способен разлагаться фотохимически:



Эта реакция идет под действием мягкого ультрафиолетового, фиолетового и синего света (длина волны менее 430 нм); излучение с этими длинами волн легко доходит до поверхности Земли. Атомы кислорода, соединяясь с молекулярным кислородом, образуют озон, который, как мы видели, легко окисляет оксид азота NO. Если учесть и эти процес-

сы, получим не совсем привычное даже для химиков уравнение реакции метана с кислородом с образованием формальдегида, воды и озона:



В роли метана могут выступать и другие углеводороды, например, содержащиеся в выхлопных парах автомобилей при неполном сгорании бензина.

Совокупность рассмотренных реакций и является причиной роста концентрации озона в приземном слое, причем роста порой очень сильного. Так, в Лос-Анджелесе и его окрестностях за последние десятилетия концентрация озона выросла в пятьдесят раз.

Многолетние измерения концентрации приземного озона в различных районах выявили много любопытных фактов, которые докладываются на регулярно проводящихся конференциях по атмосферному озону. Вот некоторые из них.

Концентрация озона у поверхности не остается постоянной в течение суток. После восхода солнца она начинает увеличиваться, достигает максимального значения к 14–16 часам, затем уменьшается — быстрее днем и медленнее ночью. Единого объяснения этому нет. Предполагается, что концентрация озона зависит от интенсивности обмена воздушных масс как по вертикали (в верхних слоях озона всегда больше), так и по горизонтали (ветер может приносить озон из загрязненной атмосферы промышленной зоны). В пасмурные дни озона образуется меньше, чем в солнечные, так что на суточные изменения несомненно оказывает влияние солнечная радиация.

Концентрация озона в воздухе зависит не только от высоты, но и от местности. Так, над океанами озона всегда больше, чем над сушей, так как там озон распадается медленнее. Измерения в Сочи показали, что воздух у морского побережья содержит на 20% больше озона, чем в лесу в 2 км от берега. Не все подобные факты удастся пока объяснить. Так, в знаменитом лос-анджелесском смоге концентрация озона в 20 раз выше нормальной, но иногда в городах озона оказывается меньше, чем в сельской местности. Очевидно, что различные загрязнители в воздухе могут приводить как к образованию, так и к разрушению озона.

Всегда считалось, что во время грозы содержание O_3 в воздухе увеличивается, так как молнии способствуют превращению кислорода в озон. Однако и здесь все оказалось намного сложнее. В течение многих лет группа грузинских ученых наблюдала, как изменяется концентрация приземного озона в районе Тбилиси в грозовые дни. Оказалось, что она увеличивается незначительно — с 0,037 до 0,040–0,045 мкг/л, но не во время грозы, а за несколько часов до нее. Во время же грозы и в течение нескольких часов после нее концентрация озона снижается —

до 0,033–0,035 мкг/л. Причем чем мощнее облако, чем сильнее грозовой процесс, тем меньше наблюдаемая концентрация поверхностного озона!

Как такое возможно? Объяснение самое простое. До грозы происходит сильное вертикальное перемешивание воздушных масс, так что дополнительное количество озона поступает из верхних слоев. Кроме того, перед грозой увеличивается напряженность электрического поля и создаются условия для образования коронного разряда на остриях различных предметов, например, кончиков ветвей. Такой разряд начинается при напряженности электрического поля 10 В/см, тогда как в разгар грозы эта напряженность может достигать 200 В/см.

А при развитии грозового облака под ним возникают мощные восходящие потоки воздуха, которые снижают содержание озона непосредственно под облаком. При удалении грозы на 5–7 км концентрация озона повышается — это уже работают нисходящие потоки воздуха на периферии грозового облака, которые переносят озон сверху вниз. Если же рассматривать содержание озона не в отдельных точках, а во всей местности, то окажется, что в грозовой день его, как и следовало ожидать, все же больше, чем в обычный, хотя в общий баланс озона грозы вряд ли вносят заметный вклад.

А правда ли, что особенно много озона в воздухе хвойных лесов? Этот вопрос очень интересен. Медики действительно часто рекомендуют оздоровительные прогулки по хвойному лесу. Однако в «Курсе неорганической химии» Г. Реми можно прочитать, что «озонированный воздух хвойных лесов — выдумка». Кто же прав?

Найти ответ на это вопрос оказалось не так-то просто. Прежде всего, ни одно растение озон, конечно, не выделяет. В то же время было давно известно, что растения выделяют в воздух множество летучих органических соединений — и не только хвойные деревья, но и лиственные, и даже трава. Еще в 1928 г. В. И. Нилов опубликовал в «Научно-агрономическом журнале» статью, в которой описал результаты своих необычных экспериментов. Он показал, что крона одного большого древовидного можжевельника массой 100 кг выделяет в течение жаркого летнего дня до 30 г ненасыщенных углеводородов класса терпенов (их много в скипидаре). Современные исследования с применением точных и чувствительных приборов (хромато-масс-спектрометров) показали, что можжевельник — не исключение. Так, обыкновенная сосна выделяет в воздух 30 различных органических соединений, среди которых пентан, изопрен, ацетон, этилацетат, различные терпены. А всего растения выделяют в воздух около 80 разных соединений! Так что в воздухе лесов содержится целый химический арсенал, правда, в очень малых количествах.

Летом 1981 г. химики из Ленинградского (ныне — Петербургского) университета В. А. Исидоров, И. Г. Зенкевич и Б. В. Иоффе выбрали в качестве объекта исследования одну из сосен и измеряли количество выделяемых ею терпенов. Когда день был прохладным (14°C), сосна выделяла в час 1,6 мкг терпенов (в расчете на 1 г сухой массы хвои), а когда наступила жара (28°C), выделение терпенов возросло в 10 раз. Терпены выделяют не только хвойные, но и некоторые лиственные деревья, среди которых — тополь и эвкалипт. А некоторые тропические деревья способны выделить в час 45 мкг терпенов на 1 г сухой массы листьев. Конечно, даже 45 микрограммов (0,045 мг) терпенов — величина ничтожная, такое количество и под микроскопом с трудом можно разглядеть. Однако масса хвои даже одной сосны — далеко не 1 г, а число сосен и других деревьев на Земле огромно. Сколько же органики выделяют все деревья? Первые оценки такого рода сделал еще Нилов, а уточнила их в 1962 г. М. Н. Артемьева. И счет пошел уже не на микрограммы, а на килограммы. Так, в сутки 1 гектар хвойного леса на юге Крыма выделяет в среднем 4 кг органических веществ, лиственно-го — около 2 кг. Покрытая лесом площадь Земли составляет миллионы гектаров, и все они выделяют в год сотни тысяч тонн различных углеводов, в том числе и терпенов. Помимо лесов на Земле есть и другие растения, и немало. Огромные площади, например, засеяны злаковыми культурами. Исследования петербургских химиков показали, что, например, ячмень выделяет пентан, гексан, ацетон, этиловый спирт, этилацетат, тетрагидрофуран и даже хлороформ, а цветущая гречиха, помимо прочих, выделяет диэтиловый эфир, пинен и другие терпены. Все же растения на Земле в год выделяют примерно полтора миллиона тонн органических веществ — это намного больше, чем годовые выбросы всех фреонов. Но если фреоны «убивают» атмосферный озон, то, углеводороды, как это было показано на примере метана, способствуют его образованию — при условии, что в воздухе имеются и другие примеси, и что все это подвергается действию солнечной радиации.

Могут ли выделяемые растениями терпены и другие углеводороды играть такую же роль, как и метан, т. е. повышать содержание озона в нижних слоях атмосферы? Ведь терпены — ненасыщенные углеводороды и сами могут активно реагировать с озоном. Так что решающее слово было за экспериментом. Впервые связь между содержанием терпенов и озона в воздухе сосновых лесов отметили украинские ученые Е. С. Бурксер, М. И. Даен и Е. К. Юзефович в статье, опубликованной еще в 1940 г. в журнале «Вопросы курортологии». Спустя четверть века американский физиолог растений Ф. В. Вент опубликовал гипотезу об участии терпеновых углеводородов в фотохимических превращениях, в результате которых образуются аэрозольные частицы — компоненты

так называемого фотохимического смога. Вскоре были поставлены модельные эксперименты, которые показали, что терпены и изопрен в подходящих условиях действительно очень активно включаются в цикл атмосферных фотохимических реакций с образованием аэрозолей и озона. Так что озон в хвойном лесу — вовсе не выдумка, а экспериментальный факт.

Следует отметить, что углеводороды выделяют не только живые растения. Огромное их количество, в том числе и метан, попадает в воздух во время лесных и степных пожаров, когда горение происходит при недостатке кислорода. В результате ежегодно в воздух дополнительно попадает 100 тыс. тонн метана. Как показали американские исследователи, даже в 80 км от очага лесного пожара на высоте 2,7 км содержание озона втрое превысило норму. Дальнейшие исследования должны дать ответ на вопрос о том, какой источник озона в приземном слое является главным, и следует ли предпринимать в этом плане какие-либо меры (аналогичные запрету на производство фреонов).

Озон и здоровье

Давно прошли те времена, когда вдыхание озонированного воздуха безусловно считали полезным для здоровья. Так, в опубликованной в 1940-х гг. 16-томной химической энциклопедии Дж. Меллора указывается, что польза от вдыхания озона — это миф. Однако озон всегда присутствует в окружающем нас воздухе. Поэтому хотим мы этого или нет, всем нам приходится вдыхать озон — в больших или меньших количествах. При этом он может вызывать массу неприятных последствий. В зависимости от концентрации и времени вдыхания озон вызывает изменения в легких, раздражение слизистых глаз и носа, головную боль, головокружение, снижение кровяного давления. Но и это не все. Озон уменьшает сопротивляемость организма бактериальным инфекциям дыхательных путей. Еще недавно предельно допустимой его концентрацией в воздухе считалось содержание 0,1 мкг/л, а это означает, что озон намного опаснее хлора! В России озон относят к первому, самому опасному классу вредных веществ; предельно допустимой концентрацией для жилых помещений считается 0,03 мкг/л. Всемирная организация здравоохранения относит озон в веществам беспорогового действия. Это означает, что любая его концентрация в воздухе представляет большую или меньшую опасность для человека.

Если несколько часов провести в помещении при концентрации озона всего лишь 0,4 мкг/л, могут появиться за грудиной боли, кашель, бессонница, снижается острота зрения. Если долго дышать озоном при концентрации больше 2 мкг/л, последствия могут быть более тяжелыми — вплоть до оцепенения и упадка сердечной деятельности. При

содержании озона 8–9 мкг/л через несколько часов происходит отек легких, что чревато смертельным исходом. А ведь такие ничтожные количества вещества с трудом поддаются анализу обычными химическими методами. К счастью, человек чувствует присутствие озона уже при очень малых его концентрациях — около 0,01 мкг/л, при которых иодкрахмальная бумажка еще и не собирается синеть. Одним людям запах озона в малых концентрациях напоминает запах хлора, другим — сернистого газа, третьим — чеснока.

Ядовит не только сам озон. С его участием в воздухе образуется, например, пероксиацетилнитрат (ПАН) $\text{CH}_3\text{—CO—OONO}_2$ — вещество, оказывающее сильнейшее раздражающее, в том числе слезоточивое, действие, затрудняющее дыхание, а в более высоких концентрациях вызывающее паралич сердца. ПАН — один из компонентов фотохимического смога. Концентрация же самого озона в смоге может достигать 2 мкг/л, что в 20 раз больше предельно допустимой. Следует также учесть, что совместное действие озона и оксидов азота в воздухе в десятки раз сильнее, чем каждого вещества порознь. Не удивительно, что последствия возникновения такого смога в больших городах могут быть катастрофическими, особенно если воздух над городом не продувается «сквозняками» и образуется застойная зона. Так, в Лондоне в 1952 г. от смога в течение нескольких дней погибло более 4000 человек. А смог в Нью-Йорке в 1963 г. убил 350 человек. Аналогичные истории были в Токио, других крупных городах. По данным сотрудника Института общей физики РАН С. Н. Котельникова летом 2010 г. аномально жаркая погода способствовала образованию исключительно высоких концентраций озона в Московском регионе.

Страдают от атмосферного озона не только люди. Американские исследователи показали, например, что в областях с повышенным содержанием озона в воздухе время службы автомобильных шин и других изделий из резины значительно уменьшается.

Как уменьшить содержание озона в приземном слое? Снизить поступление в атмосферу метана вряд ли реалистично. Остается другой путь — уменьшить выбросы оксидов азота, без которых цикл реакций, приводящих к озону, идти не может. Путь это тоже непростой, так как оксиды азота выбрасываются не только автомобилями, но и (главным образом) тепловыми электростанциями.

Источники озона — не только на улице. В рентгеновских кабинетах его может быть от 1,6 до 3,5 мкг/л, в лабораториях спектрального анализа — от 1 до 3 мкг/л. Каждая ультрафиолетовая («кварцевая») лампа, особенно низкого давления — источник озона. Образуется озон и при работе некоторых типов копировальной техники. Озон — неизбежный спутник производства пергидроля, аргоно-дуговой сварки. Здесь для



уменьшения вредного действия озона необходимо соблюдение техники безопасности, в том числе оборудование вытяжки у ультрафиолетовых ламп, хорошее проветривание помещения.

Очень интересные результаты были получены в ходе исследований, проведенных в Институте общей и коммунальной гигиены. Было обнаружено, что свежий воздух очень слабо светится в темноте, а причина свечения — реакции окисления с участием озона. Вообще свечение, связанное с озоном, было известно очень давно. Например, оно наблюдалось при поднесении горячей стеклянной палочки к поверхности жидкого озона и было вызвано быстрым разложением концентрированных паров озона при высокой температуре. Когда пары озона откачивали водоструйным насосом, вытекающая из насоса вода начинала светиться и светилась еще 5–6 с после прекращения откачки. Свечение наблюдали и при встряхивании воды в колбе, в которую был предварительно напущен озонированный кислород. Потом было доказано, что свечение всегда связано с присутствием в воде небольших количеств органических примесей: тщательно очищенная вода не светилась.

Почему же светился свежий воздух? В ходе исследований воздух с улицы в подавался насосом в темную камеру, в которой находился чувствительный прибор — фотоэлектронный умножитель, способный регистрировать очень слабый свет. И прибор обнаруживал свечение. В некоторых случаях свечение было достаточно интенсивным, чтобы его можно было видеть в затененной комнате невооруженным глазом (после адаптации глаза к темноте в течение 40–60 мин). В этих условиях наблюдалось бледно-голубое свечение, исходящее в виде конуса из стеклянной трубки, через которую в камеру подавали свежий воздух. Причем максимум свечения был расположен на расстоянии 5–8 см от конца трубки.

Воздух, выдыхаемый человеком и животными, а также воздух из замкнутых объемов (испытывали воздух из обычной комнаты, из шахты, из пещеры) свечения не давал. Некоторые материалы (резиновые и металлические трубки, вата, синтетика и др.) подавляли свечение, тогда как электрические разряды или ультрафиолет, наоборот, резко его усиливали. Свечение значительно ослабевало при понижении температуры воздуха, однако оно полностью восстанавливалось после нагревания камеры. Особенно любопытным было то, что на интенсивность свечения влияли такие факторы как время года и суток, погода на улице и даже характер местности, где проводили испытания.

Для чего проводились эти исследования и какое отношение они имели к Институту общей и коммунальной гигиены? Авторы работы считают, что основной виновник свечения — озон, молекулы которого, разлагаясь или окисляя находящиеся в воздухе примеси, и вызывают свечение. Например, в реакции $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2^* + \text{O}_2$ образуется воз-

бужденная молекула диоксида азота (она отмечена звездочкой). Переход этой молекулы в невозбужденное основное состояние сопровождается испусканием квантов света. Аналогично на свечение влияют присутствие в воздухе следов оксидов азота N_2O , NO и NO_2 , пероксида водорода, галогенов, метана, других веществ. Значит, этот метод помогает обнаруживать примеси в воздухе, многие из которых нежелательны. А измерив точно интенсивность свечения при введении в камеру известного количества специальной примеси, например, этилена, можно определить содержание в воздухе озона с чувствительностью, которая недостижима другими методами. Более того, как полагают авторы, интенсивность свечения может быть критерием гигиенической и курортологической оценки местности. При этом не всегда чем сильнее свечение, тем лучше: ведь многие загрязнители воздуха его усиливают. Например, был обнаружен такой интересный факт: при смешении свежего воздуха с выдыхаемым человеком интенсивность свечения повышалась в десятки раз! И это не удивительно: в выдыхаемом воздухе обнаружены микропримеси этилена, бензола, уксусного альдегида, формальдегида, ацетона, муравьиной кислоты. Они-то и «высвечиваются» озоном. В то же время «несвежий», т. е. полностью лишенный озона, хотя и очень чистый, воздух свечения не вызывает, а человек его ощущает как «затхлый». Такой воздух авторы сравнивают с дистиллированной водой: она очень чистая, практически не содержит примесей, а пить ее вредно (так как она выщелачивает соли из клеток желудка и кишечника). Таким образом, «свежесть» воздуха — его объективная физико-химическая характеристика, хотя давать оценки качеству воздуха только на основании интенсивности его свечения пока преждевременно. Вот к каким интересным и важным последствиям привело случайное вначале наблюдение свечения воздуха.

ПИТЬЕВАЯ ВОДА

Парадокс: вода покрывает 72% земной поверхности, объем мирового океана трудно поддается воображению — более миллиарда кубических километров! И в то же время человечеству все в большей степени воды не хватает. Дело в том, что и для питья, и для многочисленных бытовых и хозяйственных нужд требуется пресная вода, а ее на планете не так уж много. Почти вся вода на Земле (97,2%) — соленая и находится в морях и океанах. Еще 2,1% воды сосредоточено в полярных льдах и ледниках. И хотя эта вода пресная, она практически недоступна для использования. Подземные пресные воды (они составляют 0,6% всей воды) также труднодоступны. В озерах сосредоточено

всего 0,015% воды, в реках — и того меньше: 0,0001%. Даже в воздухе содержится в виде паров в 10 раз больше воды, чем во всех реках вместе взятых!



«Вода — природное богатство» — гласят надписи на австрийской (слева) и итальянской (в центре) марках, а надпись на французской призывает защищать водные ресурсы

В последние 200 лет пресной воды человеку стало не хватать. Этому способствовало два обстоятельства. Рост городов и промышленности, повышение уровня жизни привели к небывалому увеличению потребности в пресной воде. Она расходуется не только для питья, приготовления пищи, мытья рук и купания, но и для полива полей (это самая водоемкая отрасль хозяйства), охлаждения генераторов тока на электростанциях, при производстве практически любых промышленных товаров. Например, для получения всего одного килограмма резины для шин расходуется в общей сложности 2,5 тонны воды. Большой промышленный город ежедневно потребляет несколько сотен литров чистой воды в расчете на одного жителя!



Решением Организации Объединенных Наций 2003 год был провозглашен Международным годом пресной воды, о чем свидетельствует марка Белоруссии (2003, 370 белорусских рублей). Огромные запасы пресной воды содержатся в озере Байкал, карта и вид которого показаны на марке России (2001, 8 руб.)

С другой стороны, промышленное развитие привело к все возрастающему загрязнению природных источников — рек, озер, подземных вод. Объем сточных вод и степень их загрязнения растут быстрее, чем совершенствуются методы очистки. Сточные промышленные воды содержат массу загрязнений, которые не всегда возможно удалить или обезвредить. Такие стоки, прежде чем спустить их в реку, многократно разбавляют той же речной водой. Всего для обезвреживания сточный вод на планете расходуется несколько тысяч кубических километров воды в год. Не удивительно, что на разбавление сточных вод идет в несколько раз больше воды, чем на все другие нужды человечества. Значит, основная угроза «водного голода» заключается не столько в нехватке пресной воды, сколько в ее загрязнении. Поэтому необходимо, с одной стороны, ограничить потребление пресной воды — путем ее экономии, разработки новых водосберегающих технологий. С другой — искать пути уменьшения загрязненности сточных промышленных вод, а также их очистки.



«Пресная вода — источник жизни», гласит надпись на марке США (1984, 20 центов)

Открывая привычным движением водопроводный кран на кухне, мы редко задумываемся о том, какой большой и сложный путь прошла вода из природного источника, прежде чем попасть в наш дом. Природная пресная вода, даже с виду и чистая — это сложная многокомпонентная система. В ней взвешены частицы грунта и пыль, растворены тысячи различных солей и органических соединений, находится масса всевозможных микроорганизмов. Особенно загрязненной бывает вода (включая и подземные водотоки) в городской черте и в промышленных пригородах. Эта вода насыщается отходами, которые многие годы бесконтрольно сбрасывались промышленными предприятиями. Поэтому городские родники могут содержать минеральные, органические, бактериологические и даже радиоактивные загрязнения. При этом состав родниковой воды слабо контролируется органами санэпиднадзора, тогда как качество водопроводной воды строго нормировано и находится под непрерывным жестким контролем. Поэтому вода из природного источника до крана на кухне проходит длинный и многоэтапный путь, который называется водоподготовкой.

Получение чистой воды — самое мощное, самое крупнотоннажное производство в мире. Начинается оно с простой операции — отсеивания крупных предметов: коряг, щепок и прочего мусора. Затем с помощью фильтра с песком задерживаются более мелкие частицы. Для удаления

планктона, образующегося при цветении водоемов, используются более тонкие фильтры. После этого воду «портят» — вливают в нее значительные количества солей алюминия или железа. Делается это неспроста. Соли алюминия и железа являются хорошими коагулянтами (от *лат.* *coagulatio* — свертывание, сгущение): попав в воду, они в результате гидролиза образуют рыхлые хлопьевидные осадки гидроксидов, которые захватывают мельчайшие взвешенные в воде нерастворимые частицы, а также ядовитые ионы тяжелых металлов. В специальных отстойниках эти хлопья оседают. Для ускорения процесса в воду вводят специальные вещества — флокулянты (от *лат.* *flocculus* — маленький клочок, пушинка). Они как бы склеивают хлопья гидроксидов, которые вместе с примесями оседают на дно. После очистки от примесей воду необходимо дезинфицировать. После того, как в 1888 г. на Международном гигиеническом конгрессе в Вене было признано, что с питьевой водой могут распространяться заразные болезни, начались планомерные поиски наиболее эффективного способа обеззараживания воды. Среди них — химическая обработка воды хлором, озоном, пероксидом водорода, серебром. Существуют и физические способы: обработка ультрафиолетом, высокочастотными волнами, ультразвуком, рентгеновскими и гамма-лучами...

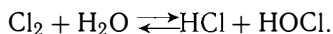


Слева — уругвайская марка (1971, 5 песо), посвященная столетию водопровода в Монтевидео; до этого пресную воду жителям доставляли в деревянных бочках. А в южноамериканском государстве Суринам водопровод появился только в 1932 г., 40-летие которого было отмечено выпуском двух марок

Но как узнать, сколько надо добавлять в воду хлора или озона? Ведь вода из разных источников может очень сильно различаться по количеству микробов (как, впрочем, и по всем другим показателям). Поскольку обнаружить в воде безвредные бактерии непросто (для этого требуются сложные лабораторные исследования), обычно бактериальную безопасность воды после ее обработки контролируют по косвенному признаку — числу кишечных палочек. Если после обработки

воды в 1 мл остается не более трех палочек, то можно считать, что менее устойчивые и значительно более опасные болезнетворные бактерии полностью уничтожены. Другой способ контроля — по уменьшению количества кислорода после выдерживания воды в темноте в течение 5 суток. Дело в том, что содержащиеся в воде микроорганизмы используют кислород для «переработки» различных органических соединений, которые всегда в небольшом количестве присутствуют в воде. Так, если содержание кислорода за указанный срок снижается на 30 мг/л, вода считается чистой, а если на 80 мг/л и больше, — грязной. Конечно, к питьевой воде предъявляются и другие требования, среди которых — прозрачность, окраска, вкус, запах, жесткость, наличие растворенных веществ и т. д.

Самый простой, дешевый и распространенный способ обеззараживания питьевой воды — хлорирование, например, газообразным хлором. Хлор легко растворяется в воде, а также химически реагирует с ней, образуя соляную и хлорноватистую кислоту:



Хлорноватистая кислота — сильный окислитель, губительно действующий на микробы. Хлор вводят в воду с таким расчетом, чтобы он мог окислить все, что поддается окислению, на что требуется примерно 2 мг (около 0,7 см³ при обычных условиях) хлора на 1 л воды. Иногда хлора могут добавлять больше, чем обычно. Чаше всего это происходит весной, во время паводка, когда талые воды смывают в реки и остатки удобрений с полей, и прочие загрязнители воды. В случае «перестраховки», когда хлора добавляют больше, чем нужно, его остаток придает воде неприятный запах, особенно когда воду нагревают и растворимость хлора снижается. Ничтожные концентрации хлора в питьевой воде не представляют опасности для здоровья, хотя пить такую воду неприятно. Проще всего избавиться от остатков хлора в водопроводной воде можно, выдержав ее несколько часов в открытой посуде или доведя до кипения: из кипящей воды хлор улетучится быстро и без остатка.

Однако некоторые примеси в воде под действием хлора не окисляются, а хлорируются и при этом превращаются в очень неприятно пахнущие и даже ядовитые вещества. А различных хлорирующихся соединений в воде, даже питьевой, может оказаться множество. Так, еще в 1974 г. Агентство по защите окружающей среды в США обследовало водоснабжение Нового Орлеана и обнаружило (правда, в небольших количествах) 66 различных хлорированных органических соединений! В последние годы стало очевидным, что некоторые примеси в воде (например, фенолы, которые могут сбрасывать со сточными водами химические предприятия) после их хлорирования превращаются в чрез-

вычайно токсичные соединения (например, диоксины). Поэтому встал вопрос о замене хлорирования озонированием воды.

Этот способ также известен еще с XIX века. В России проблему озонирования питьевой воды начали изучать еще в 1901 г., а через 10 лет в Петербурге уже действовала станция озонирования — в то время самая большая и самая эффективная в мире. Аналогичные станции были построены в Висбадене, Ницце, Париже, других городах. Большое преимущество озона в том, что озонированная вода не приобретает постороннего запаха или вкуса; при полном окислении озоном многих органических соединений образуются совершенно безвредные вещества — углекислый газ и вода. Продукты окисления озоном даже таких загрязнителей как фенолы, цианиды, поверхностно-активные вещества, сульфиты, хлорамины, представляют собой безвредные соединения без цвета и запаха. Избыток же озона довольно быстро распадается с образованием тоже безвредного вещества — кислорода. Правда, и здесь есть свои минусы. При малых дозах озона некоторые органические примеси разрушаются не полностью, причем продукты неполного окисления могут оказаться токсичными. Для полного окисления примесей может потребоваться не только высокая концентрация озона, но и подщелачивание воды, отчего у нее появляется неприятный привкус. Кроме того, озонирование воды обходится дороже, чем хлорирование (например, озон нельзя перевозить, и он должен производиться на месте использования).

Были и другие причины, препятствующие широкому применению озонирования питьевой воды. Так, например, в США, в отличие от Европы, озон почти не применяли для обеззараживания питьевой воды. Причина была простой: по закону в каждом городе обязаны были обрабатывать питьевую воду путем ее хлорирования. И вот какой курьезный случай произошел в этой связи в городе Филадельфии, через который протекают реки Делавэр и Скулкилл. Последняя давала городу примерно пятую часть питьевой воды. А поскольку когда-то на загрязнение окружающей среды обращали мало внимания не только в нашей стране, в эту реку сливали массу различных химических соединений. В результате запах и вкус питьевой воды, взятой из реки, даже после ее обработки хлором были настолько отвратительными, что решили попробовать, не поможет ли тут озон. Озон, как это ему положено, помог: вода стала значительно лучшего качества. И вот парадокс: уже после обработки озоном воду стали... хлорировать. А как же: надо соблюдать закон! Ничего плохого, кстати, хлорирование не давало: так как озон уже разрушил органические примеси в воде, добавленный хлор со временем бесследно улетучивался и не приводил к появлению какого-либо запаха или привкуса. Конец этой истории тоже был удиви-

тельным. Когда под нажимом властей владельцы различных предприятий вынуждены были прекратить сброс в Скулкилл промышленных отходов, станция озонирования была... закрыта.

Конечно, к питьевой воде, помимо бактериальной безопасности, предъявляются и другие требования, среди которых — прозрачность, окраска, вкус, запах, жесткость, наличие микроэлементов... Специалисты начитывают более тысячи веществ, содержание которых в воде нужно контролировать.

Как это ни удивительно, но к отрицательным последствиям может привести и слишком тщательная очистка воды. Известно, что абсолютно чистая (дистиллированная) вода для питья непригодна. Ведь некоторые необходимые элементы человек получает именно с питьевой водой. Примером может служить фтор, который нужен для нормального развития зубной эмали. Но и избышек фтора очень вреден для зубов. Оптимальное содержание этого элемента в воде — около 1 мг/л. Полезен для организма и содержащийся в воде кальций, некоторые другие элементы. Не удивительно, что стандарты на питьевую воду предусматривают содержание в ней минеральных солей не менее 0,1 г/л (но и не более 1 г/л, иначе эта вода будет уже называться минеральной).



Бразильская марка (1977, 1,3 крузейро), посвященная защите зубов путем фторирования воды: на марке многократное повторение слова «вода» по-испански (agua), формулы NaF и названия элемента fluor на фоне символа медицины — кадуцея

Присутствие в воде некоторых солей приводит к появлению так называемой жесткости воды. Когда таких солей в воде мало, она считается мягкой, ей хорошо мыть голову. В жесткой воде плохо мылится мыло, а вот синтетическим стиральным порошкам жесткая вода не страшна. Излишняя жесткость воды мешает не только образованию мыльной пены. Если в воде присутствуют растворимые гидрокарбонаты кальция и магния, то при нагревании они образуют нерастворимые карбонаты, которые оседают на стенках водопроводных труб, образуют корку (накипь) в чайниках:



Если накипь чисто белая, значит, жесткость обусловлена только бесцветными солями кальция и магния. Если же она желтая или коричневая, это указывает на присутствие в воде соединений железа. В разных местностях жесткость воды может отличаться во много раз. Например, в Оке и Волге в 1 л воды содержится около 50 мг кальция, в Москве-реке — 40 мг, в Оби — 25 мг, в Байкале — 15 мг, в Амуре — 10 мг, в Онежском озере — 5 мг. В некоторых местностях в воде очень мало фтора, и тогда воду специально фторируют.

Накипь на стенках чайника особого вреда не приносит, разве что увеличивается расход газа и время нагрева воды (накипь плохо проводит тепло). Растворить накипь можно с помощью специальных средств, которые продаются в магазинах бытовой химии, а можно для этой цели использовать уксус. Только после этого надо тщательно вымыть чайник, еще лучше — прокипятить в нем воду и вылить ее. А вот накипь в больших котлах приводит не только к большому перерасходу топлива, но и может вызвать аварию.

Обычно водопроводная вода, прошедшая полный цикл очистки, вполне пригодна для питья. В сомнительных случаях (специфический запах) ее можно прокипятить. А вот нужно ли ставить широко рекламируемые различными фирмами дорогие фильтры, следует решать в каждом конкретном случае. Видимо, такие фильтры нужны, если вода имеет явный привкус, или запах, или цвет (чаще это бывает во время весенних паводков, которые смывают в реки массу вредных веществ). Однако отсутствие этих признаков не гарантирует, что в воде нет вредных веществ. Самостоятельно проделать анализ питьевой воды невозможно, для этого существуют специальные службы. Например, основную опасность для колодезной воды представляют не ядовитые вещества, а бактериальные загрязнения.

Фильтры бывают разные. Наиболее распространены так называемые сорбционные, в которых веществом, поглощающим (сорбирующим) примеси, служит активный уголь. Он пронизан тончайшими порами, суммарная поверхность которых может достигать сотен квадратных метров на грамм. За счет такой сильно развитой поверхности активный уголь поглощает из воды микропримеси органических соединений. Однако когда сорбционная способность угля исчерпана, необходимо вовремя сменить фильтр (или сменный патрон к нему). В противном случае вместо очистки фильтр начнет загрязнять воду. Более того, уголь, поглотивший много органических соединений и находящийся в условиях высокой влажности, становится прекрасной средой для развития микроорганизмов.

Иногда в фильтрах используют посеребренный уголь, и тогда вода дополнительно обеззараживается. Посеребренный активный уголь

выделяет в воду очень малые и безвредные для здоровья дозы серебра, которые предотвращают рост бактерий и других микроорганизмов. Для дезинфекции воды было предложено также насыщать ее мало растворимым соединением серебра — бромидом. Дело в том, что допускается содержание серебра в питьевой воде до 50 мкг/литр (или 0,05 мг/л). А насыщенный раствор AgBr в воде дает концентрацию серебра при 25°C $7,25 \cdot 10^{-7}$ моль/л, что соответствует 0,078 мг/л. В более прохладной воде концентрация снижается как раз до допустимых значений.

Есть фильтры, работающие по совершенно другому принципу, например, мембранные. В них вода медленно просачивается через тонкую полимерную пленку, в которой имеются микроскопические отверстия. Через них может пройти вода, но не проходят даже самые мелкие частички примесей (например, глинистые), а также микробы. Время от времени, по мере загрязнения, фильтр разбирают, чтобы промыть мембрану. Недостаток таких фильтров — очень медленное накопление очищенной воды. Такие фильтры больше подходят для загородных участков; один фильтр площадью несколько квадратных дециметров способен обеспечить питьевой водой семью из 4–5 человек.

А как узнать, пригодна ли для питья вода не из крана, а из реки, родника, другого природного источника? Такая задача нередко возникает, например, у туристов. Здесь пригодится старый рецепт: в банку с анализируемой водой надо бросить маленький кристаллик марганцовки. Если в течение нескольких минут бледно-розовая окраска раствора исчезает или заменяется на желтоватую, значит, в воде есть легко окисляемые органические вещества. И даже если сами по себе они безвредны, их присутствие свидетельствует о высокой вероятности присутствия в воде микроорганизмов, которые питаются органическими веществами. Такую воду без кипячения пить нельзя.

Учебное издание

Заявки на книги присылайте по адресам:

zakaz@id-intellect.ru

solo@id-intellect.ru

id-intellect@mail.ru

тел. (495) 579-96-45

факс (495) 579-96-70

В заявке обязательно указывайте
свои реквизиты (для организаций) и почтовый адрес!

Подробная информация о книгах на сайте
<http://www.id-intellect.ru>

Илья Абрамович Леенсон

ХИМИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ ИНДУСТРИАЛЬНОГО ОБЩЕСТВА

Компьютерная верстка – А.А. Пярнпуу

Корректura автора

Художник – С.Ю. Биричев

Ответственный за выпуск – Л.Ф. Соловейчик

Формат 60х90/16. Печать офсетная.

Гарнитура Ньютон.

Печ. л. 17,5. Тираж 2000 экз. Зак. № 237

Бумага офсетная № 1, плотность 80 г/м²

Издательский Дом «Интеллект»

141700, Московская обл., г. Долгопрудный,

Промышленный пр-д, д. 14,

тел. (495) 617-41-85

Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография № 1»
428019, г. Чебоксары, пр-т И. Яковлева, д. 15

КНИГА О ТОМ,
КАКУЮ РОЛЬ ИГРАЕТ
ХИМИЯ В НАШЕЙ ЖИЗНИ



ЛЕЕНСОН ИЛЬЯ АБРАМОВИЧ
Доцент химического факультета МГУ.
Автор нескольких сотен научно-популярных
и методических статей в российских
и международных изданиях, ряда книг
учебно-познавательного характера по
ключевым вопросам преподавания химии
в школе и в университетах.

www.id-intellect.ru

ISBN 978-5-91559-106-5



9 785915 591065