

# **Химия** журнал **и Химики**

**№ 4 (2009)**



**Содержание****Химия и другие науки**

Разноцветные озера	3
Криохимия: холод вместо спички	15
Химическое оружие на фронтах первой мировой войны	21
Химическая война в фотографиях	31
Первая германская химическая атака у города Ипр	37
Обезвреживание старых химических боеприпасов	49
Химические превращения поверхности твердых тел	51
Проблемы памяти	91
Гимн студентов-химиков	102
Химические фотографии	103

**Практическая химия**

Хлор	105
Монохлорид серы, дихлорид серы и хлористый тионил – иллюстрированное практическое руководство	134

**Юным химикам**

Химические вулканы	151
Фейерверк в стакане	180

**Фотографии опытов**

Химические водоросли	182
Огонь и порошки металлов	183



**Наука и образование**

Список «научных» публикаций компьютера – несостоявшееся 184  
пополнение

**Научный юмор**

Камень жизни	189
Здание и барометр	194
Законы Мерфи	196
Разное	202
★ Физик и математик	202
★ Разносторонний анализ феномена телевидения	203
★ Тараканы: гигиеническое нормирование	207
★ Хорошо там, где...	208
★ Короткие истории	209
Веселые картинки	218

**Литпортал**

Темнота и плесень	222
-------------------	-----

<b>О журнале Химия и Химики</b>	<b>244</b>
---------------------------------	------------

*Домашняя страница журнала:*

<http://chemistryandchemists.narod.ru>

*Видео опыты по химии:*

<http://chemistryandchemists.narod.ru/Video.html>



# Химия и другие науки

(Статьи)







## Разноцветные озера

В мире много природных цветных озер, которые окрашены во все цвета радуги. Причины, вызывающие необычный цвет воды могут быть самыми различными. Один из самых известных примеров - вулканические озера острова Флорес (Flores) в Индонезии. Три озера расположены в нескольких футах друг от друга в кратере большого щитообразного вулкана Кели Муту (Keli Mutu) Два из них окрашены в разные оттенки зеленого, а третье - черно-красное. Такие расцветки вызваны разным минеральным составом донных пород этих озер.



Трудно поверить, что поразительно яркие краски этих озер исключительно природного происхождения. Кратерные озера вулкана Кели Муту находятся в восточной части удлинённого острова Флорес, второго по величине среди Малых Сундских островов.

Щитообразный вулкан сформировался, когда жидкая лава вытекала из кратера и растеклась по большой территории. (Подобные вулканы могут занимать огромные пространства: диаметр вулкана Мауна-Лоа на Гавайях составляет около 190 км у



основания.) Кальдеры - котлообразные впадины - возникли там, где вершина вулкана провалилась. Именно водой, скопившейся в подобных кальдерах, и образованы озера в Кели Муту.



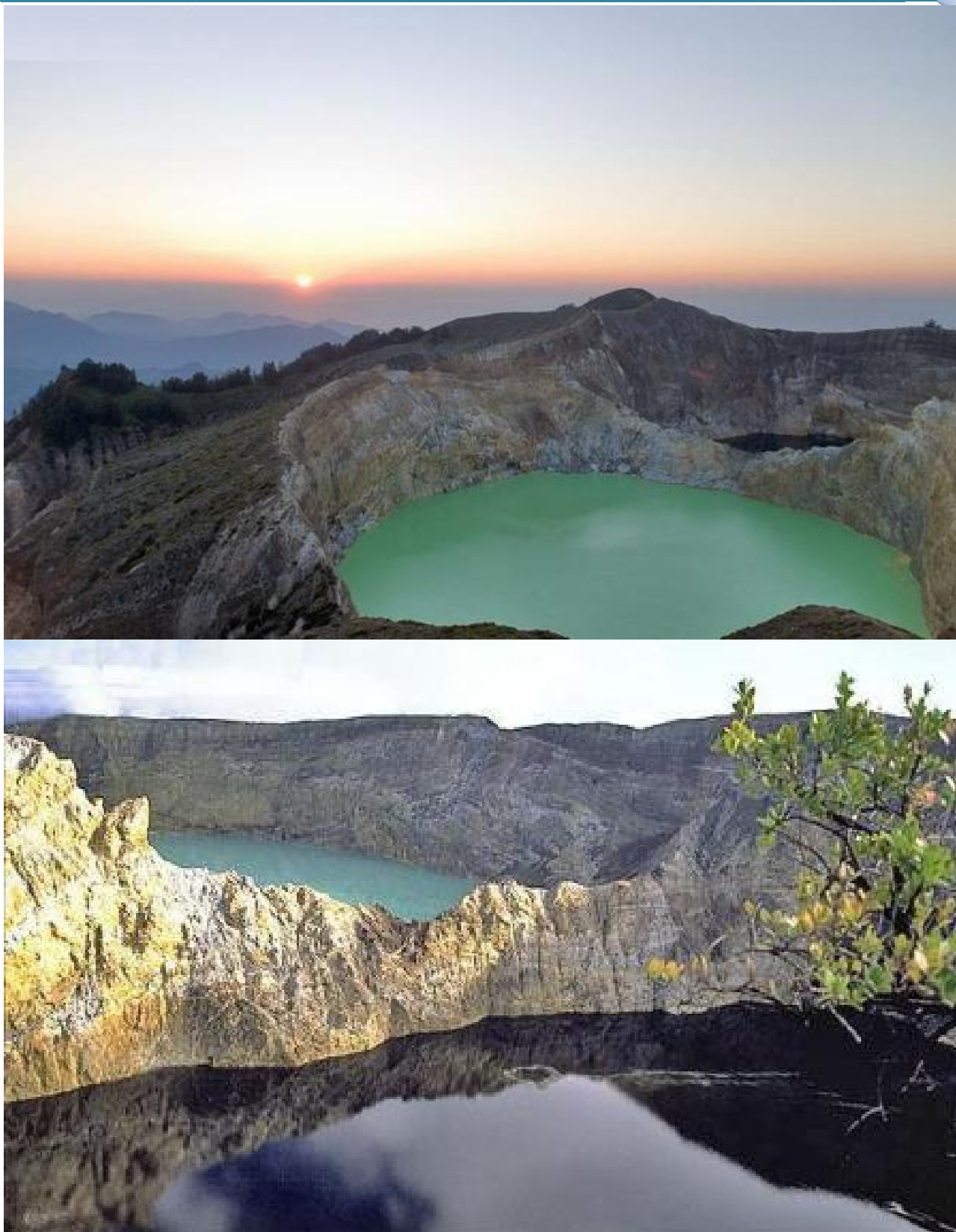
Все три озера носят романтические имена. Тивое Ата Поло означает "Озеро заколдованных людей", оно - темно-темно красное, теперь почти черное. Рядом с ним - Тивое Ноза Моери Коо Фай, что переводится как "Озеро юношей и девушек", оно - матового изумрудно-зеленого цвета. Третье - Тивое Ата Мбоепое - яркого, сочного зеленого цвета, с прозрачной водой.

Так почему же эти три озера в Кели Муту, хотя они и расположены совсем рядом, так не похожи друг на друга?

В Тивое Ноза Моери Коо Фай есть сольфатара, так называется постоянно курящаяся трещина, словно предупреждающая наблюдателей, что вулкан еще не уснул. Главными компонентами вулканических газов являются сероводород и хлороводород, которые непрерывно испускаются сольфатарой у озера. При соприкосновении с воздухом сероводород вступает в реакцию с атмосферным кислородом и превращается в серную кислоту. В водах Тивое Ноза Моери Коо Фай и Тивое Ата Мбоепое наблюдается высокая концентрация серной и соляной кислот. Кислоты разрушают донные породы, благодаря чему вода озера окрашена в ярко-зеленый цвет.

Тивое Ата Поло было когда-то роскошного пламенеюще-алого цвета, но постепенно становилось все темнее и темнее; его необычный цвет вызван содержащимся в породе железом. В расплавленной магме много силикатов, и некоторые из них отличаются высокой концентрацией железа. Под действием атмосферного кислорода образуются ярко-красные соединения железа, которые и окрашивает воду в озере в красный цвет.

Зеленые озера, сформированные вулканической деятельностью, встречаются и в других частях света, но нигде в мире больше нельзя увидеть зеленые и красные озера в таком тесном соседстве друг с другом. Вполне возможно, что разгадка этой головоломки скрыта в донных породах Тивое Ата Поло. Магма, извергшаяся из одного



Цветные озера вулкана Кели Муту. [svali.ru](http://svali.ru)

и того же вулкана, может обладать различным химическим составом.

Вероятно, донные породы Тивое Ата Поло содержат больше железа, чем донные





породы других озер; с другой стороны, не исключено, что кислотность в красном озере выше, чем в зеленых. Содержащие железо породы красного озера растворяются серной и соляной кислотами, изменяя его цвет.

Вулкан Кели Муту входит в "Огненное кольцо", окаймляющее Тихий океан. В Индонезии много огнедышащих гор, и геологи утверждают, что, как минимум, 132 вулкана проявляли активность за последние 10 000 лет.



Озеро Крейтер. [dic.academic.ru](http://dic.academic.ru)

В мире много подобных озер, заполнивших кратеры или кальдеры. Озеро Крейтер в Орегоне (Соединенные Штаты) - одно из самых известных. Кратер образовался около 7000 лет назад в Каскадных горах из-за активной деятельности вулкана Мазама, вершина которого провалилась после серии извержений, образовав

огромную кальдеру диаметром 10 км и глубиной 1219 м. Впадина быстро наполнилась дождевой и талой водой, и теперь это глубочайшее озеро США. В середине кальдеры находятся три вулкана, хотя в настоящее время над поверхностью воды поднимается лишь один - Зачарованный остров. В Новой Зеландии также есть зеленое и синее кратерное озеро - Тикитапу (Tikitapu) и Ротокакаи (Rotokakahi), лежащие бок о бок и разделенные лишь узким перешейком. Можно встать на перешеек и сравнить цвета двух озер, находящихся недалеко от Роторуа, в области кипящих гейзеров, грязевых озер и фумарол.

Но далеко не все цветные озера образовались в кратерах действующих вулканов. В Карпатских горах недалеко от города Свалява на высоте 700 метров над уровнем моря, расположено озеро Синяк. Растворенные в нем соединения серы придают воде интенсивную голубую окраску. Особенно много таких озер находится в горах Кавказа. Так, недалеко от озера Рица есть небольшое голубое озеро. Еще одно голубое озеро расположено в Черском ущелье Кабардино-Балкарии. Оно поражает ярким



Озера Тикитапу (слева) и Бланка [Вашингтон, США] (справа). [Wikipedia](#) и [priroda.su](#)

сине-зеленым цветом воды, напоминающей раствор медного купороса. Так окрашивают его воды соли различных металлов и большое количество сероводорода, которым снабжают озеро подземные источники. Исключительной красотой славится озеро Гек-Гель ("Голубое озеро"), которое расположено на высоте 1576 м в Асгунском ущелье. Небольшое по площади (0,8 кв. км.), но достаточно глубокое (93 м), оно широко известно ярко-голубым цветом. Окраска обусловлена тем, что воды озера содержат соли различных металлов и большое количество сероводорода, которым снабжают его многочисленные ручьи.



Озеро Гек-Гель [geocities.com](#)

Больше всего в мире белых озер. Только в России их около двадцати. На первый





взгляд, в таких озерах нет ничего необычного. Но стоит только ветру начать нагонять волны, как зеркальная водная гладь покрывается белыми барашками. Это вода, размывая глинистые берега, приобретает белый цвет.

На острове Кунашир - одном из Курильских островов - есть молочно-белое озеро, причем... кипящее. Оно заполнено крепким раствором серной и соляной кислот, со дна озера все время поднимаются горячие вулканические газы, которые и подогревают воду до кипения.



Озеро Кипящее. [kscnet.ru](http://kscnet.ru)

Белые, но не кипящие, озера известны на индонезийском острове Ява и на Японских островах.

Уникальные малиновые озера есть вблизи Астрахани. Они отличаются не только цветом, но и необычным, похожим на малиновый, ароматом. Именно поэтому когда-то соль, которая добывалась из этих озер в количестве 100 пудов ежегодно, считалась самой лучшей и поставлялась исключительно к столу императрицы Екатерины II. Окрашенная в бледно-розовый или оранжевый цвет, который, впрочем, на солнце скоро исчезал, она сохраняла стойкий аромат малины или фиалки. Такие свойства соли этих озер объясняются наличием в их водах мелких солелюбивых красных рачков артемий. Отмирая и разлагаясь, именно они и придают соли неповторимые запахи. Эти рачки являются излюбленным лакомством фламинго.

Озера с водой от розового до ярко-красного цвета известны и в песках пустыни

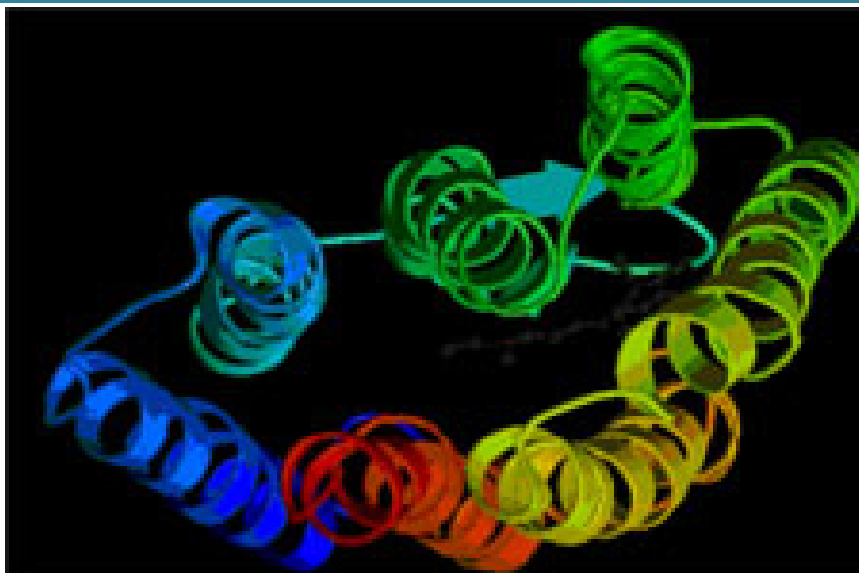


**Озеро Малиновое в Алтайском крае.**

Отчетливый розово-малиновый оттенок воде придает особый вид мелких планктонных рачков, живущих в озере. Особенно яркий малиновый цвет у озера весною, хотя и в остальные сезоны он заметен. [nature.1001chudo.ru](http://nature.1001chudo.ru)

Каракум в русле Узбоя, а также в Западной Сибири. Широко известное Малиновое озеро расположено на территории Кулундинской степи, на юге Западной Сибири. Но не только окраска выделяет его среди тысяч здешних озер. Дело в том, что в воде этого озера все время рождается и растет... камень. Как оказалось, вода в Малиновом озере насыщена солями магния, а подземные источники, его питающие, содержат карбонаты. Смешиваясь, эти растворы и образуют массу, которая сразу же каменеет. Местное население широко использует этот необыкновенный природный "завод строительных материалов", а ведь в условиях степи они остродефицитны.

В некоторых случаях "виновниками" розовой окраски воды в озерах являются пурпурные бактерии. В Итальянских Альпах на высоте 1182 м над уровнем моря расположено озеро Лаго-де-Торвел. В летнюю солнечную пору, когда вода в озере нагревается до температуры не ниже 16°C, оно становится красным. Этим озеро обязано активному размножению в этот период своеобразных микроорганизмов.



Трехмерная структура белка бактериородопсина [student.km.ru](http://student.km.ru)

Окраска таких микроорганизмов обусловлена наличием светочувствительного белка бактериородопсина, который содержится в некоторых бактериях, живущих в соленых озерах. Благодаря этому белку бактерии могут использовать энергию солнечного света. В этом смысле белок аналогичен хлорофиллу. Но по своему строению бактериородопсин является «родственником» не хлорофилла, а другого светочувствительного белка – родопсина. Родопсин играет важнейшую роль в механизме зрения человека и животных.

Озера с красной водой встречаются также на берегах Средиземного моря в Западной Европе, в Боливии, Японии.

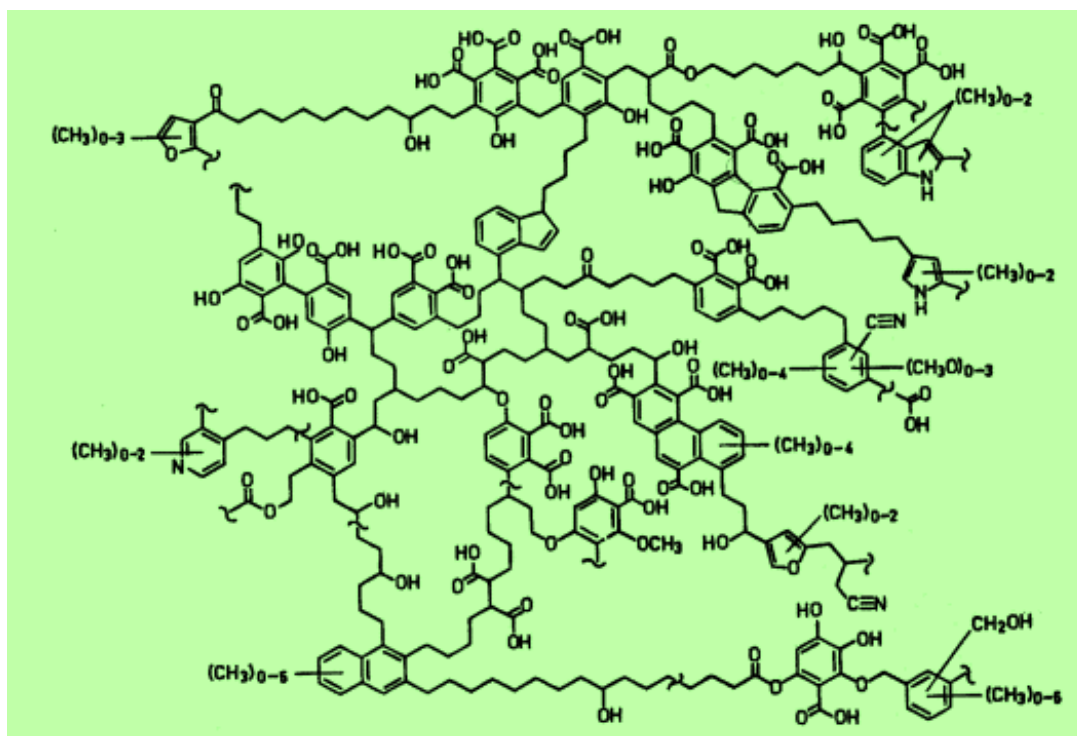
На японском острове Кюсю есть уникальное двухцветное озеро. Одна половина его стала желтого цвета (благодаря сере), а другая из-за окислов железа - розовой.

Название Сарыкуль или Сариколь, что означает «желтое озеро», носят многие озера. Самое большое из них расположено в Челябинской области России. Вода в этом озере своим цветом напоминает сильно разбавленный кофе из-за того, что в ней взвешено много частичек глины в результате постоянного размывания берегов.

Много на Земле и черных озер. В большинстве случаев это обусловлено наличием гумусовых веществ (гуминовых и фульвокислот), которые образуются при разложении остатков растительности. Не редко на дне таких озер содержится торф. Но так бывает не всегда. Например, в озере Кахинайдаах, расположенном в Якутии, вода окрасилась от контакта с продуктами горения угля. Это озеро находится во впадине, где несколько тысячелетий назад горело месторождение каменного угля. После многих лет пожара впадину затопила вода.



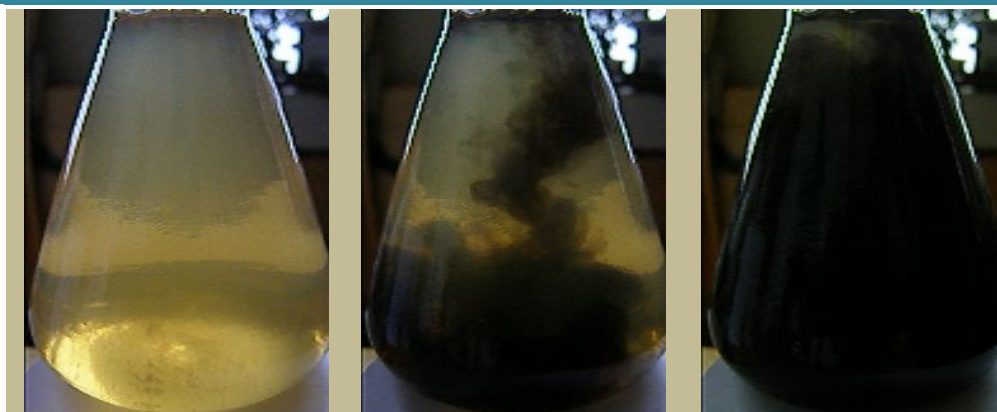
Раствор фульвокислот (фото В.Н. Витер)



Гипотетическое строение молекул фульвокислот – одного из компонентов гумусовых веществ.  
[discovery.kcpc.usyd.edu.au](http://discovery.kcpc.usyd.edu.au)

В Алжире недалеко от города Сиди-Бель-Аббес в горах Атлас котловина озера заполнена интенсивно окрашенной водой. В озеро впадают две реки. Воды одной из них содержит большое количество солей железа, другая богата растворенными гумусовыми веществами. Данные вещества являются природными полифенолами, подобно танинам, которые содержатся в обыкновенном чае. Как известно,





**Взаимодействие  
зеленого чая с  
раствором хлорида  
железа (III). Зеленый  
чай содержит  
таннины – природ-  
ные полифенолы**  
(фото В.Н. Витер)

полифенолы реагируют с солями железа (III), образуя интенсивно окрашенные комплексы. Поэтому не удивительно, что вода в озере похожа на чернила.

В озере Пич-Лейк вода похожа на асфальт. Это наиболее известная достопримечательность острова Тринидад (Венесуэла). Пич-Лейк является самым крупным естественным резервуаром асфальта. Оно содержит примерно 40 % битума и 30% глины, остальное - соленая вода. Как ни странно, по озеру расположены небольшие островки, покрытые растительностью, даже небольшими деревцами.

Поверхность озера упругая и маслянистая, если попробовать «зачерпнуть» его «воду», она потянется нитями густого дегтя. Это озеро никак не назовешь неподвижным: на поверхности медленно расходятся к берегу от центра странные густые волны, когда новая порция дегтя поднимается из глубин. Или оно вдруг начинает бурлить и пузыриться: так поднимаются к его поверхности из глубины сернистые газы. Однажды на поверхности показался ствол дерева, а через две недели



**Озеро Пич-Лейк**  
nature.1001chudo.ru





Озеро Пич-Лейк [nature.1001chudo.ru](http://nature.1001chudo.ru)

опять исчез. Дождевая вода собирается в углублениях между складками, и битумные масла растекаются по этим лужицам, заставляя их переливаться на солнце всеми цветами радуги.

Асфальт озера на вид такой плотный, что его вполне можно использовать по назначению – ходить по нему, и даже, возможно, ездить. Но это опасно - часть озера всегда остается мягкой. И оно способно коварно поглотить, скажем, зверя, наивно забредшего на его зыбкую почву. В самых глубинах Пич-Лейк обнаружили кости некогда проглоченных озером динозавров.

Как же возможно столь странное явление – озеро жидкого асфальта? Оказывается, впадина глубиной около 80 метров, бывшая некогда кратером вулкана, и сейчас соединена с его жерлом. И нефть, медленно поднимаясь на поверхность, теряет часть летучих веществ. А затем, реагируя с органикой, разными путями попадающей в «воды» озера, становится тем самым веществом, которым так выгодно



и удобно покрывать дороги. Асфальт, добываемый из озера, имеет самое высокое качество. Одна из наиболее символически нагруженных дорог мира – аллея Пэлл-Мэл в Лондоне, которая ведет к Букингемскому, дворцу выложена природным асфальтом из Пич-Лейк.



Вулканическое озеро (север Японии). [japanesekingdom.net](http://japanesekingdom.net)



Глубокое красное озеро на перевале Sanetsch в Швейцарии. [priroda.su](http://priroda.su)

Составил В.Н. Витер.

Использованы материалы: [naturewonders.chat.ru](http://naturewonders.chat.ru), [anomalia.kulichki.ru](http://anomalia.kulichki.ru), [malinoveozero.narod.ru](http://malinoveozero.narod.ru), [nature.1001chudo.ru](http://nature.1001chudo.ru)



## **Криохимия: холод вместо спички**

**В.В. Смирнов**



Чиркнув спичкой, мы можем зажечь на кухне газ, а затем с помощью огня подвергнуть пищу целой гамме химико-кулинарных превращений. Если же нам нужно сохранить продукты свежими, мы можем убрать их в холодильник.

То, что при нагревании скорость реакций возрастает, а при охлаждении уменьшается, подтверждается и опытом многих поколений химиков-экспериментаторов. Теория же лишь узаконила эти наблюдения: согласно уравнению Аррениуса скорость химического превращения должна резко падать с понижением температуры, так как чем менее интенсивно тепловое движение частиц, тем меньше у них шансов прореагировать при столкновении.

Впрочем, сейчас известны примеры, когда превращения веществ успешно идут и при весьма низких температурах: так происходит, когда замороженная смесь реагентов подвергается радиационной обработке или обработке активными свободными радикалами; иногда реакции идут даже при температуре кипения жидкого гелия, так как в этом случае в дело вступают сложные квантовые эффекты.

Но все это особые случаи. А можно ли привести пример, когда стремление веществ прореагировать между собой действительно бы закономерно возрастало с понижением температуры, как бы вопреки закону Аррениуса?

Еще в начале нынешнего века было замечено, что иногда скорости химических превращений, вопреки всякой логике, возрастают при понижении температуры; так происходит, скажем, при окислении NO кислородом, при переходе от  $-78^{\circ}\text{C}$  к  $-185^{\circ}\text{C}$ . Немало подобных необычных примеров набралось и среди реакций органических соединений, причем иногда понижение температуры приводило не только к ускорению процесса, но даже к образованию новых продуктов.

В нашей стране систематическим изучением этого явления занимаются сотрудники кафедры кинетики химического факультета МГУ под руководством профессора Г.Б. Сергеева. Толчком к работе в этом направлении послужило в общем-то случайное событие. При изучении реакции газообразного этилена с хлором (обычно эта реакция идет с относительно небольшой скоростью), были обнаружены заметные количества продукта, дихлорэтана, как раз в той части установки, которая охлаждалась





жидким азотом, где готовый дихлорэтан никак оказаться не мог. Для проверки смесь этилена с хлором была заморожена до  $-196^{\circ}\text{C}$ , а потом медленно нагрета. И как только температура достигла  $-170^{\circ}\text{C}$ , произошел взрыв! К счастью, этот взрыв не только не причинил вреда экспериментатору, но привел к возникновению нового научного направления.

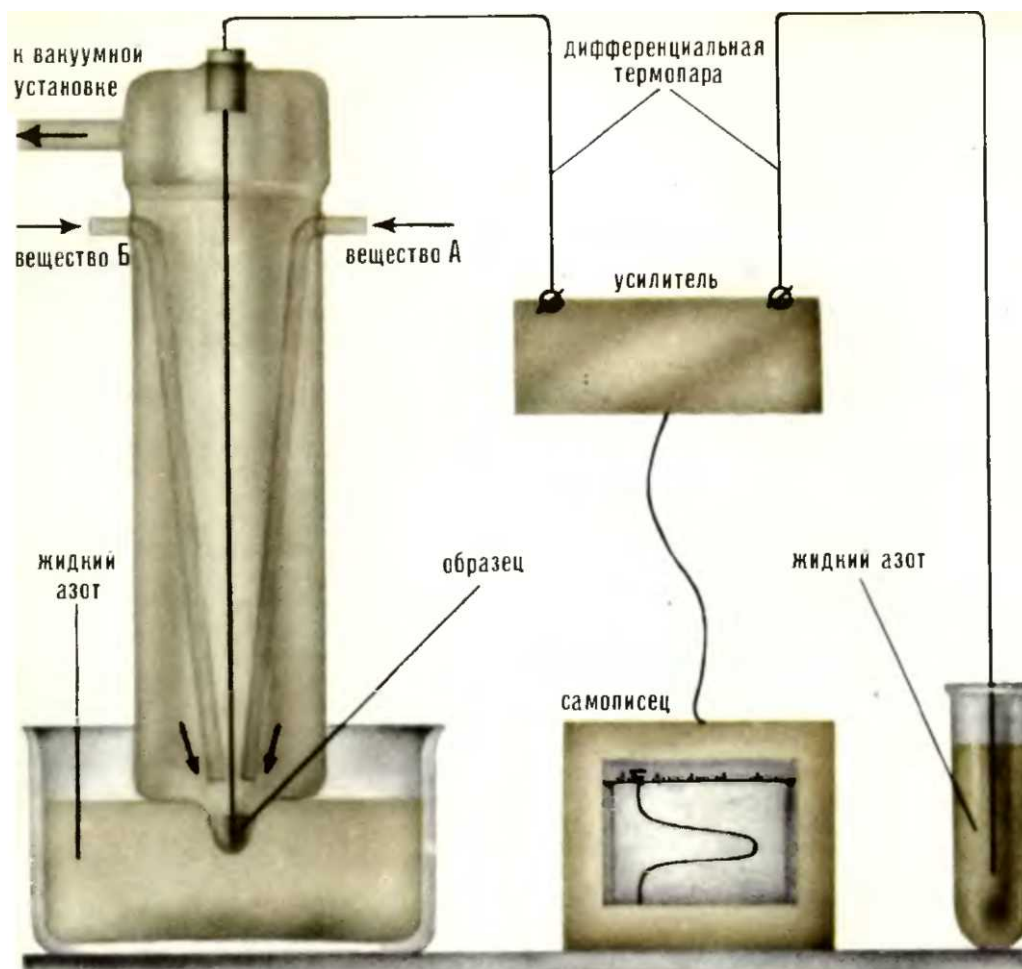


Схема простейшего прибора для исследования низкотемпературных реакций

Схема прибора, используемого для изучения быстрых процессов, протекающих при температуре кипения жидкого азота, изображена на рис. Он представляет собой стеклянный сосуд, в котором поддерживается вакуум; к нижней части сосуда, охлаждаемой жидким азотом, подводятся газообразные реагенты, которые намораживаются на дне. Затем сосуду дают очень медленно нагреваться (со скоростью около  $0,01$  град./с), регистрируя температуру термопарой, один конец которой находится при температуре образца, а другой — при температуре кипения жидкого азота. Как только реакция начинается, температура резко возрастает, и этот скачок регистрируется на ленте самописца. И хотя теперь коварные свойства низких температур хорошо известны, приходится принимать особые меры предосторожности

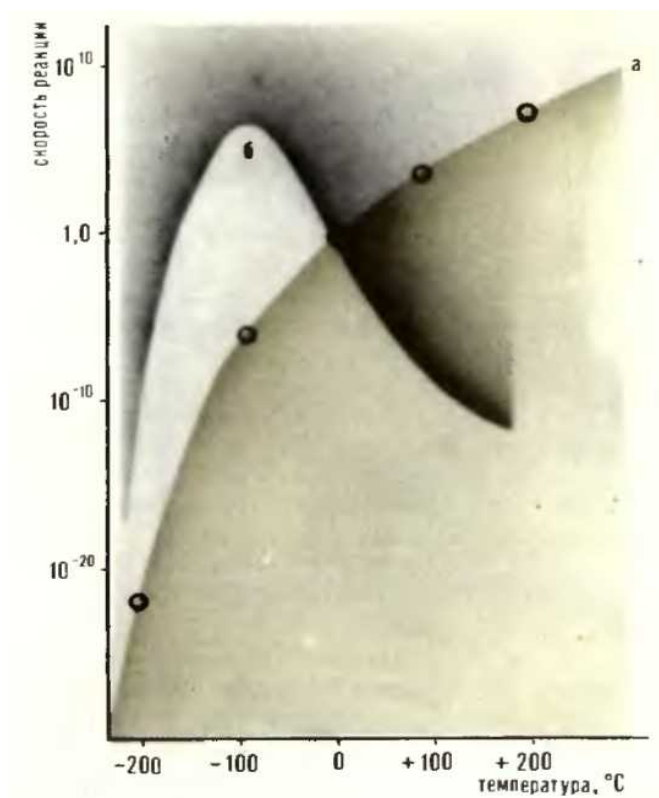


для того, чтобы вслед за очередным скачком пера самописца не произошел взрыв...

### НИЖЕ ТОЧКИ ЗАМЕРЗАНИЯ

Как уже говорилось, в замороженных системах реакции могут вызываться ионизирующими излучениями и свободными радикалами, причем, иногда на скорости процесса могут сказываться квантовые эффекты. Однако в чем заключается механизм явления, если система находится при температуре, когда квантовые эффекты еще никак не могут проявиться, а излучение на нее не действует?

Чтобы молекулы могли прореагировать, они должны столкнуться, и энергии этого столкновения должно хватить для того, чтобы перевести их в активное состояние, после чего и становится возможной химическая перестройка. При замерзании жидкости подвижность составляющих ее частиц резко уменьшается, и дальнейшее охлаждение должно вроде бы сделать еще менее вероятными активные столкновения. Но, уже говорилось, с понижением температуры замерзшего раствора скорость очень многих процессов растет, достигает максимума при температуре на 10—20°C ниже точки замерзания (в этот момент скорость реакции может быть в 100—10000 раз выше скорости в жидкой фазе!) и лишь затем вновь начинает уменьшаться (рис.). Попробуйте после этого сказать, что хранить продукты в холодильнике (как раз при температуре от —10 до —20°C) — лучший способ предохранить их от порчи...



[media.photobucket.com](http://media.photobucket.com)

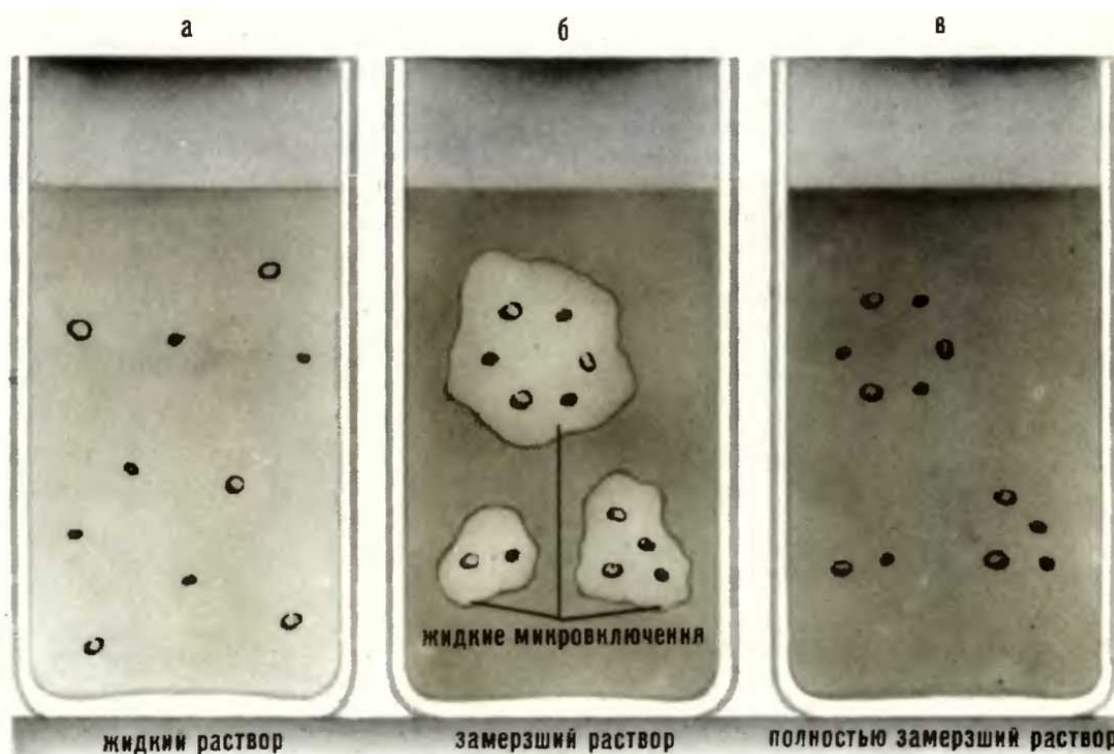
Скорость реакции, подчиняющейся закону Аррениуса, монотонно растет с повышением температуры (а); в некоторых случаях скорость процесса имеет максимум ниже температуры замерзания системы (б)





Но как бы то ни было, можно высказать, например, такую гипотезу о причине наблюдаемого явления. Когда смесь реагентов затвердевает, то в нем остаются области с высокой подвижностью молекул — эти области часто называют жидкими микровключениями. В этих микровключениях концентрация растворенных веществ оказывается повышенной (причем есть основания полагать, что свойства вещества, находящегося в жидких микровключениях, отличаются от свойств обычных жидкостей), число соударений между частицами возрастает и скорость реакции увеличивается; поэтому эффект ускорения реакций в замороженных системах более заметен в разбавленных растворах. И только при дальнейшем понижении температуры, когда замерзают и микровключения, скорость реакции начинает резко снижаться (рис.).

Так почему же все-таки холодильники для продуктов делают свое полезное дело? А очень просто: в них резко уменьшается активность микроорганизмов. Если же задача заключается в том, чтобы существенно уменьшить скорость нежелательных реакций (в том числе и биохимических, протекающих под действием ферментов), можно рекомендовать либо глубокое охлаждение, либо хранение при температуре чуть выше точки замерзания растворителя.



В жидкофазной системе скорость обычных, реакций определяется столкновениями молекул по всему объему раствора (а); немного ниже точки замерзания реакция может идти только внутри жидких микровключений, где подвижность молекул оказывается повышенной (б); лишь при дальнейшем понижении температуры жидкие микровключения замерзают, тоже, и скорость реакции начинает падать (в)



## ОТ КОЛБЫ ДО КОСМОСА

Исследование реакций, протекающих при низких температурах, способствовало серьезному прогрессу в понимании закономерностей, лежащих в основе многих практически важных процессов, в частности процессов полимеризации. А возможность идентификации и, нередко, выделения в чистом виде нестабильных в обычных условиях частиц делает низкотемпературную химию уникальным методом изучения механизмов химических реакций.

Химия низких температур в своем развитии тесно смыкается с другой новой областью естествознания — криобиологией. Создание научных представлений о воздействии холода на живые организмы и их структуры невозможно без выяснения влияния низких температур на совокупность биохимических превращений, особенно ферментативных, происходящих в живых клетках и тканях. Поэтому можно предполагать, что в ближайшее время начнет бурно развиваться еще одно новое научное направление — криобиохимия. Перед этой наукой стоят такие важнейшие задачи, как исследование закономерностей адаптации живых организмов к низким температурам, решение проблемы консервации различных тканей, изучение влияния замораживания и размораживания на жизнеспособность клеток и структуру клеточных мембран и т. д. Одна из крупнейших задач, стоящих перед криобиохимией,— это разработка способов длительного анабиоза высших организмов и человека.



astronet.ru

Криохимия открывает новые пути и к познанию химии космического пространства. Значительная доля массы нашей Вселенной находится в виде холодных газовых облаков, космической пыли, так называемых черных туч и других объектов с температурой ниже  $-100^{\circ}\text{C}$ . В этих

образованиях наряду с инертными газами и водородом содержатся  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  и т. д., а также достаточно сложные органические молекулы. Поэтому нет сомнений, что в космосе происходят разнообразные криохимические превращения, особенно



если учесть, что в межзвездном пространстве нет недостатка в излучениях высоких энергий. Можно даже предположить, что органические соединения, возникающие в результате низкотемпературных реакций, служат основой, на которой во Вселенной рождается жизнь. В пределах же Солнечной системы низкотемпературные реакции несомненно идут в атмосферах планет-гигантов; они способны также играть заметную роль в эволюции комет. Важной задачей химии низких температур служит также исследование газофазных процессов, происходящих в стратосфере Земли.



Зеленоватая окраска кометы Лулин, вероятно, обусловлена свечением циана и других углеродсодержащих молекул

astronet.ru

Широкие перспективы открывает химия низких температур в области химического синтеза. Сочетание высокой скорости с высокой селективностью делает многие низкотемпературные процессы перспективными в смысле возможности создания на их основе безотходных процессов химической технологии.

В качестве примера можно привести получение дихлорэтана из этилена и хлора. В обычных условиях эта реакция наряду с основным продуктом дает заметные количества полихлорэтанов и других примесей. Но если вести процесс при низких температурах, выход дихлорэтана достигает 99,9% и выше, а его чистота ограничивается лишь наличием примесей в исходных веществах

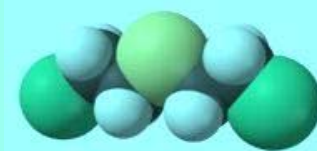
Конечно, вряд ли стоит использовать низкотемпературную технологию для получения и без того доступного растворителя. Однако в тонком органическом синтезе, где чистота и выход продукта имеют особое значение, криохимические процессы могут оказаться весьма эффективными. Уже сейчас в разных странах действуют установки для низкотемпературной полимеризации, дающие полимеры высочайшего качества.

Конечно, это только начало. Но нет сомнений, что низкотемпературный синтез в недалеком будущем займет достойное место среди процессов химической технологии.

(Химия и жизнь)



## Химическое оружие на фронтах первой мировой войны



### Кампания 1914 года - первые опыты

#### ПЕРВЫЕ ОПЫТЫ.

Из химического оружия, могущего быть использованным с началом мировой войны, существовали лишь: в Германии - огнеметы, ещё мало усовершенствованные, и во Франции - 26-мм ружейные гранаты с бромацетоном. Последнее рассматривалось как подсобное средство для крепостной войны.

Еще в самом начале войны работы по созданию химического оружия проводили оба противника. В частности, задолго до второй битвы на Ипре британцы искали возможность применения химических веществ в боевых действиях. Первоначально они склонялись к несмертельным ОВ<sup>1</sup> слезоточивого действия (например, этилиодацетата). Неблагоприятное для британцев развитие войны заставило их искать более опасные химические соединения, однако, без особого успеха. Стоит только упомянуть, что на самом высоком уровне было предложено использовать в качестве боевого ОВ диоксид серы SO<sub>2</sub> (!). Тем временем немцы достигли гораздо больших успехов в создании химического оружия, поэтому лидерство в применении ОВ в широком масштабе принадлежит Германии.

Как известно, уже в сентябрьских боях на реке Марне и на реке Эн обе воюющие стороны ощущали большие затруднения в снабжении своих армий снарядами. С переходом в октябре-ноябре к позиционной войне не осталось никакой надежды, особенно для Германии, осилить укрытого мощными окопами противника с помощью обыкновенных артиллерийских снарядов. ОВ же обладают мощным свойством поражения живого противника в местах, не доступных действию самых могучих снарядов. И Германия первая стала на путь широкого применения ОВ, обладая наиболее развитой химической промышленностью.

Тотчас же после объявления войны Германия начала производить опыты (в

<sup>1</sup> Отраваляющие вещества



физико-химическом институте и институте имени Кайзера Вильгельма) с окисью какодила  $(\text{CH}_3)_4\text{As}_2\text{O}$  и с фосгеном в целях возможности использования их в военном отношении. Опыты были вскоре прекращены ввиду взрыва, происшедшего в лаборатории. Затем в Берлине была открыта Военная газовая школа, в которой были сосредоточены многочисленные депо материалов. Там помещалась особая инспекция. Кроме того при военном министерстве была образована особая химическая инспекция А-10, специально занимавшаяся вопросами химической войны. Центром производства ОВ явился Леверкузен, где было произведено большое количество материалов. В 1915 году туда была переведена из Берлина Военная химическая школа. Последняя имела 1500 человек технического и командного персонала и особо в производстве несколько тысяч рабочих. В её лаборатории в Гюште работали безостановочно 300 химиков. Заказы на отравляющие вещества были распределены между различными заводами.



Фриц Габер - один из пионеров применения химии в военном деле.

Первые опыты по применению ОВ в виде так называемого "снаряда №2" (10,5-см шрапнель с заменой в ней черного пороха сернокислым дианизидом) были произведены германцами в октябре. 27 октября этот снаряд был применен на западноевропейском театре в атаке на Нев-Шапель в количестве 3000. Хотя его раздражающее действие оказалось невелико, но, по германским данным, применение его облегчило взятие Нев-Шапеля. В дальнейшем он был снят с вооружения.

В итоге 1914 год (его конец) кладет только начало исследовательской деятельности в Германии по изысканию ОВ, главным образом артиллерийских боеприпасов. Это были первые попытки снаряжения снарядов ОВ. Но в то время в производстве снарядов наступил кризис, а кроме того высшее командование сомневалось в возможности получения массового эффекта при изготовлении газовых снарядов. Тогда доктор Габер предложил применить газ в виде газового облака.

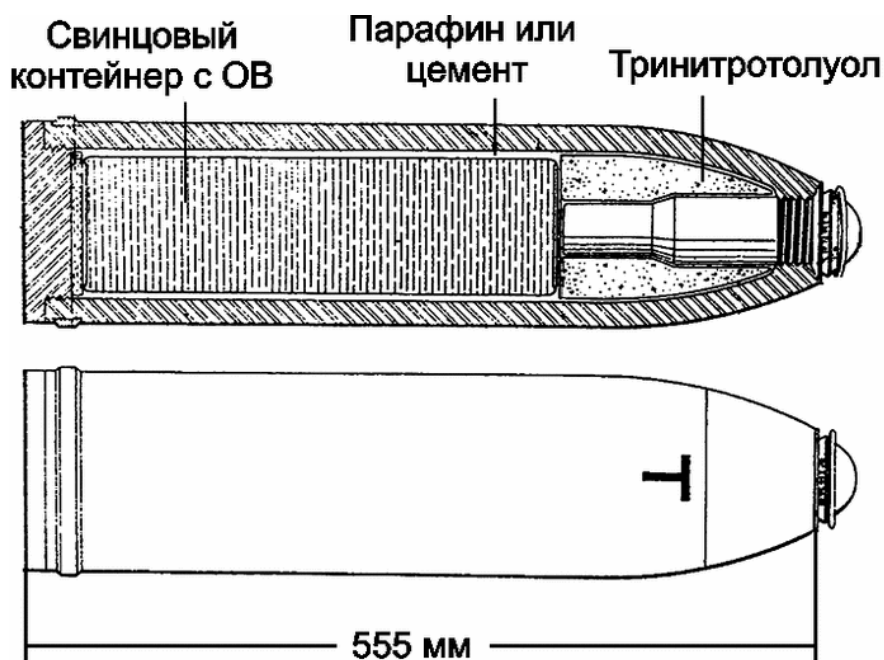
Первые попытки использования ОВ были проведены в таком незначительном масштабе и с таким незначительным эффектом, что никаких мер по линии противохимической защиты союзниками принято не было.





## ПЕРВЫЕ ГАЗОБАЛЛОНЫЕ АТАКИ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ

В январе германцы закончили разработку нового химического снаряда, известного под маркой "Т", 155-мм артиллерийской гранаты с сильным бризантным действием и раздражающим химическим веществом (ксилилбромид), впоследствии замененным бромацетоном и бромэтилкетонем. В конце января германцы применили его на фронте в левобережной Польше в районе Болимова, но в химическом отношении безуспешно, вследствие низкой температуры и недостаточного массирования стрельбы.



Германский 155-мм гаубичный снаряд («Т-снаряд»), содержащий ксиллбромид (7 фунтов — около 3 кг) и разрывной заряд (тринитротолуол) в носовой части.

В январе же французы отправляют на фронт свои химические 26-мм ружейные гранаты, но оставляют их пока без применения, так как войска ещё не были обучены, кроме того еще не было средств защиты.

В феврале 1915 года германцы производят удачную огнеметную атаку под Верденом.

В марте французы впервые применяют химические 26-мм ружейные гранаты (бромацетон) и подобные им химические ручные гранаты, и те и другие без каких-либо заметных результатов, что являлось вполне естественным для начала.

2 марта в Дарданельской операции была удачно применена английским флотом



дымовая завеса, под защитой которой английские тральщики спаслись от огня береговой турецкой артиллерии, начавшей их расстреливать во время работы по вылавливанию мин в самом проливе.

В апреле же у Ньюпора во Фландрии германцы впервые испытали действие своих гранат "Т", содержащих смесь бромистого бензила и ксилила, а также бромированные кетоны.

Апрель и май ознаменовались первыми уже весьма ощутительными для противников случаями массового применения ОВ в виде газобаллоновых атак: на западноевропейском театре, 22 апреля, у Ипра и на восточноевропейском театре, 31 мая, у Воли Шидловской, в районе Болимова.

Обе эти атаки впервые в мировой войне с полной убедительностью показали всем участникам этой войны:

1) какой действительной мощностью обладает новое оружие - химическое;

2) какие широкие возможности (тактические и оперативные) заложены в нем;

3) какое исключительно важное значение имеют для успешности его применения тщательная специальная подготовка и обучение войск, и соблюдение особой химической дисциплины;

4) какое важное значение имеют средства ПХО. Именно после этих атак командование обеих воюющих сторон занялось практическим разрешением вопроса боевого использования химического оружия в соответствующем масштабе и приступило к организации химической службы в армии.



Первые противохимические маски британской армии (ткань, пропитанная раствором тиосульфата натрия)



Лишь после этих атак перед обеими воюющими сторонами стал во всей остроте и широте вопрос о противогазах, который осложнялся отсутствием опыта в этой области и разнообразием ОВ, которые стали применять обе стороны в течение всей войны.

Именно после этих атак началась "ВОЙНА ГАЗА С ПРОТИВОГАЗОМ".

#### Кампания 1916 года - война газа с противогазом

В соревновании газа с противогазом последним также был достигнут значительный успех. В начале этого года французы ввели на снабжение армии новый усовершенствованный противогаз "Маска М-2", который защищал от хлора, фосгена и дифосгена, и одновременно был принят на снабжение громоздкий коробчатый респиратор Тиссо. В 1916 году германский противогаз получил трехслойный патрон



supotnitskiy.ru

#### Французские артиллеристы в противогазных масках ведут огонь

поглощавший фосген. В России помимо усовершенствованной влажной маски вошел в употребление коробчатый противогаз Зелинского-Кумманта и несколько худший противогаз Горного института.

1916 год ознаменовался введением нового вида химического оружия - артиллерийских химических снарядов (французский - фосгеновый и германский - дифосгеновый - "зеленый крест"). Однако стрельба этого вида в 1916 году проводилась скорее в порядке опыта.

В 1916 году огромное развитие получил газобаллонный способ химического нападения, причем применять этот способ кроме германцев стали англичане и французы (менее удачно) и русские (еще менее удачно). Типичным газом атаки



**Французский солдат в  
противохимической маске М-2.**

сделался хлор в смеси с фосгеном. Пытались также применять еще хлор с хлорпикрином.

Первая газобаллонная атака со стороны русских войск была произведена 5-6 сентября 1916 года в районе Сморгони.

Первая огнеметная атака в истории была проведена германцами 9 ноября 1916 года (в районе к северу от Барановичи) у Скробовского ручья.

В связи с развитием газобаллонных атак, в 1916 году получила начало своего развития и дымовая завеса, ставшая обычным спутником не только газобаллонных атак, но и всякой атаки пехоты, прикрытием которой и должна служить дымовая завеса.

В конце 1916 года появилось новое химическое оружие - "газометы", примененные англичанами.

#### Кампания 1917 года - год большой военной химии

Если в начале 1917 года первый и главный вид химического нападения - газобаллонный - достиг своего кульминационного развития, то середина и особенно конец 1917 года характеризуются ослаблением этого вида химического нападения в силу, во-первых, поднятия химического обучения и, во-вторых, в силу появления более мощной и удобной его замены - газометанием и химической артиллерийской стрельбой. Чрезвычайно большая затрата сил на организацию газобаллонного нападения, возможность которой стояла в зависимости от такого капризного фактора, как метеорологические условия, значительная угроза потерь среди своих войск и главным образом отсутствие тактической гибкости и управляемости - вот причины, которые привели в конце 1917 года к полному отказу от применения газобаллонных атак. Нельзя ещё раз не отметить, что это могучее вначале, благодаря неожиданности и отсутствию защиты, средство борьбы ни разу не вышло из тактической области, ни разу не сделалось фактором оперативного прорыва при полной к тому возможности. В





1917 году так же, как и в 1916 году, газобаллонные атаки служили средством для истощения противника и нанесения ему потерь. Но такие цели разумно было ставить, как преддверие большой решающей операции; однако история не даёт примеров к этому. Таким образом, можно с полной уверенностью сказать, что газобаллонная атака, вернее ее могущество, как фактор прорыва, ни одной из воюющих сторон использовано не была.

В 1917 году центр тяжести в области применения химического оружия переносится на артиллерийские химические снаряды. С одной стороны, такая техника обеспечивает более эффективное использование отравляющих веществ (иприт, арсины), с другой - вырабатываются уже как технические, так и тактические основания для применения химических артиллерийских снарядов в условиях боевой обстановки. По словам Брухмюллера "не было ни одного случая стрельбы с цветным крестом, чтобы неприятельская артиллерия, стоявшая на совершенно закрытых позициях, не была приведена к молчанию".

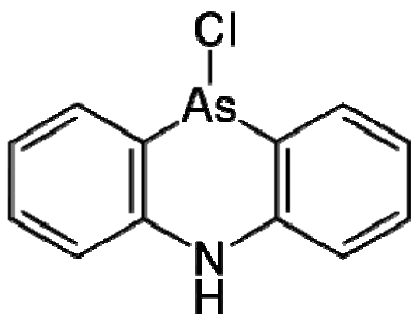


**Разрывы химических снарядов**

В 1917 году на арене борьбы появляется новое средство химического нападения, тактически более подвижное, нежели баллонная атака - газометы. Их предшественниками были минометы, из которых в 1915 и 1916 годах производили стрельбу химическими минами.

Массовость применения, основанная на теоретических и практических опытах, придала новому виду химической борьбы - стрельбе химическими снарядами и газометанию - оперативное значение.

В июле 1917 года были впервые введены в употребление германцами арсины, раздражающие "чихательные" твердые вещества, применявшиеся в виде ядовитых



Адамсит

дымов для преодоления защитного действия противогазов. Наиболее типичным

представителем этой группы ОВ являются твердые вещества: дифенилхлорарсин, дифенилцианарсин и адамсит. Снаряды с арсинами получили название "синий крест", они были впервые употреблены германцами в ночь

с 10 на 11 июля против англичан близ Ньюпора во Фландрии.

В ночь на 13 июля 1917 года под Ипром для обстрела английских окопов и частично французских германцы вводят новое могучее ОВ - дихлордиэтилсульфид, названное английскими солдатами по запаху, напоминающему горчицу, "горчичный газ", а французами - по месту первого своего применения под Ипром - "ипритом". Артиллерийские снаряды, начиненные ипритом, были названы германцами "желтый крест"

Бой возле г. Ипр ([zapizki.blogspot.com](http://zapizki.blogspot.com))

В области усовершенствования защитных средств 1917 год оказался бессильным перед ипритом и арсинами, поставив проблему изыскания средств для защиты всего тела бойца. Одной и главной целью конференции, которая состоялась 16 сентября 1917 года в Париже с участием представителей от США, Англии, Бельгии, Италии и Франции, была выработка мероприятий по защите от иприта.

Германцы в трехслойный патрон своего противогаса с целью усиления его в 1917 году ввели изменения с целью усиления защитной мощности по хлорпикрину,



получив так называемый патрон 11-С-11. Также введен был в употребление германский кожаный противогаз. В этом же году немцы первые ввели конские противогазы. Французы, англичане и американцы также создали конские противогазы.

8 апреля 1917 года малый английский коробчатый респиратор получил добавочный патрон, защищавший от газов кислотного характера и фосгена; наличие ваты защищало от дымообразующих хлористых соединений.

В апреле же во Франции был введен в употребление противогаз Тиссо малого образца. В ноябре французы начали вводить на снабжение свой новый противогаз A.R.S., мало отличавшийся по конструкции от германского.

В ноябре же американцы приступили к изготовлению противогаза, (так называемой "маски Конеля"), сконструированного на основе не удовлетворившего американцев английского коробчатого противогаза. Первые 1000 противогазов этого типа получили на снабжение лишь в мае 1918 года.



**Британские солдаты во время сражения при Сомме**

#### Кампания 1918 года - химическое оружие как оперативный фактор

В 1918 году химическое оружие сравнялось по своему значению с другими видами вооружений. Влияние химических средств, бросаемых в неприятеля, не только из баллонов, но также из минометов, газометов и в виде артиллерийских снарядов, получило такое значение, что 26,4% потерь американской армии были причинены химическими средствами. Из различных же видов химического оружия главным и преобладающим в 1918 году становится артиллерийский снаряд. Так, в течение 1918 года более 90% израсходованных германской армией ОВ было использовано в артиллерийских снарядах.



**Миномет (мортира) Стокса**

Главнейшими способами химического нападения становится поражение противника парами и каплями иприта, заражение местности и пробивание противогазов при помощи арсинов. Помощниками артиллерии являются химические минометы.

Артиллерийская химическая борьба становится обязательным фактором каждой большой операции, как немцев, так и союзников.

В феврале Франция перешла к коробчатым противогазам со специальными фильтрами против "синего креста", недостаточно оправдавшими, однако, возложенные на них надежды.

К 1918 году противогаз настолько был усовершенствован и заслужил доверие войск, что стал необходимым предметом боевого снаряжения бойца. По словам Фрайса, это заключение прекрасно иллюстрируется описанием предметов снаряжения, брошенного 10000 отступавшими солдатами британской армии и подобранного во время большого германского наступления на Амьен в марте 1918 года: из них более 6000 побросали свои ружья; в несколько меньшем числе были оставлены шлемы, но противогаз бросили только 800 из 10000. Противогаз не является особо удобоносимым аппаратом, и английский тип его не представлял в этом отношении исключения; но солдат знал, что в случае газовой атаки у него не остается никаких шансов на спасение, если он потеряет свою маску. Вследствие этого он сохранял её в то время, как побросал почти все остальное, что у него было. Боец осознал, что "НЕ СТРАШЕН ГАЗ - КОЛЬ ЕСТЬ ПРОТИВОГАЗ".

(Из книги А.Н. ДЕ-ЛАЗАРИ ХИМИЧЕСКОЕ ОРУЖИЕ НА ФРОНТАХ МИРОВОЙ ВОЙНЫ 1914-1918 гг.)





## Химическая война в фотографиях



Один из первых опытных образцов  
противохимического костюма.  
Великобритания, 1916 год.  
Музейный экспонат брюссельского  
Музея Войн



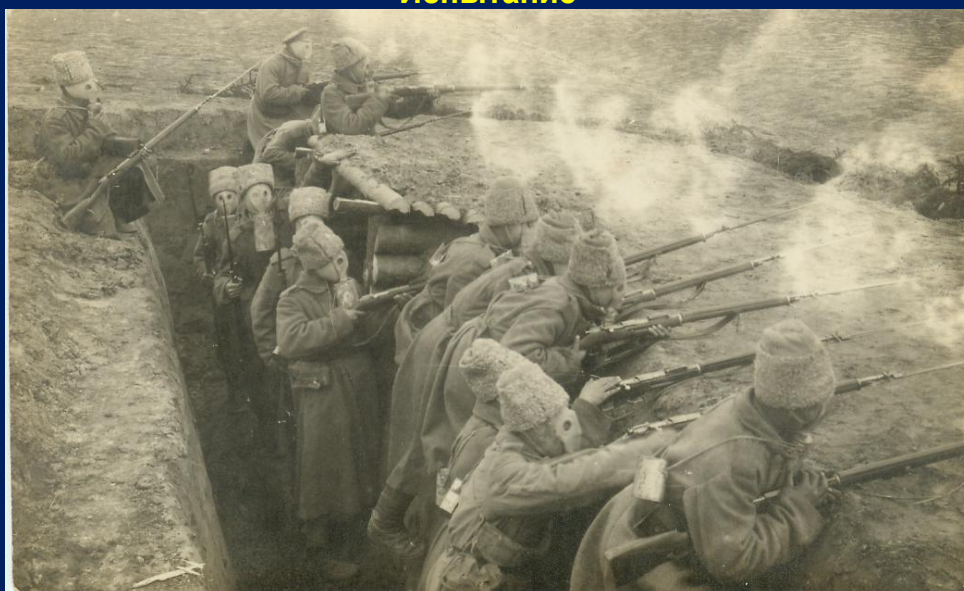
Французское "рыло"  
(противогазовая маска), 1915 год



Британский солдат, 1915 год



**Испытание**



**Стрельба**



**Германские солдаты в облаке отравляющего газа**





Дегазация



Дыхательный аппарат Драгер, использовался до газовой войны в шахтерском деле ещё до 1910 года



Германский санитар, 1915 год



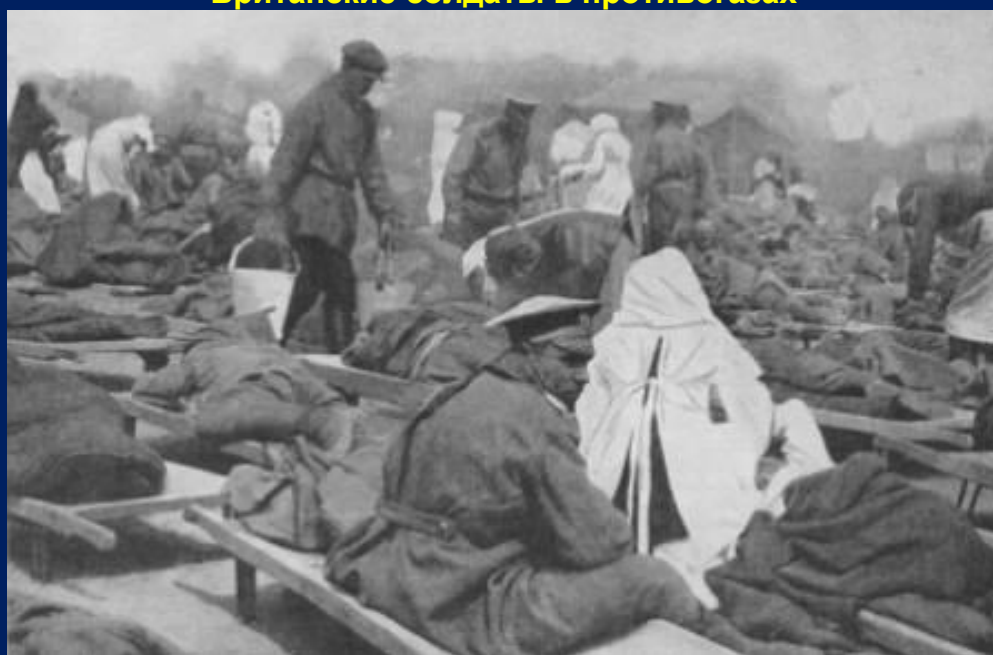
В окопах



**Взрыв немецкой газовой бомбы**



**Британские солдаты в противогазах**



**Пострадавшие от газовой атаки**





**Бельгийские солдаты в ожидании газовой атаки**



**Немецкий солдат заряжает в гаубицу снаряд, наполненный хлором**



**Британская газовая атака, снятая с аэроплана**



**Французские солдаты**



**Шотландский солдат в противогазе**



**Подготовка химической атаки (газометы)**

фото сайтов: himbat.ru, firstworldwar.com и lovettartillery.com



## Первая германская химическая атака у города Ипра

Сражение у г. Ипра, начавшееся 22 апреля 1915 г., имело своим основанием (по английским источникам) исключительное желание с германской стороны испытать на фронте новое оружие — газ.

Когда к концу января 1915 г. необходимые приготовления внутри страны были закончены и практические испытания на фронте были сделаны, главное командование избрало для целей атаки XV корпус, который занимал позицию против юго-западной части Ипрского выступа (канал Комин у дороги в Менин). В результате метеорологических наблюдений главное командование убедилось, что новое оружие лучше всего испытать в период приближающегося господства южных ветров; поэтому опыт был сделан на участке фронта, повернутом на север, чему соответствовало расположение XV корпуса.

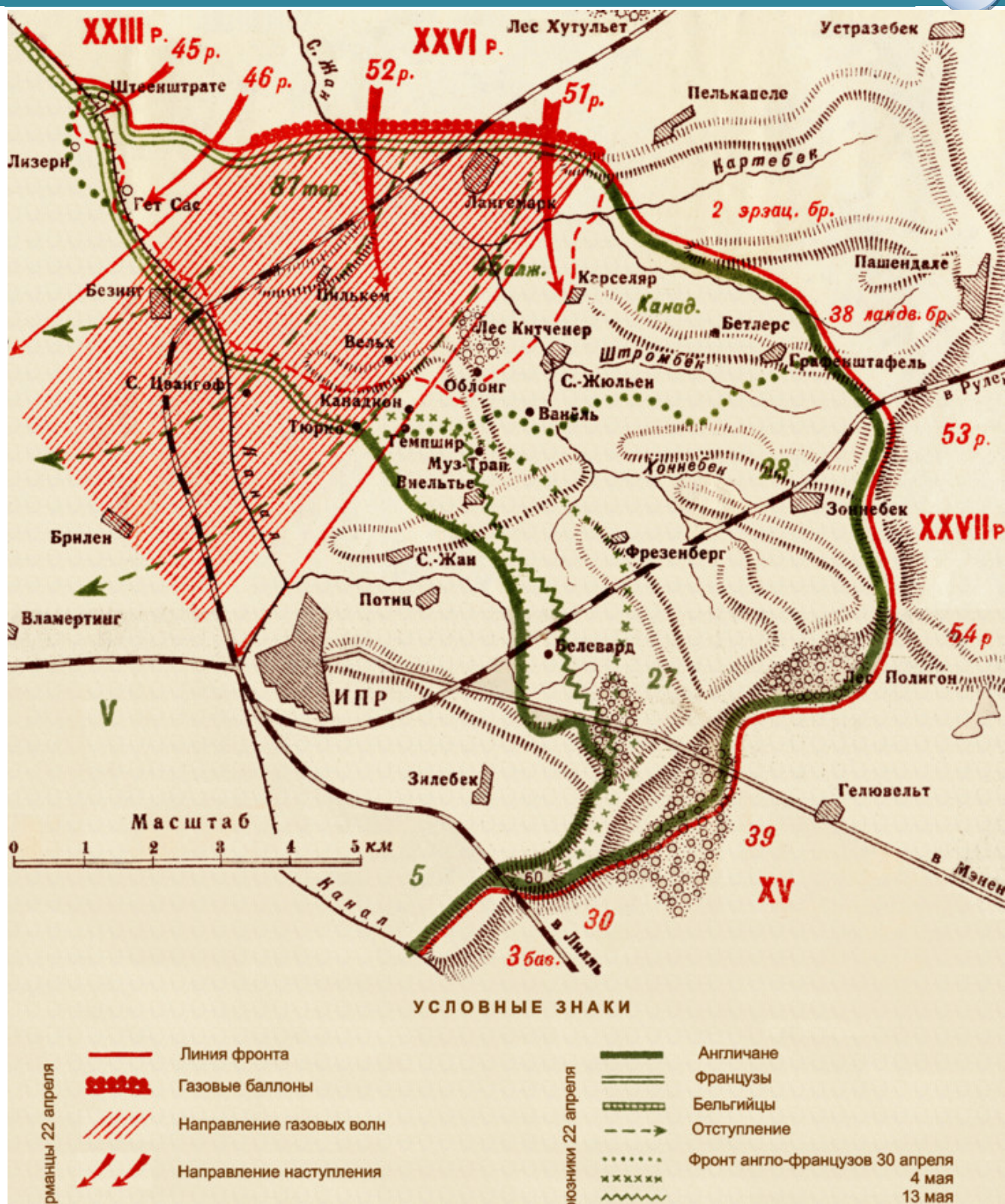
В ответе главного командования XV корпусу, который потребовал большого количества боевых припасов для использования и закрепления возможного успеха, если таковой будет достигнут при опыте, было указано, что всякая мысль о широкой операции около Ипра совершенно не отвечает намерениям главного командования. В просьбе XV корпусу было отказано, причем было указано, что корпус должен произвести *исключительно испытание нового вида оружия*. В случае, если испытание даст успех, необходимые боевые средства будут назначаться по мере того, как этого потребует обстановка.

Газовая атака XV корпуса была организована, принимая единственно во внимание время, намеченное для частной ограниченной атаки соседнего XXVII резервного корпуса, который перед этим намеревался улучшить свое положение ударом на линии Заннебек — Графенштафель.

Закапывание впервые испытываемых газовых цилиндров на секторе фронта XV корпуса было закончено в середине февраля. Сектор был потом несколько увеличен в ширине, так что к 10 марта весь фронт XV корпуса был подготовлен для газовой атаки (рис.).

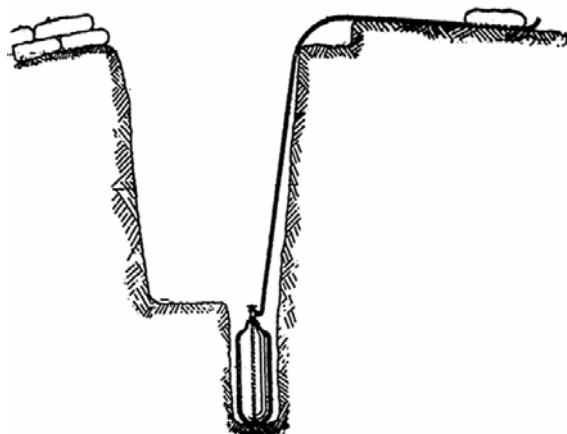
Время атаки, однако, постоянно откладывалось, так как необходимые южный и





Первая газобаллонная атака немцев под Ипром 22 апреля 1915 г





*Типичная установка в траншее германского газового баллона. Высвобождение содержимого сразу тысяч таких баллонов позволяло создавать обширные газовые облака, распространявшиеся при благоприятных метеорологических условиях на десятки километров*

юго-западный ветры не дули. В течение этого периода газовые цилиндры, хотя и закопанные, были повреждены исключительно случайными попаданиями артиллерийских снарядов.

25 марта командующий 4-й армией решил перенести приготовления к газовой атаке на выступе Ипра на второй план и избрать новый сектор — 46-й резервной дивизии и XXVI резервного корпуса Пелькаппеле — Штеенштрат. Местность к северо-востоку и к востоку от Ипра очень открытая и проходима для всех родов войск. От возвышенности Ипра, по гребню которой находился Пашендаиль, местность постепенно падала к Ипрскому каналу.

В полной «Инструкции к атаке на Пилькем», вышедшей 14 апреля, штаб 4-й армии рассчитывал, что после захвата высот около Пилькема дальнейшее удержание противником выступа у Ипра станет невозможным (эта надежда была ошибочна). Дальнейшей целью атаки было оказание помощи участку фронта на канале Изера до Ипра.

*Никакого распределения резервов в 4-й армии главным командованием сделано не было ни перед атакой, ни во время боев, которые продолжались до мая. Четвертая армия по собственной инициативе взяла 43-ю резервную дивизию из сектора XXII резервного корпуса и 22 апреля разместила ее три полка с артиллерийской бригадой в районе, центр которого находился в 25 км к северо-западу от Ипра. Как более*



**Современные баллоны с хлором** ([22818.ua.all-biz.info](http://22818.ua.all-biz.info))

отдаленный резерв в районе южнее Брюгге находилась гвардейская кавалеристская дивизия; ее конноартиллерийская бригада и пулеметный эскадрон участвовали в сражении.

В течение боя различные другие части 4-й армии выдвигались из секторов, не втянутых непосредственно в сражение, и использовались на усиление атакующих частей. На фронте атаки в 6 км были установлены газобаллонные батареи, по 20 газобаллонов в каждой, для наполнения которых потребовалось 180 000 кг хлора.

Всего потребовалось 6000 баллонов, из которых половина коммерческого образца была реквизирована. В добавление к ним было приготовлено 24000 новых баллонов половинного объема. Из общего количества заготовленных баллонов в атаке 22 апреля было использовано 30 %.

Действия на флангах усиливались стрельбой химическими снарядами. Выход газовой волны продолжался 5 мин.

Закапывание баллонов было закончено 11 апреля, но пришлось ждать благоприятного ветра. Вечером 17 апреля англичане при помощи взрыва мины захватили холм 60 в секторе XVI корпуса. Опасения, что некоторые газовые цилиндры, закопанные в холме 60, попадут в руки противника, оказались неосновательными.

XXVI резервному корпусу было приказано атаковать Лангемарк одной дивизией, а



другой ударить по остальному фронту, 3 км до Пелькаппеле (исключая) XXIII корпус на своем правом фланге имел целью железнодорожную линию Пилькем — Безинг.

Оперативный приказ по XXVI резервному корпусу говорил: «Цель — захват возвышенности, указанной у дороги Безинг — Пилькем — Лангемарк — Пелькаппеле. Как только цель будет достигнута, войска должны сразу окопаться, организовав взаимную фланкировку важнейших пунктов». При этом не было выработано никакой специальной тактики нового рода оружия, не вышло никаких норм, никаких тактических указаний. Действие газов считалось настолько сокрушительным, что согласно приказу пехота должна была следовать за газовым облаком с примкнутыми штыками и незаряженными ружьями [Этот приказ не был выполнен. В истории 215-го резервного полка говорится, что, когда были замечены убегающие французы, люди вскочили на бруствер и сразу самостоятельно открыли огонь].

Согласно указаниям перед атакой, пехота была двинута вперед через 15 мин. после выпуска газа. Первыми целями были:

Для 45-й резервной дивизии Штеенштрат — Лизерн

Для 46-й резервной дивизии Лизерн — Гет — Сас — Пилькем (исключая)

Для XXVI резервного корпуса Линия на высокой местности у дороги

Безинг — Пилькем — Лангемарк — Пелькаппеле

Атака была, наконец, выполнена в 17 ч (по англ. времени) 22 апреля. Она была произведена на секторе Пелькаппеле — Штеенштрат и, согласно приказу по 4-й армии, отданному 8 апреля, имела целью захват возвышенности Пилькем и местности к западу от нее.

Атака 22 апреля встретила значительные затруднения у Штеенштрат. Здесь по невыясненным причинам выпущенный из цилиндров газ не рассеялся. 45-я резервная дивизия упорно сражалась за Штеенштрат, и деревня была взята только поздно вечером. Атаку пришлось вести на западный выход из деревни.

Продвижение 46-й резервной дивизии на Ипрский канал было также трудным, но поздно вечером она его достигла всюду, а у Гет — Сас и перешла. Левый фланг дошел лишь до паровой мельницы, западнее Безинга.



Первая германская химическая атака под Ипром 22 апреля 1915 г. Снимок сделан с самолета со стороны немецких позиций

Атака XXVI резервного корпуса удалась лучше. В частности, 52-я резервная дивизия раньше 11 ч 30 мин. достигла Пилькема и Ганебека. Вскоре после 18 ч дивизии было приказано временно не продвигаться за южный склон возвышенности Пилькем.

Продвижение 51-й резервной дивизии было немного более трудным, газовое облако не дало полного эффекта в развалинах Лангемарка и по сторонам дороги Пелькаппеле — Карселар [Таким образом, в действительности газовая атака распространилась за дорогу в Пелькаппеле. Это, кажется, и было намерением 4-й армии. Почему такое намерение не осуществилось полностью — не известно. Баллоны, неоткрытые 22-го, были разряжены 24 апреля.]

К 18 ч, однако, Лангемарк был пройден и дивизии было приказано завладеть предмостным укреплением выше Ганебека (юго-западнее Лангемарка) и, если возможно, взять С.-Жульен.

Результатом дня 22 апреля для атакующих явились продвижение и вклинение их к югу в расположение союзников, как указано на схеме.

В официальном же описании этой атаки по английским источникам действия оборонявших выступ у Ипра англо-французских войск представляются в следующем виде.





22 апреля была прекрасная утренняя заря. Воздушная разведка заметила утром значительное оживление позади германских линий и некоторую деятельность в роше Гутгулет. Утром здесь был значительный артиллерийский обстрел Ипра 17- и 8-дюймовыми гаубицами и легкими орудиями, а к полудню — дорог, ведущих в город, но этот обстрел постепенно затих, и все вокруг стало спокойно.

Внезапно в 17 ч началась новая ужасная бомбардировка Ипра тяжелыми гаубицами. Деревни на фронте Ипра, в общем, до сих пор нетронутые, были также сильно обстреляны. Одновременно французские полевые орудия к северо-востоку от Ипра открыли несколько ускоренный огонь, хотя германская полевая артиллерия молчала. Сначала некоторые офицеры, слышавшие стрельбу, подумали, что недавно прибывшая Алжирская дивизия «расстреляла сама себя», но те, кто был на удобных для наблюдения пунктах, видели два любопытных зеленовато-желтых облака на земле, по другую сторону Лангемарка, на фронте германских линий [Германская полевая артиллерия молчала от 17 ч до 17 ч 10 мин. согласно распоряжению не рассеивать газового облака, а потом открыть шрапнельный огонь. Пехота начала наступать в 17 ч 20 мин., и к 18 ч 15 мин. батареи начали бить по французским орудиям.]. Распространяясь в сторону, эти газовые облака поднялись кверху и, продвигаемые вперед легким ветром, становились голубовато-белым туманом, таким, какой можно видеть над мокрым лугом в морозную ночь. Позади тумана противник, под гром своего ураганного огня, продвигался вперед. Вскоре, раньше чем сообщение достигло штаба V корпуса в замке Гольдфиш (2 км к западу от железнодорожной станции Ипр), был замечен особенный запах газа, вызывавшего жжение глаз и раздражение носа и горла.



**Погибшие от газовой атаки**

Прошло, однако, некоторое время, прежде чем было установлено, что желтое облако было газом, о котором уже раньше было получено предупреждение. Почти одновременно французские цветные войска без офицеров начали устремляться назад по тыловым дорогам V корпуса. Вскоре затем было замечено, что французские территориальные войска переходили в

беспорядке мосты через канал к северу от Ипра. Невозможно было понять, что видели африканцы, но по силе их кашля и острому раздражению горла было ясно, что они



сильно страдали; деморализация была полная.

[Примененный газ — хлор — имеет сильное раздражающее действие на дыхательные органы и все слизистые ткани, находящиеся в них, причиняя спазмы гортани и ощущение ожога глаз, носа и горла, сопровождаемое бронхитом и отеком легких; продолжительное действие сильных концентраций газа причиняет смерть от удушья и в редких случаях влечет за собой расширение сердца или посинение кожи как результат поражения легких. Люди, остававшиеся на месте, пострадали меньше, чем те, которые убежали, так как каждое движение усиливало действие газа. Те, которые стояли под огнем, пострадали меньше, чем те, которые лежали или сидели на дне окопа. Наиболее пострадавшими оказались раненые, лежавшие на земле или на носилках, и люди, двигавшиеся в тыл вместе с облаком. (рис) ].

Запряжки и повозки французской полевой артиллерии, отступавшие в тыл, и толпы беглецов становились все гуще и беспорядочнее. Некоторые отдельные люди бежали до Вламертинга и дальше. Хотя огонь 75-мм пушек велся правильно, было очевидно, что случилось что-то очень серьезное, и это тем более обратило на себя внимание, когда около 19 ч огонь французских орудий внезапно прекратился.

*Меры, принятые англо-французским командованием.* Непосредственно за появлением облака последовала атака. Командир 3-й канадской бригады, имевший в первой линии 15-й и 13-й батальоны по соседству с французами, приказал сняться находившемуся в резерве 14-му батальону и перейти из Сен-Жана к его штабу в ферме Муз Трап.

Две с половиной роты в С.-Жульене, принадлежавшие к этим трем батальонам, были двинуты для прикрытия этой деревни. Канадская дивизионная артиллерия была направлена на помощь французам. Почти все алжирские и территориальные солдаты бежали, но правый фланг батальона 1-го стрелкового полка, непосредственно влево от канадцев, не пострадавший от газов, удержался на позиции, так же как и батальон 2-го полка зуавов, бывший в поддержке. Германцы появились в 300-400 м от дороги Пелькаппеле — С.-Жульен и у фермы Муз Трап. Последняя удерживалась двумя взводами 13-го канадского батальона севернее Карселяра, несмотря на то, что их люди падали, а также ротой 14-го канадского батальона у фермы Гемпшир и восточнее ее.

Усилия германцев продвинуться вперед были окончательно сломлены в 18 ч 30 мин. огнем двух орудий 10-й канадской батареи, которая занимала позицию в 500 м



севернее С.-Жульена и в 100 м от дороги. Однако было очевидно, что канадские позиции находятся под серьезной угрозой германского окружения.

Первое сообщение об этом пришло от командира канадской дивизии генерала Альдерсона, который сообщал, что все французы бежали и что канадцы, будучи оттеснены назад, оставили С.-Жульен.



Немецкие войска в С.-Жульене [ntlworld.com](http://ntlworld.com)

В штаб 2-й армии в Газебруке первые известия о германской атаке поступили из V корпуса в 18 ч 45 мин. Эти известия были дополнены в 19 ч 45 мин. сообщением, что французы отступили и левый фланг 3-й канадской бригады должен был отойти приблизительно к Вельтье. Однако это сообщение оказалось ошибочным.

Катастрофическое положение на участке французских войск было скоро снова подтверждено двумя телефонными донесениями командующего французскими войсками генерала Путца, в которых он говорил:

- 1) что он узнал из донесений авиации о двух одновременных атаках на его войска, при которых был применен удушливый газ;
- 2) что правый фланг французов был у Пилькема.

Это привело к образованию прорыва около 3 км ширины между французами и канадцами. В то же время в 20 ч генерал Путц перевел 1-ю канадскую бригаду, бывшую в резерве армии около Вламертинга, в распоряжение V корпуса для помощи в восстановлении фронта. Генерал Плюмер (командир 27-й английской дивизии) со своей стороны в 20 ч 15 мин. передал половину бригады (2-й и 3-й батальоны) генералу Альдерсону, который приказал ей помочь 3-й канадской бригаде. Из резерва 28-й дивизии один батальон, бывший в развалинах в одной миле западнее Ипра, был



отдан в распоряжение генерала Альдерсона и укрепил расположение севернее его штаба в Брилен.

В 20 ч 45 мин. в V корпусе было получено донесение, что французский фланг не находится в Пилькеме, что обе их линии — первая и вторая — и орудия брошены [Орудия Лондонской батареи в лесу Китченера в расположении французов также были брошены, а ударники и замки унесены. Когда германская пехота достигла леса, в батарее оставалось 7 человек, которые прикрыли отход отряда.] и здесь не было образовано из французских войск прикрытия восточнее канала, исключая Штеенштрата. Тогда генералу Плюмеру стало ясно, что прорыв не в 3 км, а в 8 км и *дорога на Ипр была для противника открыта*. Однако почти одновременно с этими очень не приятными известиями пришло сообщение, что германцы не продвигаются, но остановились в 19 ч 30 мин. и окопались. Между прочим, по донесению 3-й канадской бригады в канадскую дивизию от 19 ч 30 мин. «оружейный огонь ослаблен и противник окопался». Офицер для связи сообщил, что на поле боя, исключая отдельные выстрелы, было тихо и спокойно. Некоторые английские офицеры высказывали мнение, что, после того как германские войска остановились, многие из них бежали от действия своего собственного газа. Это отчасти подтверждает в своей книге Шварте: «Продвижение через местность, пораженную газом, протекало не без препятствий». Пленные германцы, взятые в течение следующих дней, подтверждали, что *они не имели ни масок, ни каких бы то ни было других защитных приспособлений и что газ причинял острую боль их глазам*. Они утверждали также, что войска боялись продвигаться из опасения пострадать от плохого действия противогазов. Упорное сопротивление, оказанное канадцами вдоль дороги на С.-Жульен, без сомнения, оказало влияние на остановку наступления. Оправданием неиспользования длинных сумерек генерал Балк считает:

- 1) что резервы, брошенные для влития в прорыв, были недостаточны;
- 2) что действие нового оружия войны было недооценено.

Около 20 ч 25 мин. ружейный огонь прекратился. Передышка, данная противником, предоставила англичанам драгоценное время для подвода войск к району прорыва.

Телефонное сообщение между штабами 28-й и канадской дивизий (западнее канала) и их войсками было уже некоторое время прервано, и это постоянно повторялось в течение боя на линиях, шедших через Ипр и параллельно флангу, а





также там, где должен был быть новый фронт. Наиболее надежным путем сообщения был путь из V корпуса в 27-ю дивизию в Потиче. Усилиями рот связи 27-й, 28-й и канадской дивизий связь, часто перебиваемая огнем, все же восстанавливалась. Штаб 27-й дивизии в Потиче, расположенный за новым фронтом, стал центром связи и пунктом, куда направлялись подкрепления и резервы корпуса.

В общем, положение англичан было таково: до рассвета 23 апреля большая часть подкреплений, состоявшая более чем из десяти батальонов, стремилась заткнуть прорыв в прежнем канадском фронте к востоку от канала. Эти десять батальонов еще не образовали непрерывной линии, некоторые окопались и укрепились проволокой, но другие имели только время выдвинуться на указанное им место и занять его, устроившись в простых окопах, какие они нашли на месте.

*Выводы.* Сражение у Ипра, начавшееся описанной выше газобаллонной атакой 22 апреля и продолжавшееся до середины мая, имело своим результатом утрату союзниками значительной части территории Ипрского выступа (см. схему). При этом



**Британские солдаты, пораженные хлором** ([ntlworld.com](http://ntlworld.com))

союзники понесли значительные потери, среди которых одних отравленных газом было до 15000, из которых умерло 5000. Но только этими тактическими достижениями германцев весь успех их и ограничился. Такая скромная эксплуатация удачного применения не имевшего еще места в практике боевых действий химического оружия объясняется неуверенностью еще в нем германского командования, не подкрепившего свое наступление сколько-нибудь значительными резервами.

Первый эшелон германской пехоты, осторожно следовавшей за облаком хлора в значительном отдалении от него, опоздал для развития успеха, дав возможность англичанам своими резервами закрыть образовавшуюся брешь.



Тактическая неожиданность при сосредоточении мощных резервов германцами могла обратиться для союзников в оперативную, заставив их ставить Ньюпор и Дюнкерк, к овладению которыми впоследствии германцами было направлено так много безрезультатных усилий.

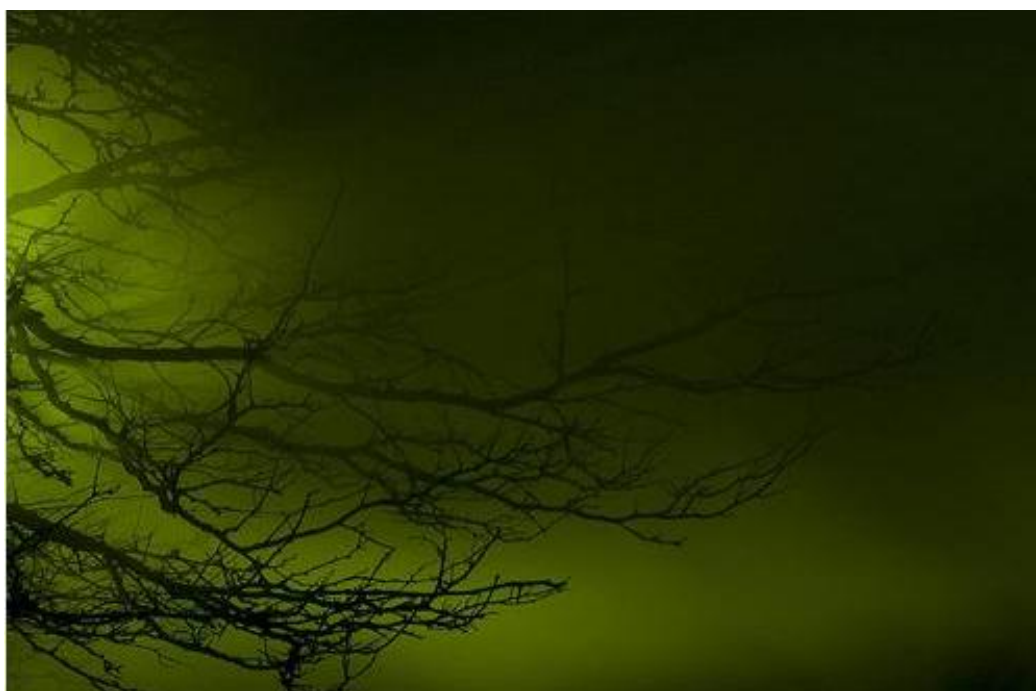
Основные же причины неиспользования германцами первоначального крупного тактического успеха:

1) отсутствие хороших защитных средств, без которых немыслима химическая война;

2) отсутствие химической подготовки армии вообще и специально подготовленных кадров в частности.

Химическая война требует высокой подготовки армии. Между тем германцы в начале 1915 г. имели примитивную защиту от газов в виде подушечек из очесов, пропитанных гипосульфитным раствором<sup>1</sup>. Что же касается подготовки специальных химических войск, то к этому времени относится увеличение германцами количества газовых батальонов до четырех, которые, будучи сведены в два полка, были переброшены на русский фронт под Болимов.

(Из книги А.Н. ДЕ-ЛАЗАРИ ХИМИЧЕСКОЕ ОРУЖИЕ НА ФРОНТАХ МИРОВОЙ ВОЙНЫ 1914-1918 гг.)



flickr.com

<sup>1</sup> Раствор тиосульфата натрия





## Обезвреживание старых химических боеприпасов



Снаряды калибром 149 и 150 мм., оснащенные ипритом



Баллон с фосгеном



Итальянская бомба с хлорпикрином



Итальянский снаряд калибром 105 мм. с дихлорфениларсином (черный крест)

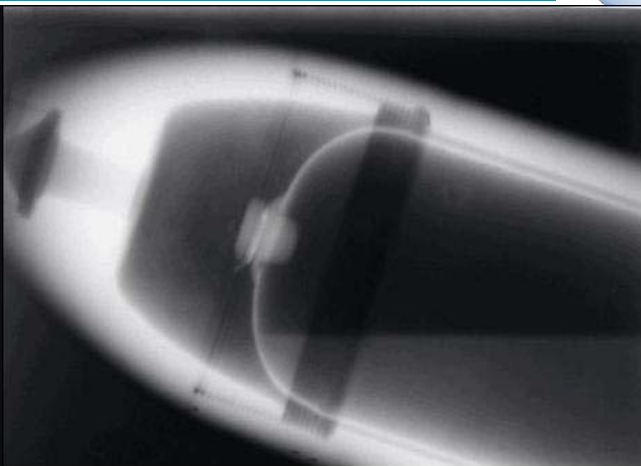


Французский 75 мм. снаряд, оснащенный хлорсульфоновой кислотой





Итальянский снаряд калибром 105 мм.,  
оснащенный фосгеном



Рентгеновский снимок итальянского  
химического снаряда калибром 210 мм.



Немецкие химические мины



Дегазация в полевых условиях



Подъем со дна химических снарядов



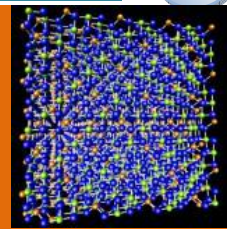
Химические боеприпасы, поднятые с морского дна  
[biografiadiunabomba.it](http://biografiadiunabomba.it)





## **Химические превращения поверхности твердых тел**

**В.Ф. Третьяков**



*На раскрыта тема окислительно-восстановительных превращений на поверхности оксидов переходных металлов. Материал рассчитан на научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области химии поверхности и гетерогенного катализа.*

С давних времен человек использовал природные ресурсы: руду, уголь, нефть, газ, известняк и другие минеральные вещества, применение которых тесно связано с их химической переработкой. Из природного сырья человек производит разнообразные материалы, применяемые ныне во всех отраслях техники, в сельском хозяйстве и в быту. Сейчас, в период обострения экологической обстановки, интенсивно ищутся новые методы переработки отходов производства и получения на их основе различных материалов. С уверенностью можно сказать, что развитие химической промышленности является одним из решающих условий технического прогресса. Развитие новых отраслей техники тесно связано с применением новых синтетических материалов, которые должны производиться во все больших количествах.

В подавляющем большинстве химических реакций в том или ином качестве участвуют твердые тела. Среди таких реакций главное место, пожалуй, занимают каталитические процессы. Успехи гетерогенного катализа действительно неразрывно связаны с исследованиями химии поверхности. Здесь речь идет о фазовых превращениях частиц поверхности химических реакторов, тесном переплетении научных интересов на стыке химии твердого тела и гетерогенного катализа.

Феноменологически катализ можно определить как изменение скорости химических реакций под влиянием так называемых катализаторов, т. е. веществ, многократно вступающих в промежуточные химические взаимодействия с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой исходный химический состав.

Состав и химическое строение катализаторов чрезвычайно разнообразны. Так, в состав промышленных катализаторов входят в различных сочетаниях соединения почти всех элементов периодической системы. Большинство из них являются



сложными системами, включающими в свой состав несколько элементов: и в виде металлов, в виде различных соединений, и в виде весьма сложных комплексов металлов с органическими лигандами, а также в виде соединений белковой природы, какими являются ферменты.

Одним из главных критериев при подборе катализаторов является их активность в расчете на единицу массы или поверхности.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. Особенностью первого является то, что катализатор и реагирующие вещества находятся в одинаковом состоянии — обычно газовом или жидком, — т. е. образуют однородную систему. Во втором случае катализатор и реагирующие вещества находятся в различных агрегатных состояниях и имеют границу, или поверхность, раздела между двумя фазами — чаще всего между твердой фазой (катализатором) и жидкой или газовой фазой (реагирующими веществами). Причем большое значение здесь имеют характер и размер поверхности катализатора.

В гетерогенном катализе нет трудоемкой стадии выделения катализатора из реакционной смеси, которая всегда сопутствует процессам, осуществляемым в условиях гомогенного катализа. Применение твердых катализаторов дает возможность проводить реакции непрерывно, обеспечивая эффективное поточное производство химических продуктов.

Проблема гетерогенных реакций весьма актуальна и в то же время весьма сложна, и совершенно ясно, что именно поверхность раздела фаз и играет важную роль в таких реакциях. Поэтому далее мы обсудим основные особенности химических реакций, протекающих на поверхности твердых тел. Речь пойдет о наиболее распространенных оксидах (выбор которых будет обоснован ниже). Отметим, что в этой работе использовались экспериментальные результаты изучения окислительно-восстановительных превращений, полученные совместно с А.Я. Розовским и В.Д. Стыценко.

В большинстве промышленных катализаторов основными компонентами являются металлы или оксиды, которые перед использованием в процессе подвергают окислительно-восстановительной обработке.

Такие вещества широко используются для получения кислородсодержащих органических соединений, например в синтезе метанола — одного из важнейших крупнотоннажных продуктов химической промышленности. Чуть ли не все элементы, и в основном оксиды, в различных сочетаниях уже используются или пока исследуются в





качестве катализаторов синтеза спиртов, а также в процессах их парциального окисления для получения как кислородсодержащих органических соединений, так и продуктов окислительного дегидрирования, аммонолиза, изомеризации и других процессов. Теперь оксидные катализаторы широко используются и для разработки процессов глубокого (полного) окисления монооксида углерода и других органических компонентов экологически вредных выбросов химического и теплоэнергетического производства, а также продуктов неполного сгорания топлива автомобильного транспорта.

Реакции окисления часто протекают по окислительно-восстановительным механизмам, так что поверхность реактора постоянно восстанавливается молекулами реагента и вновь окисляется молекулами оксидного катализатора. Кислород из объема катализатора восполняет его убыль на поверхности в ходе реакции, что, в свою очередь, восполняется кислородом из газовой фазы. Этот пример показывает, что катализатор постоянно находится во взаимодействии с реакционной средой и такие взаимодействия сами по себе протекают по достаточно сложным законам, обычно существенно отличающимся от законов, управляющих собственно катализом.

Поэтому так сложна проблема моделирования реакций с участием твердых веществ. Такие модели лежат в основе технологии многочисленных процессов углехимической промышленности, нефтепереработки, в производстве минеральных удобрений, металлургии. Все эти технологические подходы требуют привлечения информации из таких областей, как химия твердого тела и химия поверхностных соединений. Поскольку последние области относительно мало изучены и еще менее популяризированы, считаем целесообразным кратко рассмотреть проблемы химических превращений поверхности твердых тел, в частности оксидных катализаторов, при взаимодействии с газообразными реагентами.

Характерной особенностью реакций с участием твердых тел является локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз. Такая поверхность образуется и изменяется в результате самого химического процесса. Эти изменения обуславливают, с одной стороны, зависимость наблюдаемой скорости реакции от времени, а с другой — необычно сложный характер кинетики процесса.

Простейшим примером реакций твердого тела может, вероятно, служить его растворение. Растворение металлов в кислоте или солей в воде — это, прежде всего поверхностные процессы, протекающие со скоростью, прямо пропорциональной



удельной поверхности твердого тела. Если имеет место еще и химическая коррозия, то скорость растворения зависит также от концентрации реагирующего вещества.

Реакции твердого вещества с жидкими или газовыми реагентами, приводящие к образованию нового твердого вещества (новой фазы) считаются более сложными. Поведение таких систем сильно зависит от взаимной растворимости обеих фаз. Если они взаимно растворимы, то реакция не сопровождается образованием новой фазы.

Можно привести много примеров, когда в результате реакции образуется новая фаза, а образующаяся поверхность раздела двух твердых фаз меняется настолько медленно, что развитие процесса можно контролировать непосредственно. Так, при восстановлении оксида меди водородом хорошо видно, как реакция начинается с образования красного пятна, которое равномерным фронтом движется по слою оксида металла. Такие реакции называются топохимическими, особенности протекания их будут рассмотрены далее.

Взаимодействие газообразных реагентов с поверхностью твердых тел объединяет процессы гетерогенного катализа, химической адсорбции, наконец, собственно гетерогенных реакций, в которых именно начальные стадии взаимодействия газа с поверхностью практически определяют протекание реакции. С этими же реакциями связаны проблемы коррозии твердых материалов, превращений твердых тел в металлургических процессах, гетерогенных стадий цепных газофазных реакций.

Тем не менее, несмотря на большую значимость подобных реакций, их систематические исследования начали проводиться лишь в последние десятилетия. Это было связано не только с постановкой проблемных задач, но и с появлением удобного экспериментального метода их решения. Именно этот метод, получивший название импульсного, дал возможность получать информацию о реакционной способности твердых катализаторов и об общих закономерностях превращений их поверхности.

Химические свойства поверхности твердого тела весьма своеобразны. По существу, поверхность представляет собой границу раздела фаз различной плотности. Именно здесь возникает деформация силовых полей граничного слоя, что ведет к повышенной по сравнению с самим твердым телом концентрации различных дефектов.

Располагаясь на границе между газом и твердым телом, поверхность играет существенную, а в ряде случаев и ключевую роль в химических процессах, протекающих в пределах указанных фаз. Среди них в первую очередь надо назвать



гетерогенный катализ и твердофазные реакции.

Первый представляет собой некоторую совокупность реакций на поверхности твердого тела с участием атомов, ионов и других частиц поверхности.

В твердофазных реакциях превращения частиц поверхности обычно ведут к образованию ядер фазы твердого продукта и тем самым определяют наблюдаемые закономерности дальнейшего процесса в целом.

Следует также сказать о роли химических свойств поверхности в адсорбционных процессах и (существенно менее традиционной) в газофазных цепных реакциях, где поверхность может выступать как участник процессов не только инициирования и обрыва, но и продолжения и даже разветвления каталитических стадий.

Несмотря на очевидную значимость проблемы, исследования химических свойств поверхности твердого тела (за исключением адсорбционных) до недавнего времени практически отсутствовали. Это было обусловлено отсутствием простых, удобных и надежных методов экспериментального исследования. Лишь в последние годы, после появления импульсного метода, количество работ в этой области лавинообразно нарастает.

Основное содержание данной работы затрагивает два аспекта химии поверхности: общие закономерности превращений поверхностных частиц и значение их в гетерогенном катализе.

### **Взаимодействие газа с твердой поверхностью**

Любое кинетическое исследование в принципе включает характеристику природы протекающих превращений и оценку их скоростей. Применительно к поверхности эти два понятия оказываются неразрывно связанными. Изменения структуры и состава поверхности в результате химического процесса в лучшем случае доступны лишь косвенным измерениям, а способы интерпретации данных о скоростях процессов в значительной мере определяются именно особенностями этих изменений. Поэтому построение модели превращений поверхности при химических реакциях приобретает здесь особый смысл.

Наиболее ясную информацию в этом плане дают газовые реакции, поскольку по изменению состава газа можно легко оценить суммарное количество введенных на поверхность или извлеченных из нее атомов, ионов. При внедрении же импульсного





метода при их изучении появляются новые возможности. Можно независимо варьировать времена реакции для газа и для твердого тела, а также времена релаксации (промежутки между импульсами). Кинетический эксперимент в этом случае в принципе позволяет определить не только реакционную способность, но и диффузионную проницаемость поверхностного слоя.

Рационально кинетика гетерогенных каталитических реакций характеризуется удельными скоростями взаимодействия молекул газа с частицами поверхности. Здесь имеется в виду либо непосредственно совокупность химических превращений при гетерогенном катализе (стадийный механизм), либо концентрация активных центров в рамках различных схем (ассоциативный механизм).

Эти же величины — удельные скорости реакции — являются основными параметрами, определяющими наблюдаемые скорости превращений в данных системах. Располагая значениями удельных скоростей реакции, мы имеем возможность провести кинетический анализ механизма гетерогенной реакции в рамках обычных кинетических подходов.

Взаимодействие с поверхностью составляют начальные стадии реакции газа с твердым телом. Закономерности этих реакций относительно хорошо изучены. Поэтому уже известные модели могут служить отправным пунктом для их изучения, и мы кратко остановимся именно на кинетических моделях реакций газа с твердым телом.

Кинетические модели. На поверхности твердого тела газовые реакции обычно протекают с индукционным периодом, характеризующимся малыми (неизмеримыми в рамках стандартных методик) скоростями. Затем наблюдаемая скорость реакции резко возрастает (на несколько порядков), проходит через максимум и снижается вновь до неизмеримо малых величин, причем исчерпание твердого реагента не является обязательным.

Такие реакции ведут к образованию и росту зародышей, или ядер, фазы твердого продукта. При этом зона протекания реакции локализована на поверхности раздела фаз твердого реагента и твердого продукта. В рамках классических представлений в начале реакции ядра отсутствуют, так что скорость процесса мала. С возникновением ядер и их ростом появляется поверхность раздела фаз, что ведет за собой соответствующие изменения наблюдаемой скорости реакции. Как бы перекрывание растущих ядер приводит в дальнейшем к уменьшению поверхности раздела твердых фаз и, значит, наблюдаемой скорости реакции. Дальнейшее сужение обусловливается



диффузионным сопротивлением твердого продукта, образующего сплошной или пористый слой вокруг еще непрореагировавшего твердого реагента.

Описанная феноменологическая картина развития реакции газа с твердым телом получила многочисленные экспериментальные подтверждения и является в настоящее время общепринятой. Пока еще неясными остаются лишь причины локализации реакции на поверхности раздела твердых фаз и особенности протекания реакции в начальный как бы доядерный период. Последнее фактически определяет закономерности формирования ядер и тем самым весь дальнейший процесс.

Здесь можно исходить из того, что совокупность всех реакций в конечном счете должна привести к формированию ядер фазы твердого продукта. При этом указанные процессы протекают в гомогенной области, без расслоения фаз, что происходит лишь при появлении ядра фазы твердого продукта.

Следует отметить, что в ряде случаев феноменология реакции газа с твердым телом отличается от рассмотренной. Это прежде всего относится к реакциям металлов, для которых наблюдаемая скорость реакции уменьшается по ходу окисления, а также к некоторым другим реакциям, например к восстановлению некоторых оксидов. Реакции первого типа характеризуются быстрым образованием пленки оксида, трудно проницаемой для молекул газообразного реагента. Поэтому реакция уже при весьма малых степенях превращения протекает в диффузионной области, в которую обычно попадают даже первые по времени экспериментальные измерения скорости окисления.

Как будет ясно из дальнейшего, наблюдаемая кинетика таких реакций может быть описана на основе рассмотренной выше общей модели, их особенности определяются лишь спецификой макрокинетики процесса. Иное дело — реакции типа восстановления оксидов. В этом случае ядерная модель развития реакции вообще не реализуется, в частности по энергетическим соображениям, так что реакция практически на всем ее протяжении протекает в гомогенной области (см. ниже).

Перейдем теперь к рассмотрению кинетических особенностей начальных стадий реакции газа с твердым телом.

*Начальные стадии.* Классическая феноменологическая теория фактически оперирует ситуацией, возникающей после образования ядер твердого продукта, когда в пределах твердого реагента появляются инородные включения. Будем для краткости



в этом случае говорить о том, что реакция протекает в гетерогенной области. В предшествующий ей период, очевидно, происходят процессы, приводящие к образованию отдельных атомов, ионов, вакансий в пределах однородной области твердого тела. Будем называть соответствующую область протекания реакции гомогенной областью.

Граница между гомогенной и гетерогенной областями соответствует образованию ядер. Ядро представляет собой совокупность частиц, взаимное расположение которых соответствует кристаллической решетке твердого продукта. В то же время образование этих частиц происходит в пределах гомогенной области, т. е. без перестройки структуры твердого реагента. Следовательно, для возникновения ядра и перехода в гетерогенную область должен пройти процесс рекристаллизации некоторой затравки, содержащей число частиц твердого продукта, достаточное для образования ядра.

Поскольку рекристаллизация обычно кинетически затруднена, образование ядра должно происходить как пороговый процесс.

Таким образом, в ситуации, предшествующей образованию ядра, на поверхности твердого реагента кластер частиц твердого продукта должен кристаллизоваться, что приводит к появлению ядра и соответственно к переходу реакции в гетерогенную область.

Поскольку ядра в первую очередь образуются в окрестности выходов дислокаций на поверхность, именно в этих местах мы можем ожидать возникновения кластеров частиц твердого продукта. Можно полагать, что значительная часть частиц, реагирующих в гомогенной области, также расположена в окрестностях выходов дислокаций.

Преимущественное протекание реакции в окрестности выходов дислокаций легко понять, так как именно в этих областях сопротивление решетки минимально. Причем фактическое количество частиц, реагирующих в пределах гомогенной области, будет зависеть от плотности дислокаций и может существенно превышать расчетные значения, вычисленные без учета обсуждаемого эффекта.

Образование кластера частиц твердого продукта требует превращения значительного числа отдельных частиц поверхности. При этом наблюдаемая скорость реакции очевидно уменьшается по мере приближения к границам области и твердого





реагента. В простейшем случае вероятность реакции отдельной частицы будет постоянной, так что наблюдаемая скорость реакции окажется пропорциональной количеству оставшихся реакционноспособных частиц, т. е. расстоянию до границы гомогенной области, выраженному в количестве частиц.

Соответствующее допущение фактически заложено в основу расчетов, этой простейшей и более сложных моделей, учитывающих изменение вероятности реакции для отдельной частицы в зависимости от количества прореагировавших частиц. Сопоставление с экспериментальными данными показало, что описанная простая модель имеет широкую область применения, так что при отсутствии информации о кинетике реакции газа с твердой поверхностью ею можно пользоваться в качестве первого приближения. Поэтому здесь мы попытаемся на основе проведенных рассуждений построить типичные модели кинетики реакции газа с твердой поверхностью.

Будем считать, что состав поверхности исходного твердого тела соответствует стехиометрическому. Тогда начальное количество частиц поверхности будет максимально, следовательно, наблюдаемая скорость реакции будет уменьшаться по мере ее протекания.

По исчерпанию количества частиц, соответствующего границам области гомогенной, реакция будет протекать со скоростью, определяемой диффузионным обменом поверхностного слоя, восполняя убыль атомов или вакансий, мигрировавших в объем твердого тела. Длительность такого квазистационарного периода

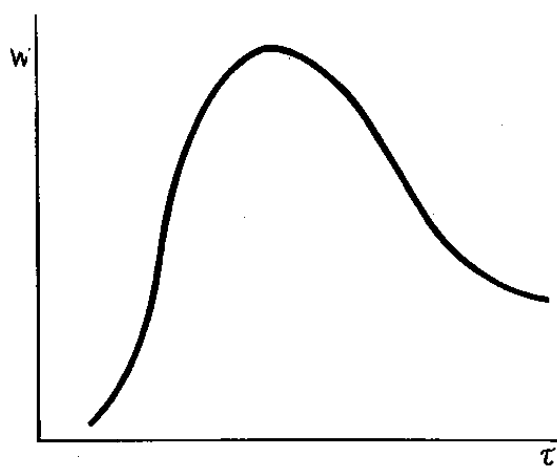


Рис. 1. Типичная кинетическая кривая: временная зависимость скорости реакции газа с твердой поверхностью

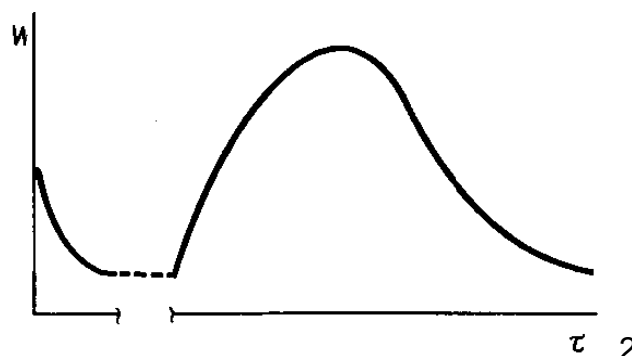


Рис. 2. Кинетическая кривая, включающая участок (до разрыва) в гомогенной области



определяется высотой барьера, который нужно преодолеть для рекристаллизации, приводящей к образованию ядра твердого продукта и соответственно к началу роста наблюдаемой скорости реакции. Здесь эта модель как бы стыкуется с классической, так что дальнейшее развитие реакции происходит в соответствии с обычной кинетической кривой (рис. 1).

В начальной области типичной кинетической кривой реакции газа с твердым телом (рис. 2) мы должны наблюдать участок снижения скорости реакции, квазистационарный участок и затем участок возрастания наблюдаемой скорости реакции, связанной с образованием и ростом ядер твердого продукта.

Рассмотрим теперь упомянутую выше систему, в которой реакция твердого тела с газом протекает без образования ядер. Для таких систем мы должны фактически продлить начальную часть исходной кривой до неопределенно больших времен и степеней превращения твердого тела.

Наблюдаемая кинетика реакции газа с твердым телом будет иметь несколько иной вид (рис. 3). Можно полагать, что при значительных степенях превращения наблюдаемая скорость реакции в этом случае определяется процессами диффузии в твердом теле и будет уменьшаться со временем (приблизительно обратно пропорционально  $t^{1/2}$ ). Это падение практически можно не учитывать на начальном участке кинетической кривой, где степени превращения для объема твердого тела крайне малы, так что изменением градиента концентрации между поверхностью и объемом твердого тела можно пренебречь.

Наконец, третий тип кинетической кривой для реакции газа с твердой поверхностью может возникнуть за счет макрокинетических ограничений. Если скорость диффузионного обмена крайне мала, так что поверхность можно считать практически изолированной от объема, то рассмотренные выше процессы образования отдельных частиц, кластеров частиц, ядер фазы твердого продукта локализуются на поверхности. Там же протекают процессы роста и слияния ядер.

Тогда все изменения наблюдаемой скорости реакции, характерные обычно для реакции с твердым телом в целом, можно проследить при превращении поверхностного слоя. Наблюдаемая скорость реакции после квазистационарного участка резко возрастает и столь же резко снижается. Превращение объема твердого тела происходит при этом в диффузионной области с существенно меньшими скоростями.

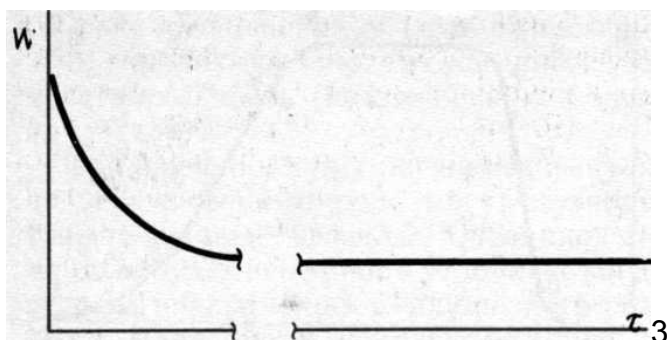


Рис. 3. Кинетическая кривая, включающая участок (до разрыва) без образования ядер

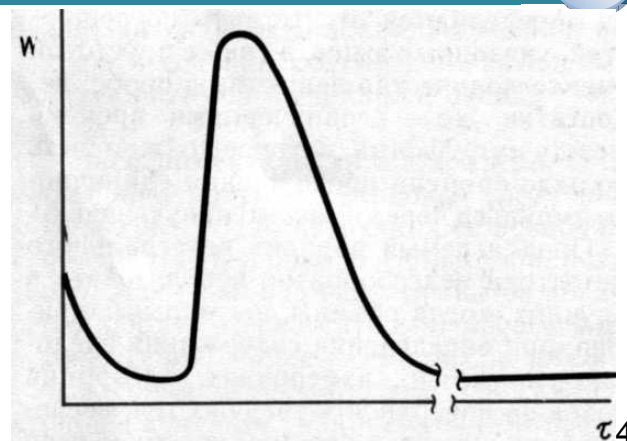


Рис. 4. Кинетическая кривая, включающая участок (до разрыва) двумерной фазы твердого продукта

Изменяется общая картина наблюдаемой скорости реакции по мере ее протекания (рис. 4), причем участок до разрыва кривой, как и ранее, относится к превращению поверхности твердого тела.

Рассмотренные выше, по-видимому, исчерпывающие типовые варианты наблюдаемой кинетики реакции газа с твердым телом и, в частности, с его поверхностью. Все эти зависимости реализуются в эксперименте.

Таким образом, можно уже выявить основные процессы, с которыми следует считаться при описании реакции твердого и газообразного реагентов, и построить типовые варианты на начальных стадиях. Тогда задача анализа соответствующих экспериментальных данных сводится к выявлению принадлежности кинетической кривой к тому или иному типу и определению кинетических параметров процесса.

К таким параметрам и относятся величины удельных скоростей реакции. При образовании отдельных частиц на поверхности это, по существу, вероятности реакции отдельной частицы или рождения отдельной вакансии. На поверхности раздела твердых фаз удельные скорости реакции имеют тот же физический смысл, но их значения, согласно общепринятым представлениям, должны быть существенно выше. Впрочем, соответствующие оценки по некоторым экспериментальным данным не показали существенных различий в значениях удельной скорости реакции для исходной поверхности и для поверхности раздела твердых фаз.

Заметим, что удельные скорости реакций отдельных частиц на исходной поверхности твердого реагента — это и есть те величины, которые входят в кинетические





уравнения гетерогенно-каталитических реакций. Поэтому такая информация работает как бы сразу в интересах двух областей: химии твердого тела и гетерогенного катализа. Это, собственно, соответствует смыслу проблемы изучения химии поверхности, находящейся на стыке указанных областей.

В работах этого направления широко представлены экспериментальные данные по кинетике восстановления поверхности оксидов, металлов импульсным методом. Развита кинетическая модель и методы интерпретации экспериментальных данных с учетом диффузионного обмена между поверхностью и объемом оксидов в условиях импульсной подачи газообразного реагента. Полученные результаты иллюстрируют применимость рассмотренных здесь моделей и продуктивность предлагаемого подхода для кинетического анализа реакций газа с поверхностью твердого тела.

### **Окислительно-восстановительные превращения катализатора**

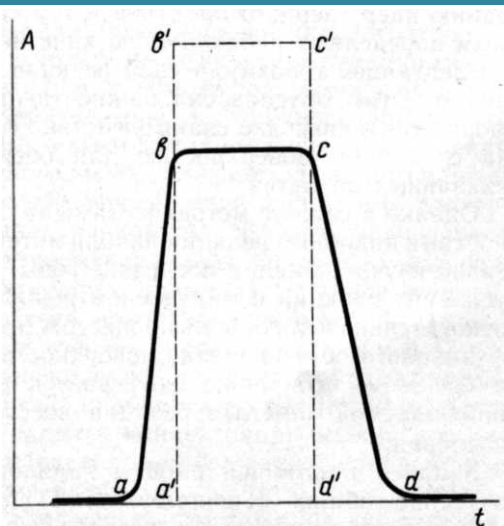
Взаимодействие молекул газа с поверхностью твердого тела изменяет состав поверхности в условиях гетерогенного катализа. Протекающие при этом процессы — начальные стадии реакций газа с твердым реагентом — ведут к образованию ядер твердого продукта и тем самым определяют наблюдаемую кинетику последующей топочимической реакции в целом. Этим обусловлена важность информации о кинетике взаимодействия газа с твердой поверхностью для обеих указанных областей..

Однако в связи с методическими трудностями подобные реакции начали интенсивно изучать лишь в последние годы. В условиях реакции в импульсном режиме относительно велика роль процессов диффузионного обмена между поверхностью и объемом, что также сказывается на наблюдаемой кинетике реакции восстановления.

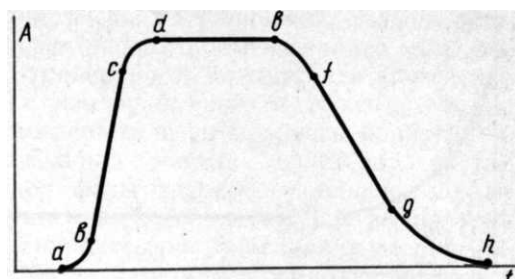
Задачей настоящей работы являлось изучение общих закономерностей восстановления поверхности оксидов, существенно различающихся по подвижности кислорода.

**Методика исследования.** Сложность поставленной задачи связана с необходимостью измерений весьма малых скоростей реакции при малых временах, чему соответствуют малые степени превращения поверхности твердого оксида. Это существенно ограничивает выбор экспериментальных методов и аппаратного оформления.

При использовании импульсного метода газообразный реагент подается в



5



6

Рис. 5. Распределение концентрации анализируемого газа в дифференциальном детекторе

Рис. 6. Распределение концентраций анализируемого газа в интегральном детекторе

реакционную зону в токе газа-носителя. Последний перемещает дозу реагента в реактор и затем в детектор анализатора для определения состава отходящего газа.

При перемещении пробы, введенной в виде так называемого идеального газового поршня, по слою зернистого образца ее границы размываются. Распределение концентрации анализируемого газа во времени (рис. 5) соответствует введенному  $a'b'c'd'$  и выходному  $abcd$  сечениям. Кривая выхода может быть приближенно получена в эксперименте при использовании дифференциального детектора, объем измерительной ячейки которого намного меньше объема пробы. Основными источниками погрешностей при этом являются два фактора. Во-первых, объем измерительной ячейки конечен и условие дифференциальности обычно реализуется лишь приближенно. Поэтому, если изменения концентрации нелинейны, получаемая кривая отличается от истинной из-за инерционности детектора. Во-вторых, при определении количества газа в пробе, кривая интегрируется, что вносит дополнительную погрешность.

Для решения задачи оценки количества вводимого газа можно использовать принцип интегрирующего детектора, в основе которого лежит обратное соотношение объемов ячейки и пробы. Распределению концентрации, представленному ранее, при использовании интегрирующего детектора соответствует кривая (рис. 6), причем участок  $abcd$  соответствует тому же сечению импульса. Участок  $efgh$  отвечает выходу импульса из измерительной ячейки в той же последовательности, причем длина линейного отрезка  $fg$  может быть меньше длины отрезка  $cd$  из-за дополнительного



размыва в измерительной ячейке. Ордината плато  $d_e$  непосредственно отвечает количеству вещества в дозе.

Преимущества интегрального детектора определяются отсутствием погрешностей, указанных выше, а также простотой оценки количества вещества в пробе, недостатки же — ограничениями времени между импульсами, которое должно быть больше времени прохождения единичного импульса через измерительную ячейку.

Предлагаемый вариант интегрального детектора целесообразно использовать в случаях, когда объемы доз малы, например, при определении содержания следовых примесей, измерениях адсорбции газов на поверхности твердых тел, исследовании кинетики реакции поверхности с газообразными реагентами. В двух последних случаях применение интегрального детектора предпочтительно, поскольку уменьшение объема импульса в этих случаях полезно, так как повышает чувствительность (по отношению к твердому телу).

При изучении кинетики малых импульсов существенную роль могут приобретать граничные эффекты. Очевидно, что их роль будет невелика в условиях, когда степень превращения газообразного реагента мала (если порядок реакции по данному реагенту больше нуля). Поэтому для изучения импульсным методом оптимальным является сочетание интегрального детектора с дифференциальным реактором. Этому требованию отвечала методика, использованная в настоящей работе. В качестве интегрального детектора был применен газовый интерферометр, объем рабочей камеры ( $100 \text{ см}^3$ ) — измерительной ячейки — существенно превышал объем пробы ( $2\text{—}10 \text{ см}^3$ ) вводимого импульса.

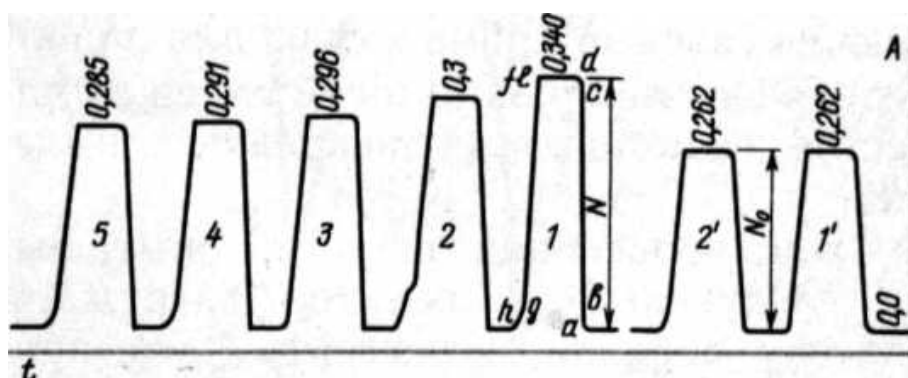


Рис. 7. Запись показаний интерферометра: сначала контрольных импульсов (справа), а затем импульсов, прошедших через реактор (слева)

Запись показаний интерферометра (рис. 7) производилась при пропускании импульсов оксида углерода (3 %) в потоке гелия до и после реакции. Показания



прибора в области плато (N), как указывалось, соответствуют количеству вещества, содержащегося в пробе. Во всех импульсах наблюдается четко выраженное плато, ордината которого (N) возрастает после реакции за счет образования диоксида углерода. Области нелинейности достаточно малы, что указывает на относительно небольшое размывание импульсов в реакторе и в камере интерферометра. «Размыв» на входном сечении импульса практически не наблюдается, что говорит об отсутствии заметного продольного перемешивания. Размыв на выходном сечении обусловлен, по-видимому, обратимой адсорбцией оксида углерода.

**Экспериментальная аппаратура.** Опыты проводились на установке проточного типа (рис. 8). Конструкция ее позволяла проводить реакцию (или обработку образцов) как в потоке, так и при подаче газообразного реагента импульсами в потоке гелия. Объем импульсов обычно был соизмерим с объемом навески. Периоды контакта газа и оксида были различными и независимо варьировались за счет изменения объема импульса, навески и скорости потока газа-носителя. Время между импульсами составляло от 1 до 15 мин (в типичных опытах — 3 мин). Скорости газовых потоков измеряли пенными реометрами. Скорость газа-носителя в типичных опытах — 2 см/с, что соответствует отсутствию внешнего диффузионного торможения. Объем импульса варьировали от 2 до 10 см<sup>3</sup> (в типичных опытах — около 7 см<sup>3</sup>).

Полученные с помощью установки экспериментальные данные (рис. 9) позволяли изучать влияние линейной скорости газового потока и объема импульса газообразного реагента на восстановление оксида железа оксидом углерода. Как оказалось, изменение скорости потока и объема импульса не оказывает существенного влияния на кинетику восстановления. Навеска оксида обычно подбиралась так, чтобы его поверхность составляла около 10 см<sup>2</sup>, что обеспечивало необходимую чувствительность измерений.

Для независимого определения количества оксида углерода, израсходованного на реакцию восстановления и адсорбцию, проводили параллельные опыты с поглощением выделяющего диоксида. Количество превращенного оксида углерода (и кислорода) определяли с точностью 0,002 см<sup>3</sup>. Точность определения зависит от величины навески и удельной поверхности, а в наших опытах составляла 10<sup>-3</sup>—10<sup>-4</sup> монослоя. Степень превращения газообразных реагентов обычно не превышала 10 %, что позволяло считать применяемый реактор дифференциальным. Все опыты проводили при атмосферном давлении.

Реактор представлял собой U-образную трубку диаметром 15 мм с карманом для



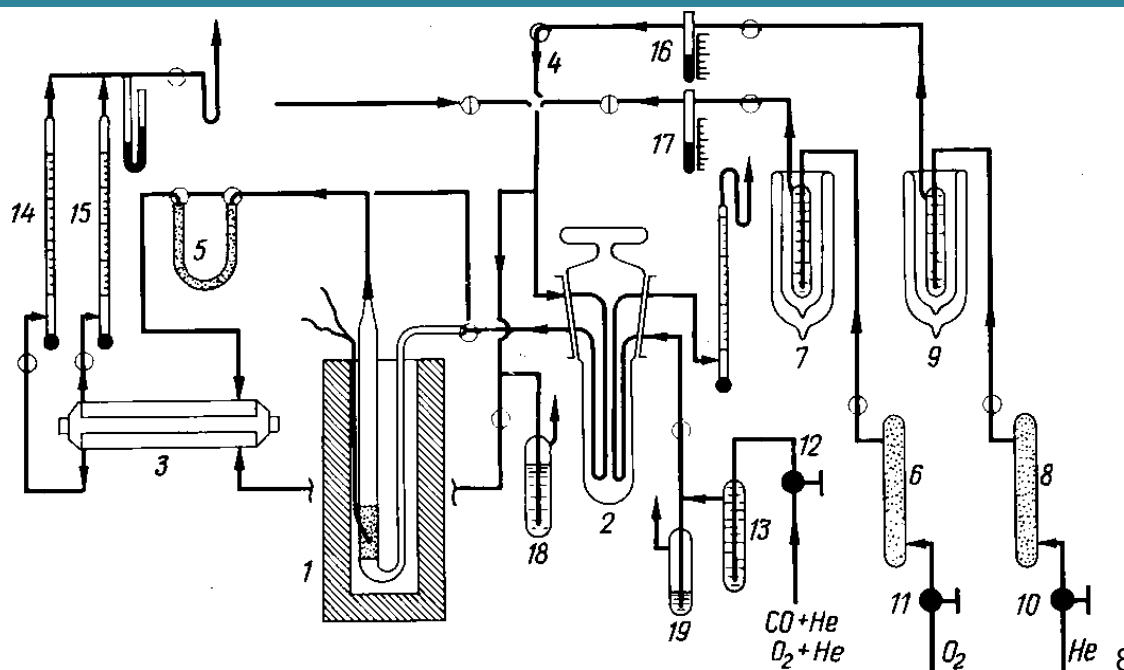


Рис. 8. Схема установки: 1 — реактор, 2 — кран-дозатор, 3 — интерферометр, 4 — смеситель, 5 — трубка с аскаритом, 6, 8 — колонки с ангидроном, 7, 9, 13 — ловушки с цеолитами, 10, 11, 12 — вентиль точной регулировки, 14, 15, 16 — пенные реометры, 16, 17 — расходометры, 18, 19 — маностат

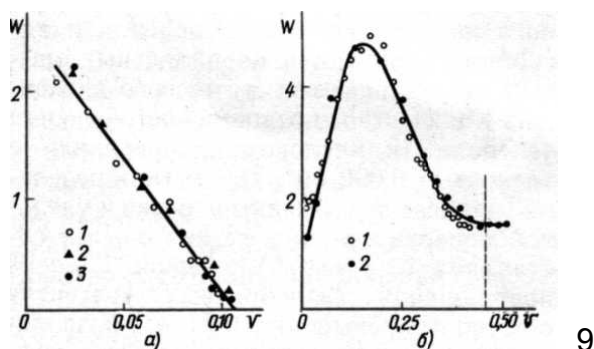


Рис. 9. Кинетика восстановления оксида железа оксидом углерода (220 °C): а — при различной линейной скорости газового потока, 1 — 3,1 см/с, 2—1,7 см/с, 3—1,2 см/с; б — при различном объеме импульса газообразного реагента, 1 — 2,16 см<sup>3</sup>, 2 — 6,92 см<sup>3</sup> (пунктиром отмечен монослой)

термопары, заключенную в металлический блок с электрообогревом.

Для температур выше 500 °C использовали кварцевый реактор. С помощью регулятора температуру в реакторе поддерживали с точностью  $\pm 0,1$  °C.

К установке на входе газового потока из интерферометра через кран подключен газовый хроматограф для дополнительного анализа газовой смеси. В качестве газ-носителя использовали гелий.

Схема проведения типичного опыта была следующей. В реактор загружали навеску образца и четверть часа продували гелием, поступающим через вентиль тонкой регулировки в систему очистки. Затем нагревали реактор до 300—600 °C (в зависимости от природы оксида) и проводили предварительную обработку образца кислородом в течение получаса.



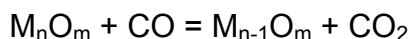
Затем кислород около часа отдували гелием и реактор охлаждали до температуры эксперимента. Специальные опыты показали, что время обработки образцов кислородом и гелием в указанном интервале не влияло на их свойства. Поток гелия через кран-дозатор направляли в реактор, далее в рабочую камеру интерферометра. Часть потока гелия проходила через стандартную камеру интерферометра. В конце продувки определяли нулевое показание прибора.

В калиброванный объем дозатора поступала газовая смесь оксида углерода и гелия заданного соотношения (для окисления смесь кислорода и гелия) через вентиль и ловушку.

Для проведения опыта кран-дозатор поворачивали, и поток гелия, пройдя через калиброванный объем, выталкивал импульс реакционной смеси в реактор. Из реактора газы поступали либо в трубку с аскаритом, где поглощался выделившийся при реакции диоксид углерода, а затем в интерферометр, либо, минуя аскарит, непосредственно в камеру интерферометра.

В опытах определяли изменение показателя преломления газовой смеси за счет реакции. Перед каждым опытом и после него измеряли показатель преломления газовой смеси, содержащей импульс реагента.

**Расчет скорости.** Схему реакций, протекающих при окислительно-восстановительных превращениях поверхности оксидов, можно записать в виде:



Скорость реакции рассчитывали на основе показаний интерферометра. Такой метод анализа базируется на аддитивности величин показателей преломления компонентов газовых смесей. Исходя из этого, показатель преломления смеси равен:

$$\beta = \sum(C_i\beta_i)$$

где  $C_i$  — мольная доля компонента газовой смеси и  $\beta_i$  — показатель преломления компонента смеси при постоянных температуре и давлении. Следовательно, состав двухкомпонентной смеси можно однозначно определить с помощью одного интерферометрического отсчета по предварительно калиброванному прибору. Это справедливо и для многокомпонентных смесей, в которых может произвольно изменяться концентрация одного из компонентов. Поэтому применение метода возможно как для двух-, так и для многокомпонентных газовых смесей.

Для многокомпонентной смеси, в которой протекает одна реакция, показания прибора позволяют определить степень превращения.

**Исходные образцы.** В работе были изучены окислительно-восстановительные



превращения поверхности оксидов железа, молибдена, меди, цинка и ванадия.

Оксид железа — гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  получали путем предварительного превращения чистого металла в магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  это достигалось сожжением в окислительном пламени кислородной горелки с последующей переплавкой в электрической печи сопротивления. Полученный плав дробили, и фракцию зерен 0,25-0,5 мм окисляли кислородом в течение пяти суток.

Для получения надежной информации о фазовом составе исследуемые образцы анализировали с помощью гамма-резонансной спектроскопии (рис. 10). Обсчет спектра показал, что после такой обработки образец имеет следующий состав:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{FeO} = 27:56:7$ . Поскольку в исходных образцах (не обработанных кислородом)

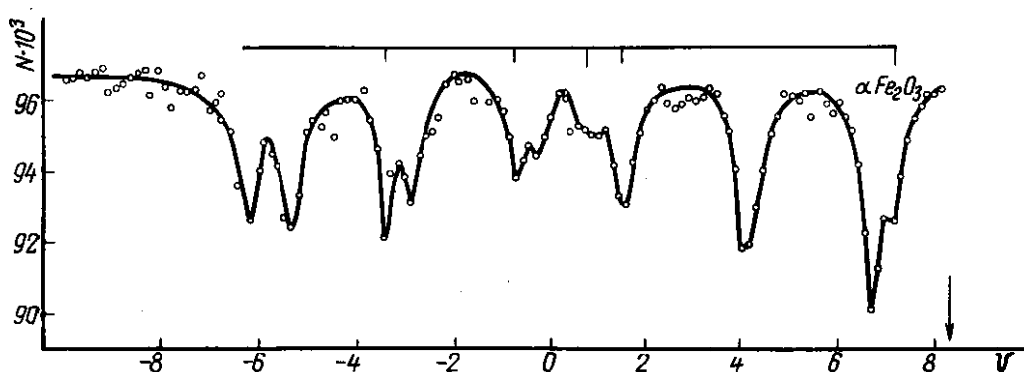


Рис. 10. Гамма-резонансный спектр исследуемого образца магнетита

#### Характеристика образцов

Образец	Температура прокаливания, °С	Время прокаливания, ч	Удельная поверхность, м²/г
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	400	1	0,5
$\text{Fe}_2\text{O}$	400	120	0,5
$\text{MoO}_3$	650	4	0,4
$\text{CuO}$	300	1	1,0
$\text{CuO}$	500	12	1,0
$\text{Cu}_2\text{O}$	500	12	1,0
$\text{ZnO}$	550	7	2,8
$\text{V}_2\text{O}_5$	500	6	1,9

первый оксид практически отсутствовал, из этих данных следует, что при обработке кислородом на поверхности магнетита образуется слой толщиной в несколько десятков монослоев. Таким образом, поверхностные слои образцов после обработки кислородом представляют собой гематит.

Оксид молибдена получали разложением пиромолибдата аммония в муфельной



печи с последующим прокаливанием.

Оксиды меди предварительно прокаливали на воздухе.

Оксид цинка таблетировали, сушили и прокаливали на воздухе.

Оксид ванадия таблетировали и прокаливали в атмосфере кислорода.

Удельная поверхность образцов измерялась по низкотемпературной адсорбции азота. Каждый образец непосредственно перед опытом в течение часа прокаливали в токе кислорода при температуре, обеспечивающей воспроизводимость свойств поверхности (см. таблицу).

Газы подвергали тщательной очистке от примесей непосредственно в кинетической установке. Система очистки гелия и кислорода включала колонку с ангидроном и ловушки с цеолитом.

Оксид углерода получали разложением муравьиной кислоты по известной методике. Смеси газов готовили в баллонах из предварительно очищенных компонентов.

### **Восстановление поверхности оксидов металлов**

**Восстановление оксида железа.** Кинетические кривые (рис. 11) восстановления оксида железа оксидом углерода в связи с высокой концентрацией последнего и соответственно высокой скоростью реакции должны были дать результаты, близкие к обычным. Максимальная скорость реакций наблюдается в начале восстановления. При температурах 300—400 °С поверхностный монослой восстанавливается во время прохождения первого импульса реагента. Поскольку степень восстановления в первом импульсе в этих опытах соизмерима с величиной монослоя, можно ожидать реализацию классических моделей сжимающейся сферы или диффузионной. Расчеты показали, что экспериментальные данные описывают параболическое уравнение. Отсюда следует, что сразу после завершения образования монослоя твердого продукта при восстановлении скорость диффузии газообразного реагента через монослой оказывается существенно меньше скорости реакции и восстановление переходит в диффузионную область. В этом случае кинетические особенности, характерные для реакций с участием твердого тела, должны проявляться в более ранний период — при превращениях самого монослоя, где реакция протекает во внешней кинетической области. Если реакция протекает по гомогенной модели, то наблюдаемая скорость восстановления должна непрерывно уменьшаться по мере превращения монослоя. Если же реализуется гетерогенная область и реакция



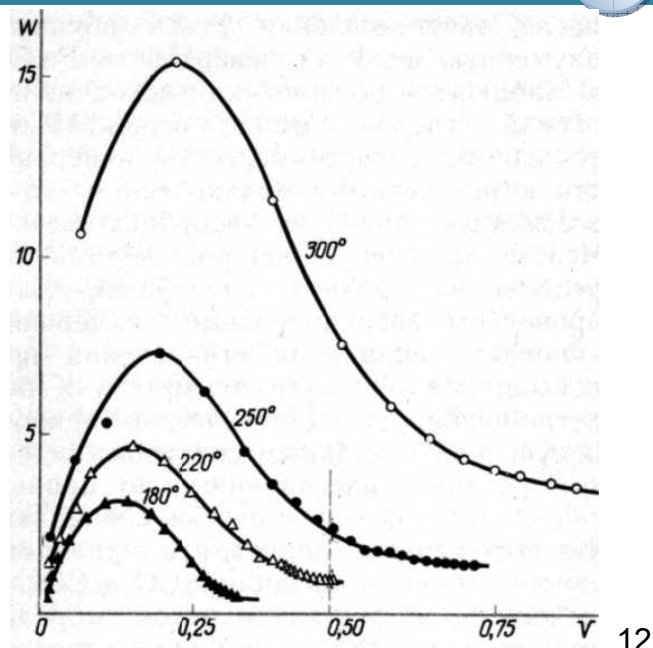
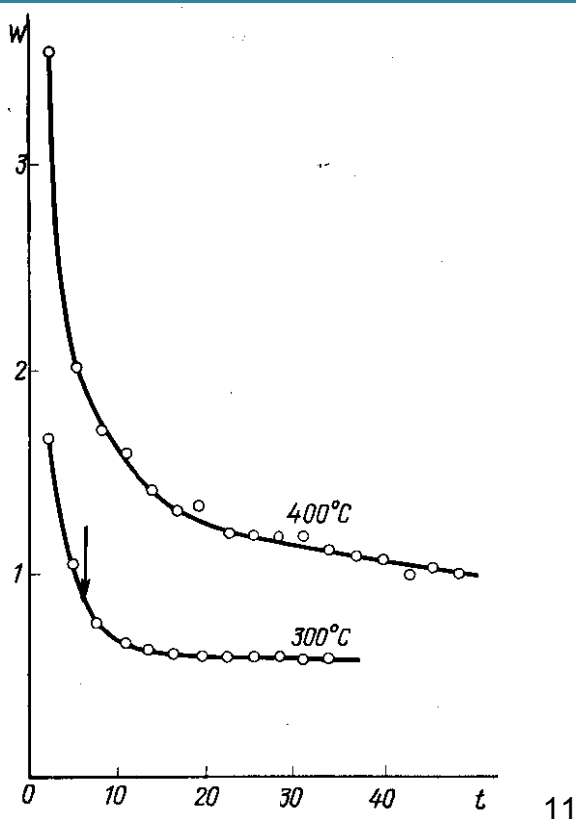


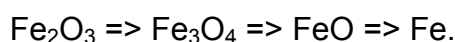
Рис. 11. Кинетика восстановления поверхности оксида железа оксидом углерода

Рис. 12. Кинетика восстановления поверхности оксида железа в смягченных условиях

протекает через образование и рост ядер фазы твердого продукта, то можно наблюдать характерную кинетику топохимической реакции (скорость реакции проходит через максимум) при восстановлении собственного поверхностного монослоя.

Для того чтобы получить кинетическую характеристику превращений монослоя, требуется уменьшить степень превращения при реакции единичного импульса. Для этого можно снизить температуру и концентрацию оксида углерода в газовой смеси (рис. 12). При температурах 180—300 °С и концентрации оксида углерода, втрое меньшей, скорость реакции восстановления оксида железа проходит через максимум. Это означает, что превращения поверхностного монослоя имеют фазовый характер — в результате восстановления образуются двумерные ядра фазы твердого продукта, растущие в поверхностном монослое.

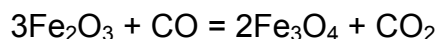
Природа образующейся двумерной фазы твердого продукта требует выяснения. Как известно, при объемном восстановлении в потоке, процесс развивается ступенчато и зонально по следующей схеме превращений с выделением промежуточных продуктов в виде отдельных фаз:



Природу образующегося твердого продукта можно узнать, исходя из различия в хемосорбционных свойствах оксидов железа, а также металлического железа. Железо и монооксид железа легко взаимодействуют с кислородом уже при комнатной



температуре. В случае исходного оксида железа и одного из возможных продуктов — среднего в ряду оксидов — взаимодействия с кислородом при низких температурах не происходит. Поэтому была измерена прочная адсорбция кислорода при 20 и 45 °С на предварительно восстановленных образцах. После окончания восстановления на образец подавали кислород импульсами в токе гелия. При этом поглощение кислорода отсутствовало. Следовательно, в результате восстановления образуется именно средний оксид железа



При реакции удаляется один атом кислорода на  $36 \text{ \AA}^2$  поверхности окиси железа. Исходя из этих данных было рассчитано количество кислорода, удаляемого при полном превращении исходной поверхности. Результаты показывают, что превращения оксида железа, при которых происходит образование новой фазы, развиваются в пределах монослоя (с точностью, определяемой ошибкой измерений удельной поверхности). Это согласуется с моделью, согласно которой после восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  образует двумерную фазу на поверхности  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Наблюдаемая кинетика расходования оксида углерода может отражать не только извлечение кислорода поверхности в результате восстановления, но и возможную прочную адсорбцию газов. Чтобы проверить, не расходуется ли реагент на прочную адсорбцию, были проведены сравнительные измерения кинетики реакции восстановления при поглощении продукта аскаритом и без поглощения. На кинетической кривой, полученной указанным способом, скорости реакции, рассчитанные по данным обеих методик, практически совпадают. Из этих данных следует, что в условиях опытов прочная адсорбция CO и  $\text{CO}_2$  на исходном и восстановленном образце отсутствует, что отражает кинетику собственно реакции восстановления. Следует подчеркнуть, что наблюдаемые закономерности не связаны с остаточными фазами низших оксидов на поверхности образца. Об этом свидетельствует, в частности, тот факт, что длительность обработки кислородом при 400 °С практически не влияет на наблюдаемые кинетические закономерности восстановления исходного оксида.

Восстановленная фаза должна обладать повышенной устойчивостью. Для проверки образец с восстановленной поверхностью (90 % монослоя) выдерживали при 250 °С в атмосфере гелия. При этой температуре стационарная скорость реакции, обусловленная обменом, достаточно высока, так что большая часть извлеченного кислорода поверхности примерно за час должна регенерироваться за счет диффузии



кислорода из объема твердого тела. В этом случае при возобновлении реакции ее скорость должна существенно измениться. При последующем восстановлении экспериментальные точки укладываются на продолжение кинетической кривой. Следовательно, образующаяся восстановленная поверхность представляет собой стабильную фазу, а процессы обмена между; поверхностью и объемом, которым соответствуют правые ветви кинетических кривых, происходят на остальной части поверхности.

При приведенных данных следует, что восстановление оксида железа при температурах 180—300 °С протекает через образование и рост двумерных ядер.

Для образования ядра необходимо наличие некоторой совокупности восстановленных частиц (кластер), образование которой связано дефектами и их ближайшим окружением. Следовательно, наблюдаемой кинетической картине должен предшествовать начальный период, в течение которого газ будет взаимодействовать с поверхностью (с уменьшением скорости по мере приближения к границе гомогенной области). Тогда при повышении чувствительности опытов на кинетических кривых появится начальный отрезок, предшествующий участку роста скорости, на котором скорость реакции будет убывать по мере восстановления.

Для более детальной характеристики этого начального участка проведены опыты при низких концентрациях оксида углерода (вдвое меньших, чем в предшествующем случае) в газовой смеси, что повышало чувствительность метода. При 180°С извлечение кислорода в доядерный период соответствует 6 % монослоя при постепенном снижении скорости восстановления. Затем реакция практически прекращается, и лишь позднее наблюдается рост скорости и другие закономерности, характерные для топохимических реакций.

Таким образом, полученные данные укладываются в модель восстановления, включающую реакции отдельных частиц в гомогенной области на поверхности, образование двумерных ядер, рост и слияние которых приводит к образованию монослоя фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на поверхности  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Кратко остановимся на некоторых особенностях восстановления. Прежде всего заметим, что количество вещества, восстанавливающегося на поверхности исходного образца до перехода реакции в диффузионную область, существенно зависит от температуры. Это наглядно видно из представленных экспериментальных данных. При изменении температуры от 300 до 180 °С восстанавливаемая поверхность уменьшается примерно вдвое. Качественно ситуация не изменяется при учете обмена кислородом между поверхностью и объемом. Можно предположить, что такие как бы



запредельные реакции при относительно низких температурах обусловлены неоднородностью исходной поверхности. Расчеты показывают, что для сокращения реакционноспособной поверхности от 1 до 0,5 монослоя необходимо изменение кажущейся энергии активации восстановления на 1 ккал/моль. Таким образом, на основе обсуждаемых данных можно оценивать неоднородность поверхности с весьма высокой чувствительностью.

Далее было изучено влияние концентрации газового, реагента на наблюдаемую скорость восстановления поверхности твердого. При уменьшении концентрации газа скорость восстановления снижается, но форма кинетических кривых остается неизменной. Практически постоянно и количество восстановленного оксида к моменту перехода в диффузионную область. Заметим, что если бы «запредельность» была связана с проникновением реакции вглубь, то указанное постоянство не должно было бы наблюдаться. Поэтому отсутствие зависимости количества восстанавливающегося оксида железа от концентрации оксида углерода согласуется с моделью неоднородности. В этом случае можно определить наблюдаемый порядок реакции так называемым методом сечений.

Еще одной особенностью процесса являются относительно малые степени превращения поверхности в области максимума скорости реакции. В изученных условиях их величины составляют 20-40% от достигаемых при данной температуре до перехода в диффузионную область. Простой расчет показывает, что для модели активированной межфазовой границы толщиной в одну ячейку степени превращения к моменту максимума скорости реакции для разумных размеров ядер должны быть значительными. Если принять, что в этот момент ядра касаются друг друга, то для плотнейших упаковок ядер степень превращения должна быть близка  $\pi/4$  (в долях максимальных превращений, достигаемых к моменту перехода в диффузионную область), в то время как в эксперименте эти значения составляют 20—40 %. Чтобы разрешить это кажущееся противоречие требуется учесть возможное дальное действие границы раздела твердых фаз.

Рассмотрим схематическую модель растущего двумерного ядра с активированным слоем вдоль границы раздела твердых фаз (рис. 13). Прежде чем использовать такую модель, следует, естественно, убедиться в допустимости вытекающего из нее размера активированного слоя (дальнего действия).

Для рассмотренной модели плотнейшей упаковки ядер на поверхности в момент максимума скорости реакции степень превращения определится из уравнения





$$X = S/S' = \pi r^2 / (4(r-\delta)^2)$$

где  $S'$  — площадь ядра радиусом  $r$ ,  $S$  — эффективная площадь, занимаемая отдельным ядром. Из этого соотношения найдем относительную оценку толщины слоя:

$$\delta/r = (\pi/4x)^{1/2} - 1.$$

Максимальная степень превращения зависит от концентрации центров ядрообразования на исходной поверхности.

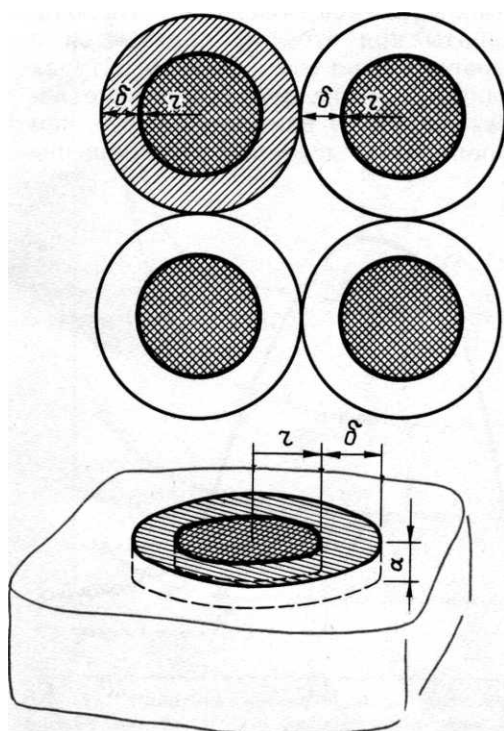


Рис. 13. Модель растущего ядра двумерной фазы

Учитывая, что центрами ядрообразования являются выходы дислокаций на поверхности, концентрация ядер, по-видимому, должна быть одного порядка для разных реакций. Тогда можно оценить величину активированного слоя. Поскольку значения среднего радиуса ядер в момент максимума составляют 10—70 Å для объемных топохимических реакций на образцах того же типа, то расчет толщины этого слоя приводит к значениям порядка десятков ангстрем, что не противоречит общим соображениям.

Таким образом, в рамках предложенной модели могут быть описаны все наблюдаемые закономерности восстановления поверхности оксида железа оксидом углерода.

**Восстановление оксида молибдена.** В процессе восстановления водородом  $\text{MoO}_3$  переходит непосредственно в  $\text{MoO}_2$  (последняя затем восстанавливается до металла). Причем в результате их взаимодействия образуются промежуточные оксиды, соответствующие составу  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ .

Сравнительно легко оксид молибдена восстанавливается оксидом углерода, карбонаты при этом не образуются и при сравнительно высоких температурах самодиффузия кислорода в объеме вещества протекает намного быстрее, чем гетерообмен. Исследуемые нами образцы предварительно обрабатывали в токе

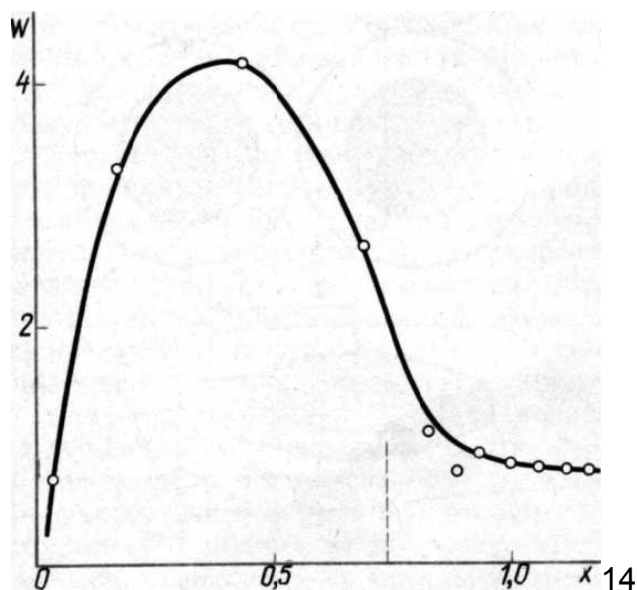


Рис. 14. Кинетика восстановления поверхности оксида молибдена оксидом углерода

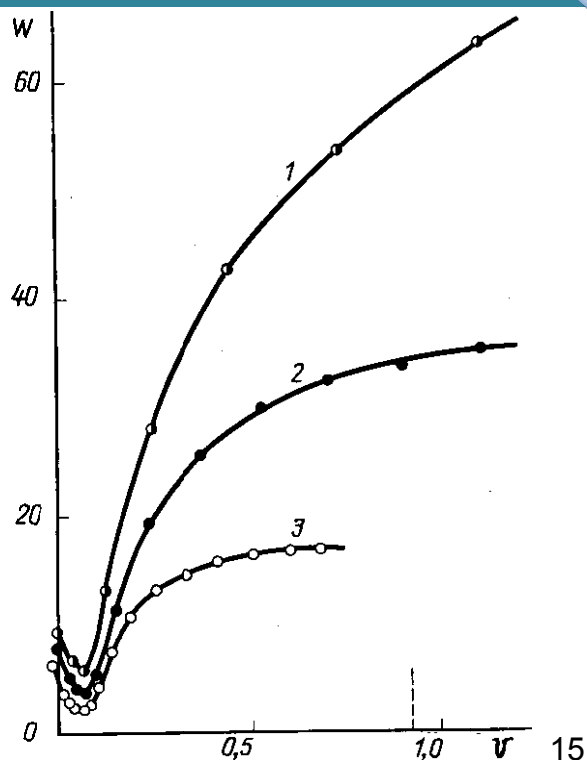


Рис. 15. Кинетика восстановления поверхности оксида меди при разных концентрациях оксида углерода

кислорода при 400 °С в течение часа, затем при той же температуре кислород полчаса отдували гелием и проводили импульсное восстановление (рис. 14). Закономерности восстановления оксида молибдена аналогичны наблюдаемым при восстановлении оксида железа. Скорость реакции сначала возрастает, проходит через максимум и затем монотонно убывает, что указывает на фазовый характер восстановления поверхности. Расчет показывает, что фазовое восстановление завершается в области монослойного покрытия поверхности  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ , образующегося при удалении кислорода и нагреве исходного оксида в вакууме.

Таким образом, при восстановлении поверхности здесь образуется двумерная поверхностная фаза, как и в предшествующем случае.

**Восстановление оксида меди.** Исследуемые образцы предварительно прогревали при 300 °С в потоке кислорода в течение получаса, а затем продували гелием. Начальный период восстановления (рис. 15) протекает качественно так же, как и в случае железа, т. е. в начале реакция протекает в гомогенной области при снижении ее скорости во времени. После извлечения кислорода (в количестве нескольких процентов) из монослоя реакция становится квазистационарной и затем переходит в гетерогенную область, причем скорость реакции резко возрастает.



В отличие от рассмотренных выше систем реакция не локализуется на поверхности, а распространяется в объем твердого вещества. Об этом свидетельствует как форма кинетической кривой (увеличение скорости продолжается после реакции нескольких монослоев), так и наблюдаемая кинетика реакции (соответствующая модели роста трехмерных ядер).

Аналогичные закономерности наблюдаются при восстановлении  $\text{Cu}_2\text{O}$ , однако реакционная способность на всех макростадиях процесса существенно ниже, чем у  $\text{CuO}$ .

Нами проведены балансовые опыты, в которых независимо определялось количество прореагировавшего оксида углерода и количество образовавшегося диоксида. При этом полученные данные совпадали, что указывало на отсутствие прочной адсорбции газообразных оксидов.

**Восстановление оксида цинка.** При взаимодействии оксидов цинка и углерода

наряду с их реакцией протекает значительная хемосорбция газа. При исследовании гомомолекулярного обмена в области температур выше  $100^\circ\text{C}$  было показано, что обмен осуществляется через комплексы с кислородом твердого оксида, при этом возможно образование поверхностного карбоната.

Оксид цинка обладает специфическими свойствами. Так, при объемном восстановлении максимума скорости, характерного для топахимических реакций, не наблюдается, и наибольшая скорость реакции достигается в ее начале.

Нами изучалось восстановление поверхности при температурах  $300\text{—}380^\circ\text{C}$ . Исследуемые образцы подвергали предварительной обработке кислородом при  $300^\circ\text{C}$  в течение получаса, затем кислород отдували гелием.

В результате эксперимента получены кинетические кривые (рис. 16), которые соответствуют наблюдаемой кинетике поглощения

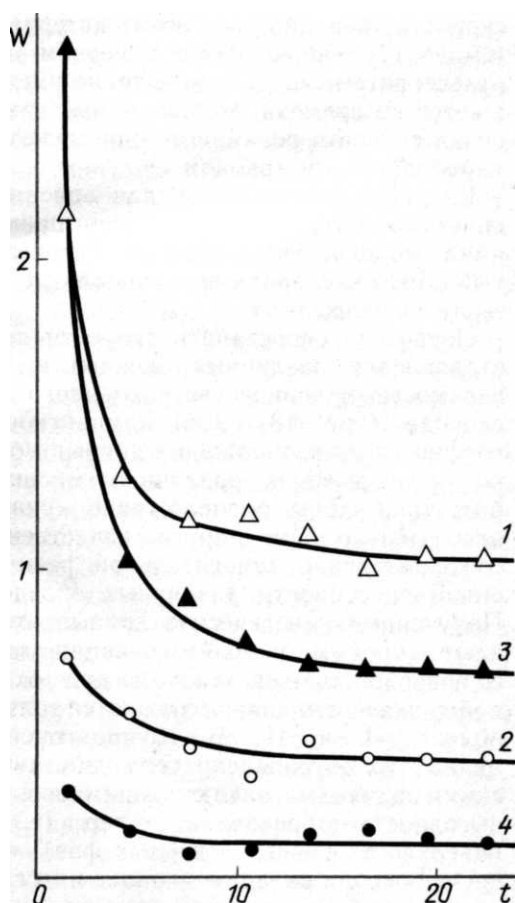


Рис. 16. Кинетика восстановления поверхности оксида цинка: 1, 3 — адсорбция оксида углерода при  $350$  и  $400^\circ\text{C}$ ; 2, 4 — выделение диоксида углерода при  $350$  и  $400^\circ\text{C}$



СО без выделения  $\text{CO}_2$  (прочной адсорбции) или отражают кинетику восстановления поверхности оксида цинка. Эти кривые рассчитаны по данным последовательных опытов с поглощением и без поглощения газообразного продукта.

Закономерности восстановления поверхности принципиально не отличаются от таковых при объемном восстановлении: скорость реакции монотонно уменьшается во времени, процесс не имеет характера фазового перехода. Восстановление сопровождается прочной адсорбцией оксида (или диоксида) углерода. Кривые расходования газа на реакцию восстановления и на адсорбцию симбатны, поэтому возникновение центров адсорбции следует приписать восстановлению. Следовательно, можно полагать, что прочная адсорбция происходит на кислородных вакансиях, возникающих в результате взаимодействия газа с поверхностью твердого тела. Это согласуется с данными, полученными методом электронного парамагнитного резонанса и адсорбционным методом.

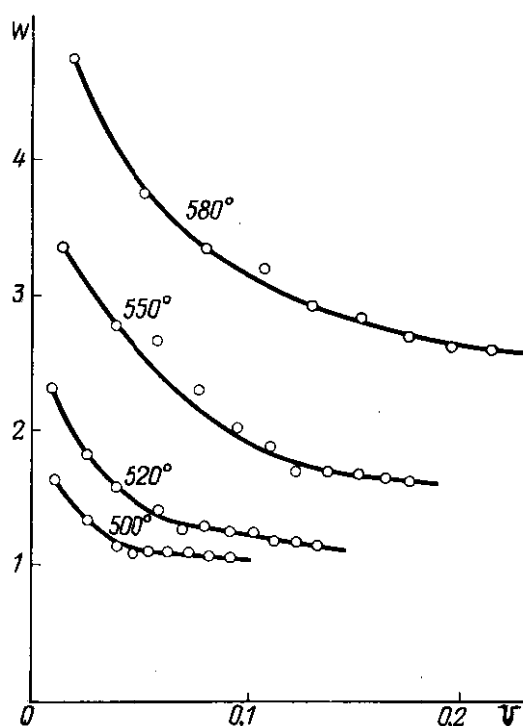


Рис. 17. Кинетика восстановления поверхности оксида ванадия оксидом углерода

#### Восстановление оксида ванадия.

Исследуемые образцы предварительно прогревали в потоке кислорода при  $500^\circ\text{C}$  в течение часа, затем продували гелием. При восстановлении оксида ванадия оксидом углерода (рис. 17) максимальные скорости реакции во всем интервале температур наблюдаются в первом импульсе, затем скорость монотонно уменьшается во времени. Наблюдаемые изменения скорости реакции не описываются параболическим законом.

Как показали расчеты, для описания кинетики восстановления здесь применима модель, учитывающая интенсивный обмен кислорода поверхности с объемом твердого тела.

Интересно сопоставить скорости восстановления различных оксидов в зависимости от количества удаленного кислорода (рис. 18). Для компактности графического изображения данные можно представить в различных масштабах, так, чтобы расположение кривых относительно друг друга качественно соответствовало относительной реакционной способности



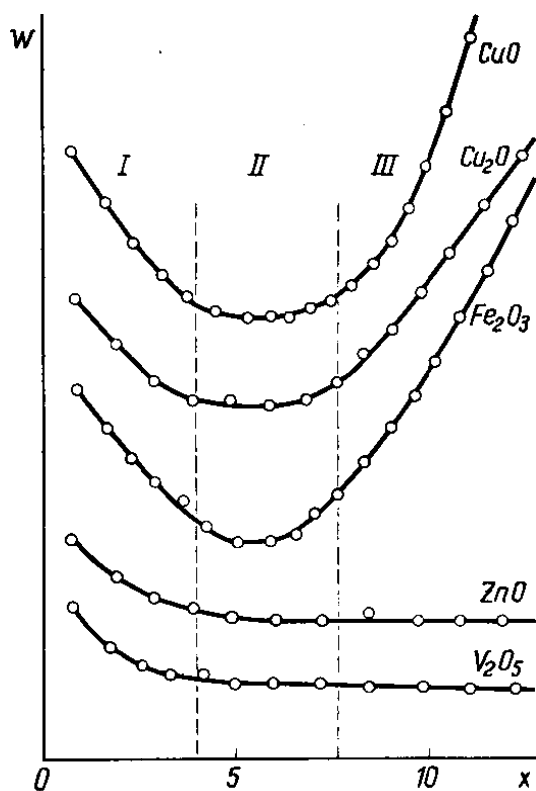


Рис. 18. Зависимость скорости восстановления различных оксидов от количества удаленного кислорода

различных оксидов. Полученные кинетические кривые отвечают типовым моделям реакции газа с поверхностью. При этом для оксидов цинка и ванадия наблюдаются только области I и II. В случае оксида цинка это обусловлено термодинамическими причинами, заключающимися в невыгодности образования ядер (т. е. поверхности раздела твердых фаз), а в случае оксида ванадия — большими скоростями обмена между поверхностью и объемом, так что образующиеся кластеры успевают «рассасываться» за период между импульсами. Для остальных оксидов реализуются все три макростадии. Образование ядер фазы твердого продукта происходит при весьма малых степенях превращения (менее 10 % монослоя). При этом значительная часть кислорода поверхности

воспроизводится за счет диффузии его из объема твердого тела. Если учесть что, например, для оксидов меди в процессе восстановления образуются объемные ядра, то оказывается, что к моменту появления новой фазы почти вся поверхность остается еще не затронутой восстановлением. В дальнейшем развитие процесса происходит в основном путем роста образовавшихся ядер фазы твердого продукта. При этом на поверхности может существовать фаза исходного оксида при превращениях, отвечающих удалению кислорода с участка порядка десяти монослоев.

При восстановлении оксида железа, где обмен кислорода с объемом вещества затруднен, образуются двумерные ядра новой фазы, которые растут в поверхностном монослое. При этом в ходе превращения поверхности реализуются все макростадии топохимического процесса, включая рост и слияние ядер, обуславливающие максимум скорости процесса и последующее затухание реакции с переходом ее в диффузионную область.

Таким образом, изучение закономерностей восстановления оксидов металлов, широко различающихся по реакционной способности и подвижности кислорода, позволило наблюдать реализацию всех типовых моделей, вытекающих из

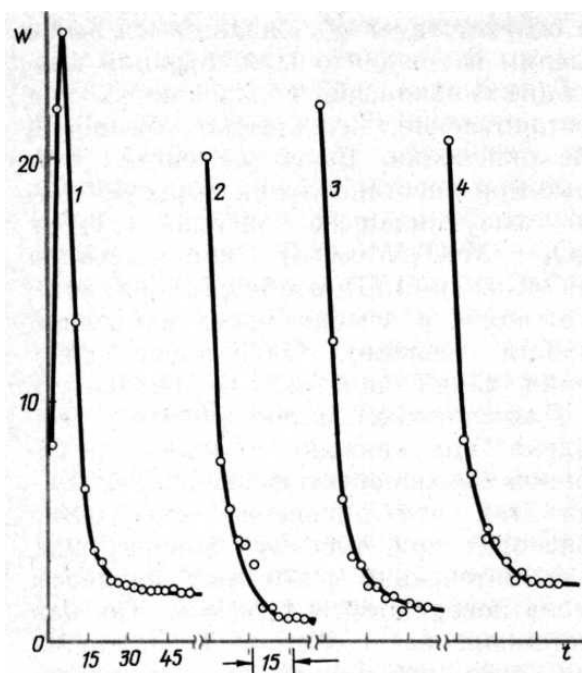


Рис. 19. Кинетика последовательного восстановления оксидом углерода (1, 3) и окисления кислородом (2, 4) поверхности оксида железа

рассмотрения макрокинетических условий развития реакции. В частности, уже особенности обмена между поверхностью и объемом твердого тела обуславливают широкое разнообразие наблюдаемой кинетики газовых реакций.

**Окисление восстановленной поверхности.** Для всех изученных веществ окисление частично восстановленной поверхности протекает при непрерывном снижении скорости реакции. Для восстановленных оксидов ванадия и цинка это соответствует обсуждавшимся выше моделям и тому, что концентрация кислородных вакансий, образованных при восстановлении, непрерывно убывает в ходе окисления. В случае систем, которые при восстановлении

образуют новую фазу низшего оксида ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MoO}_3/\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ) или металла ( $\text{CuO}/\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ), вообще говоря, можно ожидать и немонотонных изменений скорости реакции. Однако по ряду причин такая кинетика не реализуется. Для окисных систем железа и молибдена это связано с малой реакционной способностью фазы низшего оксида, так что окисление этой фазы происходит при высоких температурах, когда интенсивно протекают процессы обмена поверхности с объемом. Так как восстановление систем, содержащих медь, уже на ранней стадии протекает в гетерогенной области, при окислении в условиях опытов всегда имелась фаза оксида, которая и оказывала активирующее влияние на смежную фазу металла. Поэтому в этих системах при окислении поверхности скорость реакции монотонно убывает во времени.

Интересны кинетические данные по восстановлению, а затем окислению восстановленных участков поверхности (рис. 19). Характер кривой восстановления соответствует образованию в монослой фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Эту фазу после обработки гелием в течение четверти часа подвергали окислению кислородом. Наибольшее значение скорости реакции окисления реализуется в первом импульсе, в дальнейшем этот процесс резко замедляется. Наряду с этим количество кислорода, прореагировавшего



при окислении фазы низшего оксида, существенно меньше количества кислорода, удаленного при восстановлении поверхности оксида железа. Этот факт, а также характер кинетики окисления и восстановления в последующих опытах свидетельствуют о том, что для полного окисления двумерной фазы необходимы более жесткие условия обработки.

Скорость реакции в начале окисления интенсивно снижается, однако в дальнейшем ее величина почти не зависит от количества прореагировавшего кислорода. Анализ показал, что и в этом случае, так же, как и для реакции восстановления, участки кривых со слабой зависимостью скорости реакции от количества прореагировавшего кислорода соответствуют процессу диффузионного обмена. Линейный характер начальных участков кинетических кривых указывает на одинаковую реакционную способность восстановленных участков поверхности. Более детальный анализ на основе различных моделей приводит к тем же выводам. Удельная скорость реакции окисления возрастает с повышением температуры и концентрации кислорода.

Окисление восстановленных участков поверхности при прочих равных условиях (температура, концентрация) протекает существенно быстрее, чем их восстановление. Однако при этом окисляется лишь часть поверхности, для воспроизведения исходного слоя необходима обработка кислородом при 400 °С.

Окисление восстановленных участков поверхности оксидов меди и ванадия протекает значительно быстрее, чем восстановление поверхности. В начале скорость реакции окисления экспоненциально уменьшается во времени, что соответствует одинаковой реакционной способности восстановленных участков поверхности, в дальнейшем скорость реакции определяется процессом диффузионного обмена кислорода и соответственно мало изменяется во времени.

Относительно легко происходит окисление в гетерогенной или гомогенной областях оксида меди. Однако для ядер меди критического размера, которые образуются в самом начале третьей области (после минимума на кинетических кривых), окисление несколько затруднено. Это качественно согласуется со сделанным выше заключением о том, что минимумы на кинетических кривых (квазистационарные участки) связаны с процессом перестройки решетки.

Для воспроизведения исходных свойств образцов оксида меди необходимо проводить окисление восстановленной поверхности при 300 °С, а для оксида ванадия — при 500 °С.



При изучении аналогичных реакций поверхности оксида цинка было установлено, что при 300-380 °С начальные скорости окисления не превышают скоростей восстановления. При этом образование  $\text{CO}_2$  не наблюдалось, что указывает на необратимую адсорбцию CO или  $\text{CO}_2$  на оксиде цинка.

Таким образом, кинетические закономерности реокисления восстановленных участков поверхности одинаковы для всех исследованных оксидов: наибольшая скорость реакции окисления наблюдается в начале процесса, затем скорость экспоненциально замедляется до малых значений, когда скорость определяется процессами диффузии в твердом теле.

Для всех исследованных веществ удельная скорость окисления восстановленных участков поверхности существенно выше удельной скорости восстановления. Однако в сопоставимых условиях окисляется лишь часть восстановленной поверхности. Для воспроизведения исходной поверхности требуется обработка кислородом при более высокой температуре.

При последовательных окислительных и восстановительных обработках поверхности оксидов кинетика реакций, а следовательно, и исходное состояние их поверхности, воспроизводятся. По существу это означает, что кинетические кривые восстановления и окисления являются характерными для данной поверхности и могут быть использованы для характеристики ее состава (состояния) как калибровочные.

При определении кинетических параметров в первую очередь необходимо было найти связь между измеряемой и удельной скоростью реакции. Для систем, включающих железо и молибден, это представляло определенные трудности, поскольку наблюдаемую скорость реакции следовало нормировать на неизвестную площадь активированного слоя (с учетом дальнего действия поверхности раздела фаз). Более ясной представляется ситуация на участке снижения скорости, когда площадь активированного слоя перестает возрастать и в дальнейшем можно считать активированной всю поверхность, доступную для реакции. В этом случае скорость реакции при одинаковых степенях превращения поверхностного монослоя должна быть пропорциональна удельной скорости реакции.

Для остальных систем при оценке значений наблюдаемых кинетических параметров также использовали величины скорости реакции при заданной степени превращения поверхности.

Скорости реакции при одинаковых степенях превращения поверхностного монослоя оксидов железа, меди, ванадия экспоненциально зависят от температуры. Из





указанных зависимостей были определены величины наблюдаемой энергии активации реакций восстановления поверхности. Для оксидов железа, меди и ванадия эти величины составили 11, 10 и 19 ккал/моль соответственно.

Аналогичный прием был использован для определения наблюдаемого порядка реакции по результатам опытов, проведенных при различной концентрации оксида углерода. Наблюдаемый порядок реакции восстановления поверхности оксида железа составил 0,5 (для оксида меди значение наблюдаемого порядка реакции восстановления близко к единице).

Значение наблюдаемой энергии активации реакции окисления восстановленной поверхности определялось по начальной скорости реакции. В интервале температур 180—200 °С ее значение составляет 9 ккал/моль.

Приведенные результаты показывают, что «поверхностные» реакции окисления и восстановления характеризуются закономерностями, аналогичными «объемным» реакциям, и найденные значения кинетических параметров из ряда значений, получаемых для обычных химических реакций.

#### **Химия поверхности и гетерогенный катализ**

Превращения поверхности в ходе каталитического процесса и их влияние на наблюдаемую активность катализатора привлекли внимание исследователей еще лет шестьдесят назад и в дальнейшем отмечались в работах практически всех ведущих каталитических лабораторий. Общий подход, включающий учет изменений равновесного состава поверхности под влиянием реакций с компонентами газовой смеси, был сформулирован Г. К. Боресковым. Дальнейший анализ показал, что стационарный состав поверхности работающего катализатора может отличаться от равновесного, причем эти отклонения, связанные с протеканием каталитической реакции, могут быть весьма велики.

Ниже мы рассмотрим закономерности взаимодействия твердой поверхности с компонентами газовой смеси для различных механизмов каталитического процесса. Такой подход позволяет построить конкретные модели и попытаться классифицировать механизмы каталитических реакций с учетом специфических взаимодействий поверхности катализатора с компонентами газовой смеси.

В гетерогенном катализе характерным является наличие противоположно направленных изменений состава поверхности под действием различных компонентов реакционной смеси. Такие изменения могут быть связаны с внедрением в

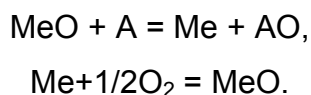


поверхностный слой атомов, ионов при воздействии одного из компонентов газовой смеси и их извлечением при воздействии другого компонента, или с образованием (и залечиванием) дефектов поверхности путем извлечения ионов или атомов, входящих непосредственно в состав поверхности. Это, например, процессы внедрения и извлечения кислорода или образования и залечивания кислородных вакансий в окислительном катализе на металлах и оксидах; образование карбидов и их гидрирование для процессов синтеза из оксидов углерода и водорода; образование различных форм связанного водорода при каталитической гидрогенизации на металлах и т. п.

Несмотря на многообразие типов протекающих реакций, обсуждаемые процессы по существу сводятся к образованию и залечиванию точечных дефектов кристаллической решетки в поверхностном слое твердого катализатора, так что для их описания требуется весьма небольшое число относительно простых кинетических моделей.

Сформулируем некоторые исходные положения для построения таких моделей. Будем полагать для простоты, что рассматриваемое твердое тело представляет собой однофазную систему, во всяком случае, в области поверхности. В случае необходимости эта система может быть без ущерба для последующего заменена на систему, включающую каталитически активную фазу (в многофазной системе) или границу раздела твердых фаз.

Для конкретности будем рассматривать систему окислительного катализа. Пусть в качестве катализатора выступает оксид металла  $\text{MeO}$ , а каталитическая система включает окисляемое вещество  $\text{A}$  и кислород. В такой системе могут протекать реакции восстановления и окисления поверхности, стехиометрические уравнения которых мы условно запишем в виде:



При некоторой совокупности условий эксперимента вероятность этих двух реакций будет неодинакова. Преимущественное протекание одной из них приведет к образованию фазы  $\text{Me}$  или  $\text{MeO}$  на всей поверхности (это легко доказывается при оценке направления возможного продвижения границы раздела фаз). Эту фазу мы в дальнейшем будем называть доминирующей. Природа доминирующей фазы определяется условиями и может изменяться при варьировании температуры и состава газовой смеси, контактирующей с поверхностью.



Пусть доминирующей фазой будет MeO. Тогда первая реакция может изменять состав поверхности лишь в относительно узком интервале (в пределах области гомогенности) и будет приводить к образованию точечных дефектов — кислородных вакансий — или кластеров дефектов. Соответственно вторая реакция будет приводить к залечиванию дефектов.

Определим скорости реакций для стационарного состава поверхности. Обозначим  $\Theta$  безразмерную концентрацию вакансий в долях от  $n_0$  — максимальной концентрации вакансий в пределах области гомогенности. В рамках модели однородной поверхности очевидно, что скорость второй реакции будет пропорциональна  $v$ , а скорость первой —  $(1 - \Theta)$ :

$$W_1 = K_1 f(C_1) (1 - \Theta) = w_1 (1 - \Theta),$$

$$W_2 = K_2 f(C_2) \Theta = w_2 \Theta.$$

где  $W_1, W_2$  — скорости,  $K_1, K_2$  — константы, а  $w_1, w_2$  — удельные скорости соответствующих стадий;  $C_1, C_2$  — концентрации газообразных реагентов. Введя условие стационарности, найдем:

$$W_1 = W_2 = w_1 w_2 / (w_1 + w_2)$$

Отказ от модели однородной поверхности естественно приводит к усложнению формул, так как величины удельных скоростей становятся функциями от  $v$ , так что даже исходное уравнение может оказаться трансцендентным, что, впрочем, не создает принципиальных трудностей для описания явления. В связи с этим следует подчеркнуть, что уравнения, записанные в терминах удельных скоростей реакций, справедливы при любой форме зависимости от  $v$ . При этом удельная скорость выражает вероятность реакции отдельной вакансии иона, которая, вообще говоря, может зависеть от концентрации вакансий.

В связи с изложенным последнее уравнение также имеет силу при произвольной неоднородности поверхности. Таким образом, стационарные скорости конкурирующих реакций компонентов газовой смеси с поверхностью легко определяются как функции соответствующих удельных скоростей.

Реакции катализатора и каталитические реакции. Рассмотрим теперь взаимосвязь между кинетикой реакций, которые мы условимся называть реакциями катализатора, и кинетикой собственно каталитической реакции. Легко показать, что вид этой связи зависит от механизма каталитической реакции.



**Стадийный (раздельный) механизм.** Очевидно, что в рамках схемы стадийного механизма, при котором каталитическая реакция протекает путем последовательных альтернативных превращений частиц поверхности катализатора, реакции указанного типа представляют собой непосредственно стадии каталитического процесса. Тогда скорость каталитической реакции на стационарной поверхности определяется приведенным выше уравнением. Вид этого уравнения не вполне тривиален для кинетики каталитических реакций, поэтому кратко остановимся на его особенностях. Важнейшей из них является то, что знаменатель уравнения содержит сумму удельных скоростей конкурирующих реакций катализатора, каждая из которых включает некоторую функцию от концентраций газообразных компонентов реакционной смеси, а числитель представляет собой произведение этих функций. Для окислительного катализа в простейшем случае, когда скорость восстановления поверхности пропорциональна концентрации восстановителя  $P_1$ , а скорость окисления — концентрации кислорода  $P_2$ , кинетика каталитической реакции опишется уравнением:

$$W = \frac{K_1 K_2 P_1 P_2}{K_1 P_1 + K_2 P_2}.$$

Если одна из реакций протекает по первому порядку, а вторая — по нулевому, кинетика каталитической реакции описывается уравнениями:

$$W = \frac{K_1 K_2 P_1}{K_1 P + K_2},$$
$$W = \frac{K_1 K_2 P_2}{K_1 + K_2 P_2}.$$

Наличие в эксперименте указанных кинетических зависимостей еще не позволяет сделать однозначный вывод о протекании каталитической реакции по стадийному механизму, тем не менее отсутствие такой зависимости позволяет утверждать, что «чисто» стадийный механизм каталитической реакции не имеет места.

Таким образом, это простой кинетический критерий соответствия экспериментальных данных стадийному механизму катализа.

Необходимо отметить, что указанные уравнения относятся к стационарной каталитической реакции и соответственно к стационарной поверхности катализатора, находящейся в равновесии с объемом твердого тела.

Для нестационарной поверхности (случай, который часто реализуется при подаче каталитической смеси в виде изолированных импульсов) в соответствующем





уравнении баланса следует учитывать процесс диффузионного обмена между поверхностью и объемом твердого тела.

При реакции отдельного импульса, когда изменение состава поверхности будет мало, общая зависимость концентрации вакансий будет выражаться как сочетание малых изменений за период реакции  $\tau$  и за время релаксации  $l$ . Тогда, учитывая одновременное протекание химической реакции и диффузии образовавшихся вакансий в объеме твердого тела и считая оба эти процесса непрерывными, уравнение баланса для концентрации вакансий можно представить в следующем виде:

$$n_0 S \frac{d\theta}{dt} = W - V\gamma,$$

где  $W$  — скорость химической реакции;  $V$  — скорость диффузионного обмена между поверхностью и объемом твердого тела;  $\gamma = (t + \tau)/\tau$  — коэффициент, учитывающий времена периодов реакции и релаксации;  $n_0$  — максимальная концентрация вакансий на поверхности;  $S$  — поверхность твердого тела.

Скорость химической реакции определяется по уравнению

$$W = wn_0S(1 - \theta),$$

где  $w$  — удельная скорость, отнесенная на одну вакансию.

Скорость диффузии определяется как произведение вероятности миграции отдельных вакансий (выхода иона кислорода на поверхность) на концентрацию вакансий

$$V = vn_0S\theta,$$

где  $v$  — удельная скорость диффузии.

Не останавливаясь на промежуточных преобразованиях этих трех уравнений, приведем конечное параметрическое уравнение, связывающее величины  $n$ ,  $W$ ,  $V$

$$\frac{n}{\tau} W = W_0 \frac{v\gamma}{w + v\gamma} + \frac{W_0 - W}{\tau} \cdot \frac{1}{w + v\gamma},$$

где  $W_0 = wn_0S$  — начальная скорость реакции при  $\tau = 0$ .

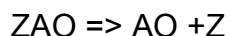
Это уравнение очень удобное для сопоставления экспериментальных данных и расчета кинетических параметров в рамках модели малых возмущений.

Для случая, когда изменения состава поверхности при реакции отдельного импульса велики и указанная модель оказывается довольно приближенной, можно повести расчет изменений состава поверхности отдельно для каждого периода реакции и каждого периода релаксации.

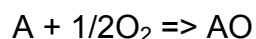


**Ассоциативный механизм.** В рамках различных вариантов ассоциативного механизма каталитическую реакцию уже нельзя свести к одним только стадиям реакций катализатора. Установление ее механизма можно сформулировать как задачу дополнительного учета стадий, не входящих в последовательность превращений поверхности катализатора.

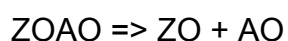
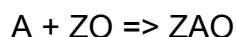
Сначала в рамках стадийного механизма учитываются реакции двух типов, указанных ранее (I, II):



Для наглядности можно использовать модельную реакцию каталитического окисления (III):

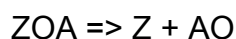
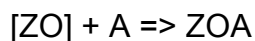
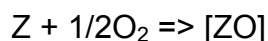


Протекание этой реакции по ассоциативному механизму включает реакцию обеих частиц в адсорбированном состоянии и реакции частиц по так называемому ударному механизму. Предполагается, что хемосорбция кислорода возможна только в окрестности вакансии (Z), а хемосорбция восстановителя (A) связана с окисленным состоянием поверхности (ZO). Запишем сначала схему, включающую реакцию одной из частиц по ударному механизму (IV):



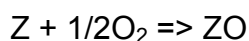
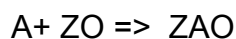
Здесь в качестве активного центра выступает окисленное состояние поверхности катализатора, а совокупность трех стадий соответствует каталитической реакции, протекающей по ассоциативному механизму.

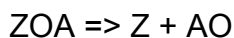
Схема для катализа на восстановленном центре будет иметь вид (V):



Легко видеть, однако, что такая последовательность представляет собой схему стадийного механизма.

Рассмотрим теперь схемы, включающие реакцию обеих частиц в адсорбированном состоянии (VI):



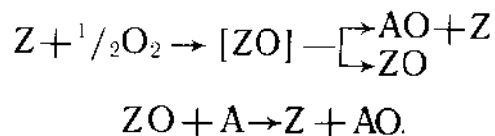


88



ханизму, но и на определенное соотношение скоростей стадий. Ниже обсудим результаты соответствующего эксперимента.

Не останавливаясь детально на анализе схемы (V), покажем складывающуюся ситуацию, которую отражает наглядная схема (VIII):



В этой схеме в качестве активного центра катализа по ассоциативному механизму выступает не просто дефект поверхности, но его композиция с одним из смежных узлов кристаллической решетки.

Кинетический анализ рассмотренных систем подробно описан в работах А. Я. Розовского. Приведем только общее выражение, отражающее кинетику превращений промежуточных состояний для указанных выше стадий:

$$W = k_i C_k f(C_i)$$

Здесь  $C_k$  — концентрация промежуточного состояния, обозначенного в схемах ZAO или ZO;  $C_i$ , — концентрация компонентов реакционной смеси в газовой фазе.

Необходимо отметить, что для каталитической реакции, протекающей по ассоциативному механизму зависимость наблюдаемой скорости от концентрации компонентов реакционной смеси в газовой фазе может быть достаточно сложной даже для простой схемы ее механизма.

Так, при измерении скорости восстановления поверхности оксида меди при обработке ее разделенными и смешанными импульсами оксида углерода и кислорода оказалось, что процесс существенно ускоряется в последнем случае. При использовании смешанных импульсов окислительное воздействие кислорода на поверхность оксида меди существенно уменьшается. В рамках изложенного эти данные означают, что окисление в значительной степени протекает по ассоциативному механизму. При этом в качестве активных центров выступают восстановленные дефекты поверхности оксида меди, например, типа кислородных вакансий, в комбинации с окисленным окружением, а типовой механизм реакции соответствует последней схеме.

\*\*\*

Таким образом, наш подход, основанный на учете химических свойств твердой поверхности и отдельных стадий взаимодействия с ней компонентов газовой смеси оказался продуктивным для понимания закономерностей гетерогенного катализа.





В рамках стадийного механизма скорость катализа может быть определена как соотношение удельных скоростей реакций компонентов газовой смеси с поверхностью катализатора. Специфическая форма соотношения позволяет в ряде случаев сделать предварительное заключение о стадийном механизме катализа непосредственно по виду кинетического описания каталитической реакции.

При протекании процесса в заметной степени по ассоциативному механизму в большинстве случаев должен проявляться эффект сопряжения каталитической реакции с одной из реакций между поверхностью катализатора и компонентами газовой смеси. Этот эффект может быть измерен экспериментально. Причем может быть установлен тип активных центров и характер типовой схемы механизма каталитической реакции.

На примере простейших моделей механизма каталитического окисления удалось показать возможность характеристики типовой схемы механизма каталитической реакции. В основу подхода легли наблюдаемая кинетика и конкретные эксперименты по зондированию поверхности импульсами компонентов каталитической реакции, взятых отдельно и в смеси. Такая характеристика при всех ее ограничениях ведет к пониманию механизма реакции на базе относительно скудной кинетической информации.

Следует отметить, что хотя рассматриваемые схемы подверглись намеренному упрощению по сравнению с реальными, полученные результаты и выводы практически не зависят от общего вида детальной схемы механизма катализа. Действительно последняя почти всегда может быть сведена к системам рассмотренных макростадий (I—II, VII или VIII). Выделение указанных трех типов механизма отнюдь не является формальным, поскольку им соответствуют различные кинетические описания каталитических реакций, даже с учетом многообразия возможностей детализации схем для реальной системы.

(журнал Химия)



## Проблемы памяти

К. Уманский



*Кому из нас не приходилось жаловаться на свою память. То телефонный номер забудешь, то важную встречу пропустишь... И если даже все записывать, то ведь не факт, что вспомнишь посмотреть. Так как же до преклонных лет сохранить хорошую память?*

Всем известно, что с возрастом сосуды человека претерпевают изменения. И не только сосуды мозга, но и всех остальных органов и тканей: их стенки становятся жесткими, теряют эластичность. Эти изменения называются склеротическими. Однако никому из нас не приходит в голову ставить себе такой диагноз, как склероз сосудов печени, поджелудочной железы или иных органов.

Возрастные нарушения памяти у здоровых людей часто бывают мнимыми. Почти всегда они связаны с появлением рассеянности, снижением способности к длительной концентрации внимания. Разумеется, с возрастом могут появляться разного рода нарушения из-за сужения просвета сосуда, а то и в виде мелкоточечных кровоизлияний в разных областях мозга. Но влияние подобных нарушений на память во многом зависит от локализации. Чаще всего даже такие, порой довольно грубые, сосудистые поражения не приводят к ухудшению памяти. Примеров тому множество. Так, величайший ученый, основатель микробиологии, автор великих открытий конца XIX века Луи Пастер, проживший 73 года, наполненных непрерывным творчеством, еще в раннем возрасте, вследствие сосудистого поражения, практически лишился целого полушария мозга. Однако его память и работоспособность от этого не страдали.

Мне довелось наблюдать молодого человека с прекрасной памятью и интеллектом, внезапно погибшего от кровоизлияния в мозг. На вскрытии выяснилось, что у него было очень редкое врожденное заболевание сосудов мозга. Они походили на хрупкие, как сухие макароны, трубочки, с хрустом ломавшиеся при сгибании.

К снижению функции памяти нередко ведут различные заболевания, причем не только мозга, но и других органов, практически любых. Здесь играют роль многие факторы, например, обусловленные обменными процессами или постоянная озабоченность какой-либо проблемой. Есть и другие разрушители памяти. Израильский



**Мозг взрослого человека.** [science.nationalgeographic.com](http://science.nationalgeographic.com)

биолог М. Арансон в 2001 году опубликовал результаты исследований, свидетельствующие о том, что многочасовые просмотры телепередач ухудшают память и усиливают возможность заболевания слабоумием. По его данным, к тому же эффекту может приводить и оглушительная музыка.

Не столь уж редко встречаются специфические заболевания, сопровождающиеся амнезией — потерей памяти (от греч. *α* — отрицание, *μνημε* — память), частичной или полной, временной или постоянной. Я не буду останавливаться на психогенных состояниях и заболеваниях, приводящих подчас к таким нарушениям. Это сфера психиатрии, наблюдающей подобные нарушения при шизофрении, эпилепсии и других болезнях различного происхождения, а также при некоторых формах старческого слабоумия.

Амнезии различны в своих проявлениях. В одних случаях человек помнит исключительно то, что было до заболевания, в других не помнит ничего или частично помнит то, что предшествовало болезни, например травме. Последний вид амнезии называется ретроградной и является одним из частых признаков, определяющих тяжесть сотрясения мозга, например при автомобильной катастрофе. В других случаях в памяти искажаются хорошо знакомые факты и сведения. Есть и еще один тяжелейший вид амнезии, при которой больной внезапно забывает всю свою прошлую жизнь, и кто он есть, включая паспортные данные. Такие состояния могут возникать после тяжелых физических или психических травм, интоксикаций и даже без видимой причины, когда тщательнейшее обследование мозга не выявляет никаких отклонений. Механизм такой патологии неизвестен до сих пор. Лечение в этих случаях редко дает



благоприятные результаты. Но иногда внезапно наступает как бы самопроизвольное «просветление» и больной вспоминает практически все.

Существуют заболевания иного рода, при которых потеря памяти и интеллекта обусловлена особыми, специфическими процессами вследствие системных поражений головного мозга. Для них характерно состояние, обозначаемое обобщенным понятием «прогрессирующая деменция» (от лат. *dementia* — безумие).

За последние полтора века значительно увеличилась средняя продолжительность жизни человека. Пожалуй, на этом стоит остановиться чуть подробнее.

Средняя продолжительность жизни пещерного человека не превышала 20 лет. В Древнем Риме люди жили в среднем чуть дольше 25 лет. К середине XIX века средняя продолжительность жизни людей, исчисленная на 80% населения, достигла 37 лет. С тех пор до нашего времени, всего за полтора века, она увеличилась в развитых странах до 70 лет, то есть почти удвоилась. И именно поэтому до второй половины XIX века многие болезни, развивающиеся после 45—50 лет, практически не наблюдались. Их описаний не найти не только у великого греческого врача Гиппократы, жившего за 400 лет до нашей эры, но и у не менее великого Авиценны, жившего около 1000 лет назад, равно как и у европейца Парацельса, жившего в XVI веке.

Только со второй половины XIX века врачи стали выявлять заболевания, появляющиеся преимущественно в старшем и пожилом возрасте. Тогда ко множеству уже известных поражений нервной системы исследователи добавили целый ряд новых, встречавшихся весьма редко, при которых по неизвестным до сих пор причинам определенные отделы нервной системы вдруг начинают спонтанно дегенерировать, то есть разрушаться. На границе XIX—XX веков описываются многие сходные клинически, но различные морфологически, то есть по своей структуре, заболевания нервной системы с неизбежным трагическим исходом. Их известно около двух десятков: болезнь Шильдера — Фуа, Пьера Мари, Кальтенбаха и другие. Встречаются же они весьма редко, примерно 1—10 больных на миллион жителей.

Наиболее известна болезнь Альцгеймера. Именно она сейчас больше всего «на слуху». Вспомним историю ее первого описания. Почти сто лет назад, в 1906 году, Алоиз Альцгеймер впервые описал результаты исследования головного мозга 55-летней женщины, умершей после пяти лет страдания тяжелым нарастающим слабоумием.



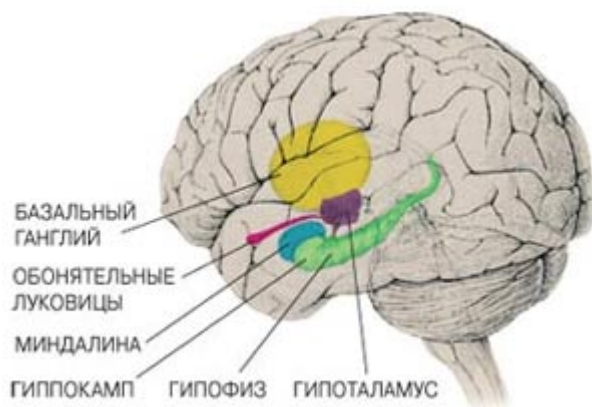


Долгое время эта болезнь тихо сосуществовала со множеством других прогрессирующих поражений нервной системы. Количественно болезнь Альцгеймера составляет лишь незначительный процент среди подобных заболеваний. Качественно же — все они являются одним из основных источников нарастающих медицинских и социальных проблем. Эти больные без перспективы выздоровления образуют все увеличивающуюся прослойку людей, угнетенных своим состоянием и угнетающих окружающих обреченностью и бессилием современной медицины. Надо посмотреть правде в глаза, как в глаза больных, выражающих постоянную боль и надежду, и, не обманывая самих себя, уже сейчас искать новые подходы к профилактике и лечению этого заболевания.

Болезнь Альцгеймера — тяжелая. Начинающаяся незаметно, чаще после 55—60 лет, она нередко впервые, как бы исподволь, проявляется в элементарном несоблюдении гигиены: человек перестает мыться, стричь ногти, менять белье. Отдых заменяется удлиняющимися периодами бездеятельности. Память постепенно становится хуже. Вскоре появляется так называемая афазия — больной перестает понимать обращенную к нему речь, отвечает невпопад или вообще на другую тему. Он как бы не слышит вопроса. Постепенно все более нарушаются чтение и речь, меняется почерк. Возникают многократные ритмичные повторы последнего слова фразы. Несколько позже пациент перестает узнавать окружающих, движения становятся неточными. Могут наблюдаться галлюцинации, разного рода судороги, вплоть до эпилептических припадков, и даже нестойкие параличи.

Болезнь прогрессирует обычно в течение двух—четырех лет, редко больше. Но надо сказать, что появление первых внешних признаков заболевания — это уже далеко

не начало, а продолжение процесса, который незаметно длился до этого по крайней мере несколько лет. И уловить его начало никакими самыми современными методами просто невозможно.



**Области мозга, отвечающие за память**

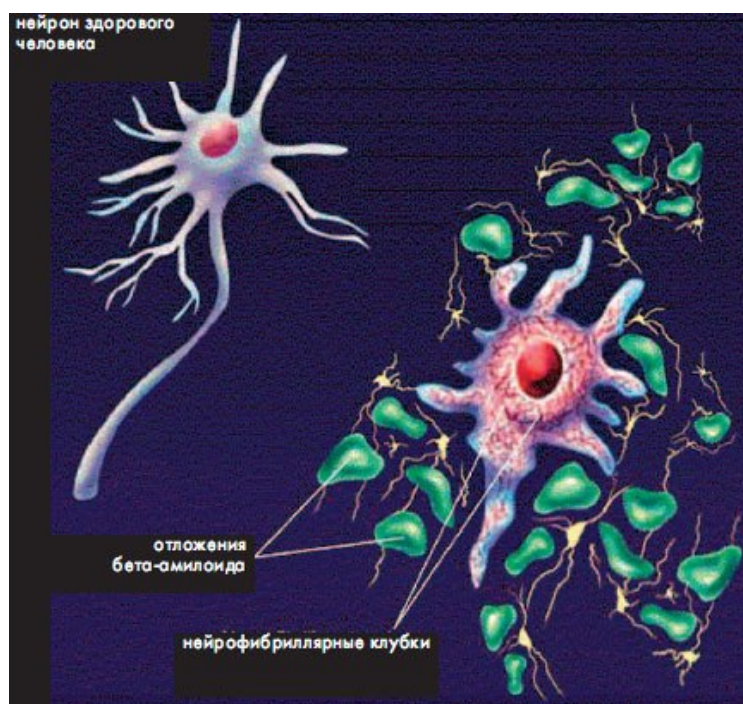
Я привел далеко не все, но многие клинические подробности и симптомы болезни Альцгеймера, ярко выраженные, чтобы у читателей было меньше домыслов и



тревог по поводу собственной забывчивости.

Так и оставалась бы редкая болезнь Альцгеймера малоприметной, одной среди других нечасто встречающихся поражений нервной системы, входящих в группу нейродегенераций, если бы не заболевание президента Рейгана и его мужественное, по сути прощальное, обращение к нации после постановки диагноза. Большинство людей только тогда и узнало о ее существовании.

Она «на слуху» и у врачей, ставших более настороженными, но далеко не всегда достаточно осведомленными. А отсюда и лавина обрушившихся на общество избыточных, зачастую поверхностно поставленных диагнозов, по сути своей — необоснованных приговоров. И еще — волна угроз всему человечеству! Так, например, украинский профессор Владислав Мерцапов «подсчитал», что к 2050 году количество страдающих болезнью Альцгеймера в США может увеличиться аж до 10 миллионов



**Нейрон здорового человека и пациента с болезнью Альцгеймера. При болезни Альцгеймера под микроскопом видны клубочки измененных нейронов и бляшки из амилоида — белково-углеводного комплекса.** medicusamicus.com

человек, а во всем мире, по его мнению, их число достигнет 100 миллионов! С моей точки зрения, подобные запугивающие данные построены на предположениях, спровоцированных больше эмоциями, нежели сутью явления.

Сейчас диагноз «болезнь Альцгеймера» ставится с поразительной легкостью



многим пациентам, в том числе и молодым. По сути, почти любое появляющееся постепенное снижение памяти теперь часто и безоговорочно расценивается как начальное проявление болезни Альцгеймера. По крайней мере, подобную тенденцию я наблюдаю в США.

Мой личный опыт, как и опыт развития медицинской науки вообще, показывает, что кроме настоящих эпидемий, инфекционных и других болезней существуют эпидемии, имеющие психогенное (внушенное) происхождение (так называемые ятрогении; название это происходит от греческих слов *iatros* — врач и *genos* — происхождение), исходящие не столько из общественного восприятия тех или иных событий, как, например, произошло в связи с болезнью президента Рейгана, сколько из всеобщей склонности к обостренному восприятию «сенсаций», особенно в медицине. И еще, наверное, потому, что любой человек, задумываясь о своей старости, возможной немоги и некой малопривлекательной перспективе возникновения старческих изменений психики, как бы «примеряет» их на себя. Такие «при-мерочки» неизбежны, однако, по моему глубокому убеждению, оснований для паники нет, как и нет никакой сенсационной «тихой эпидемии» болезни Альцгеймера. Для этого утверждения у меня достаточно фундаментальных оснований.

Изучая вопросы острой и хронической патологии нервной системы различного происхождения на протяжении более сорока лет, я постоянно работал и над проблемой прогрессирующих поражений нервной системы, где так называемые нейродегенерации являлись ведущими в развитии патологического процесса. Болезнь Альцгеймера занимает среди них весьма скромное место.

Что же показали эти длительные, всесторонние исследования, охватившие более четырехсот больных? В первую очередь был полностью исключен экзогенный, то есть внешний, приводящий, фактор (вирусный, токсический и т.п.). Оказалось также, что любые острые заболевания — от простуды и инфекции до травмы или интоксикации — являются всего лишь провоцирующими моментами, выявляющими внешние проявления уже существующей в скрытой форме болезни. Кроме того, установлено, что наследственные факторы в большинстве случаев могут играть существенную роль.

Самое же главное — была отмечена строгая связанность ряда поражений нервной системы, обусловленных первичной патологией различных эндокринных



Исследование среза мозга. [science.nationalgeographic.com](http://science.nationalgeographic.com)

образований — гипофиза, щитовидной и паращитовидной желез, надпочечников и других нарушений их функций, большинство из которых причинно обусловлено наследственными факторами, многообразно реализующимися на разных этапах жизни. Именно отсюда проистекает многоформность поражений нервной системы. Подобные идеи высказывались и раньше, но не имели четких доказательств.

Ответ найден нами в 1993 году, когда впервые было четко показано, что нейродегенерация — это патология нейроэндокринная.

В последние десятилетия наукой установлено, что головной мозг человека, помимо 13 миллиардов(!) нервных клеток и соединяющих их проводящих путей в виде тончайших волокон, имеет собственную, внутримозговую, очень мощную нейроэндокринную систему. Последняя состоит из множества узлов, обеспечивающих нормальную деятельность различных отделов нервной системы. Нарушение функции любого такого узелка может являться причиной определенного нервного заболевания. В частности, наиболее известной из них является болезнь Паркинсона. Они обусловлены нарушением функции черной субстанции мозга, вырабатывающей нейrogормон — дофамин. В работах американских исследователей конца 70-х годов прошлого века установлено, что нарушение деятельности другого эндокринного узелка мозга (непарное ядро Мейнарта), как правило, ведет к развитию болезни Альцгеймера, гибели клеток коры головного мозга, амилоидозу. Странно, что об этом многие сейчас забыли.





Поневоле напрашивается вопрос о природе таких заболеваний вообще. Могут ли они быть результатом наследственной предрасположенности к нейроэндокринным нарушениям? Очевидно, в подавляющем большинстве — могут. Здесь необходимо сделать небольшое пояснение, чтобы не возникло путаницы. Хорошо известные эндокринные заболевания, такие как патология щитовидной или паращитовидной железы, диабет и некоторые другие, никоим образом не связаны с нейрогормонами. Это совсем другая эндокринная система — соматическая («телесная»).

Выше уже говорилось, что чаще всего появление таких заболеваний, как болезнь Альцгеймера, и сходных с ней обуславливается и стимулируется различными выявляющими факторами — инфекциями, интоксикациями, травмами и др. И только теперь становится ясно, что стартовый механизм болезни, ее «запал» имеет другую причину. Ведущие претенденты на эту роль — генетические, гормональные, точнее, нейрогормональные нарушения.

Первые подтверждения того, что выбранное направление исследований было правильным, получены более пятнадцати лет назад, когда в ряде случаев применение некоторых нейрогормонов, да и гормонов вообще при подобных заболеваниях показало определенную эффективность, в частности при лечении болезни Альцгеймера и других нейродегенераций. К сожалению, до сих пор мало изучены гормональная система мозга и элементы, ее составляющие. А пока медицинской науке приходится терпеливо наблюдать за появлением самых фантастических предложений и домыслов о преодолении подобных недугов вообще и болезни Альцгеймера в частности.





К сожалению, победить заболевания, связанные с возрастной потерей памяти, удастся нескоро, да и неясно — удастся ли вообще, ибо, как было сказано, внешние проявления подобных болезней обнаруживаются обычно исподволь, через довольно длительный период после инициации, когда случившееся уже необратимо. Перспективны же пока лишь надежды на профилактику и, возможно, на приостановку болезненного процесса.

Но, повторюсь, мы должны понимать, что подобные болезни — большая редкость, как и случаи старческого слабоумия. Причины же, обуславливающие снижение памяти, в подавляющем большинстве случаев значительно более многообразны и не столь тяжелы. Они нередко хорошо поддаются современным, известным способам профилактики и лечения.

Следует сказать и о том, что в значительной части случаев, когда больные жалуются на снижение памяти, на самом деле с ними происходит совсем иное — наиболее часто отмечается нарушение внимания, столь свойственное возрастным изменениям. Ослабление внимания ведет к недооценке, некой мимоletности восприятия ситуаций и вполне привычного окружающего мира. Избавиться от этого порой довольно трудно. Единственное средство — тренировка, постоянная творческая работа, повторение про себя наиболее важных моментов, фиксация записями необходимых дел, а еще лучше — ведение дневника. Не правда ли, экстремальная ситуация запоминается всегда достаточно прочно в любом возрасте? Но главное — не забывать заглядывать в записи.

И не стоит пугаться внезапной забывчивости, даже в шутку называя ее «склерозом» или «Альцгеймером». Как любил говорить известный писатель-юморист 20-х годов прошлого века Аркадий Аверченко, повторяя народную мудрость, «Не дай Бог, можно наклепать на свою голову!» Но это, пожалуй, уже из области суеверия...

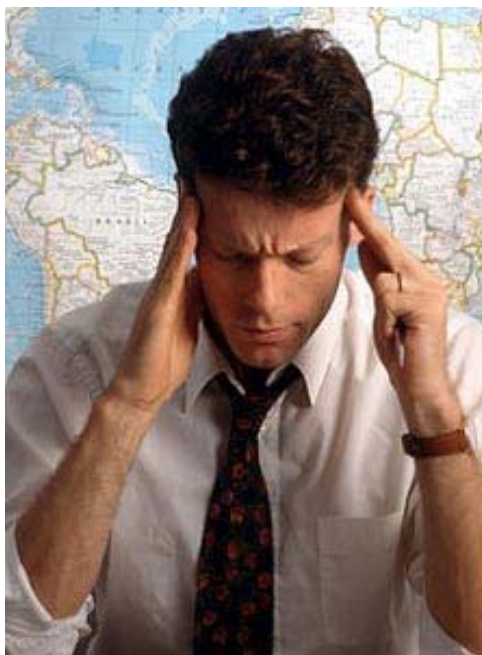
### **Простые приемы тренировки памяти**

#### **Запоминание**

Давно известно, что зубрежка память не развивает. А 80-летние ученые запоминают специальную информацию лучше, чем их молодые ученики. Все дело в структурности восприятия информации, а не в хаотичном ее проглатывании.

Прочитайте текст и попытайтесь понять его главные моменты. Можете их подчеркнуть, выписать, повторите про себя.

Прочитайте текст еще раз, уже обращая внимание на тонкости. Постарайтесь их



sport.gazeta.ru

связать с главными идеями. Повторите про себя основные мысли и уясните их связь с второстепенными. Чтобы углубить понимание текста, важно поставить вопросы к главным положениям.

Много раз читать один и тот же текст без запоминания основных идей бесполезно. Повторите текст несколько раз про себя или расскажите кому-нибудь. Кстати, именно так, повторяя про себя основные тезисы, готовятся к важным выступлениям и презентациям профессионалы.

Даже собираясь поговорить в семье с близкими о чем-то важном, проговорите свою речь про себя.

Главное — установите конечную мысль, которую вы хотите донести. Не сбивайтесь на мелочи, тогда и ваши оппоненты будут вынуждены говорить по существу.

**Метод ассоциаций.** Из памяти часто «выскакивают» имена и фамилии, которые вы раньше легко вспоминали. Попробуйте связать «застрявшую» фамилию с предметом или образом. Скажем фамилию Горчаков — свяжите с горечью, горчицей.

Если фамилия Лесков — возникает связь с молодым лесом.

Собираясь в магазин, не пишите список, а пересчитайте, сколько предметов надо купить. Можете каждый связать с цифрой: 1 — молоко, 2 — хлеб и т.д. Уходя из магазина, проверьте результат. Вы шли покупать 6 позиций — сколько у вас в сумке?

**Активизируйте устный счет.** Начните снова считать в уме. Отложите калькулятор для крупных цифр. Прикиньте в уме, сколько денег нужно на самые простые покупки, разделите бюджет на расходы — и все в уме.

Организируйте быт, чтобы не испытывать постоянную панику. Перед выходом из квартиры или отъездом с дачи повесьте список того, что у вас должно быть с собой: деньги, социальная карточка или проездной, очки, лекарства, которые вы всегда принимаете, ручка. Паспорт лучше положить в карман, закрывающийся на молнию. Мобильник надо держать всегда в одном и том же месте. Если нет мобильного, то понадобится записная книжка — вдруг придется звонить по автомату.



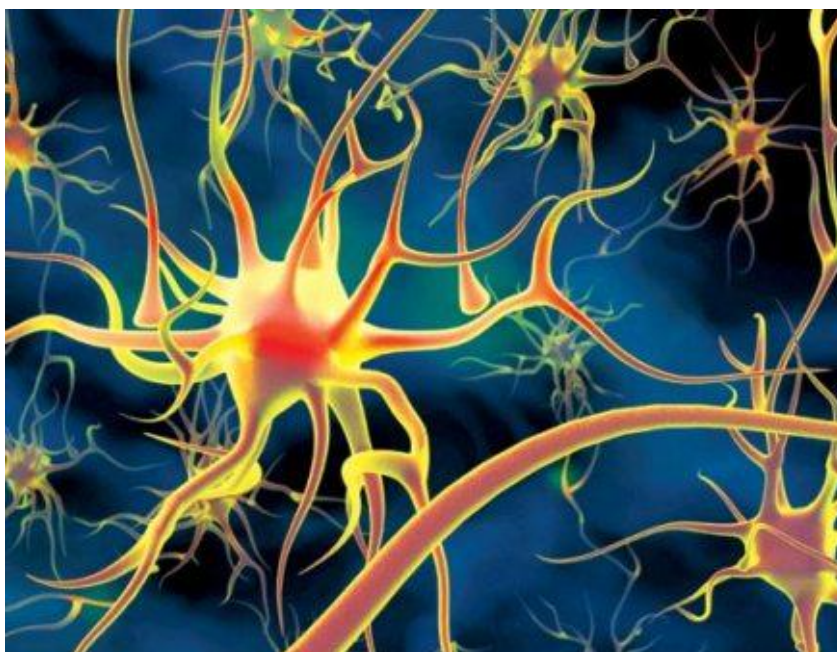


**Мнемонические приемы** Длинные номера телефонов разбивайте на части. Применяйте мнемонические приемы: скажем, 926 — в 1926 году родился папа, 15 — игра в «пятнашки», 33 — фильм с Леоновым про 33 зуба — длинно, но помогает.

**Хранение документов** Обычно документы, которых с годами становится все больше, держат в больших коробках или старых портфелях, и в поисках одного вы перелопачиваете всю коробку. Воспользуйтесь прозрачными тонкими папками с кнопками: они продаются в канцелярских магазинах; из пластиковых папок-«уголков» бумаги легко выскакивают, они неудобны. Хорошо бы маркером (жирным несмываемым карандашом) написать на каждой папке: «Квартира», «Дача», «Наследство», «Налоги», «Медицина» — это очень облегчит жизнь при поиске нужной бумаги.

Ничего не записывайте на клочках бумаги. Обычная алфавитная книжка или ежедневник упростят вашу жизнь. Туда записывайте рецепты, дни рождения, необходимые дела.

(Открытия и гипотезы)







## Гимн студентов-химиков

Мы рождены пролить всё то, что льётся,  
Просыпать то, чего нельзя пролить.  
Наш факультет ХИМИЧЕСКИМ зовётся,  
Мы будем вечно химию любить, учить, зубрить!

Всё выше, и выше, и выше  
Летит рыжий бром к небесам,  
И кто этим бромом подышит,  
Тот рыжим становится сам!

[вариант: Тот следом отправится сам!]

Дышали мы аммиаком и хлором,  
И кислотой до сердца прожжены.  
Предосторожность мы считаем вздором,  
И всё на вкус попробовать должны!

[Всё выше, и выше, и выше  
К вершинам науки идём.]  
И если в пути не взорвёмся,

[вариант: И если мы не подорвёмся]

То сами кого-то взорвём!

[вариант: То что-нибудь сами взорвём!]

Мы не чета философам-пижонам,  
Юристов мы презрением клеймим.  
И по халатам (рваным и прожжённым)  
Своих коллег повсюду отличим.

[вариант: Мы химиков повсюду отличим.]

Всё выше, и выше, и выше  
К вершинам наук мы идём.  
И если в пути не сопьёмся,

[вариант: И если с пути не сопьёмся - сопьёмся]

То значит получим диплом!

исполняется на мотив марша авиаторов («Мы рождены, чтоб сказку сделать былью...»)  
chemgu76.narod.ru



## Химические фотографии



Коллоидный (нанодисперсный) палладий [слева],  
и раствор альбумина (защитный коллоид),  
который используется для его получения [справа]

фото В.Н. Витер



Муфель для нагревания в инертной  
атмосфере

фото В.Н. Витер



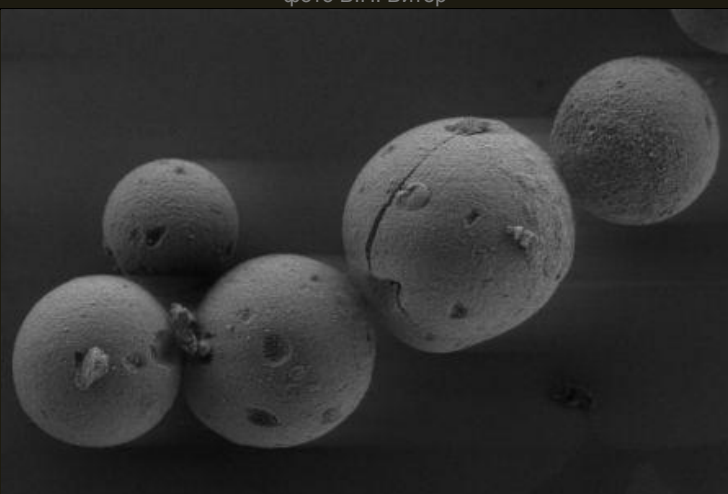
Колба для работы в высоком вакууме

фото В.Н. Витер



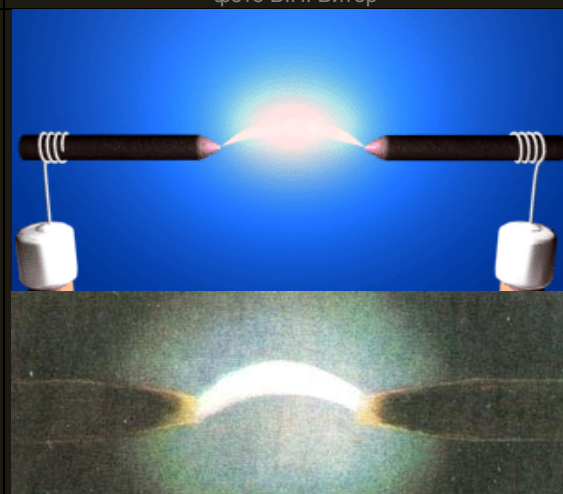
Ундекан

фото В.Н. Витер



50 микронные частицы силикагеля

фото Alexa



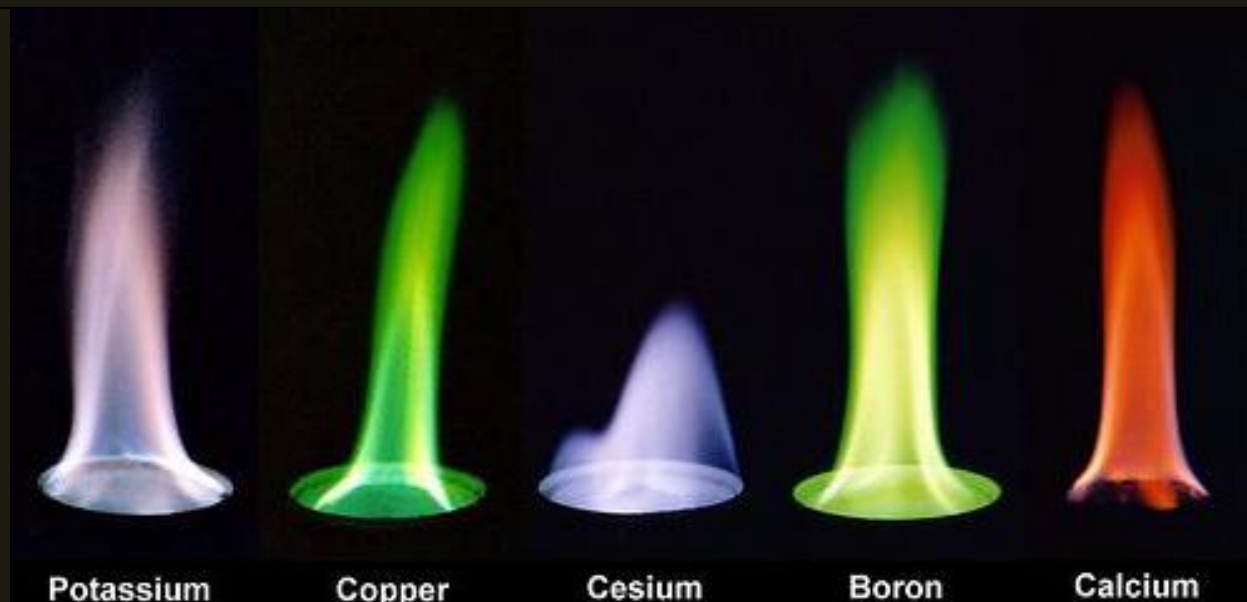
Электрическая дуга – один из способов  
получить высокую температуру

фото markx.narod.ru и edu.nstu.ru



Авария с выбросом хлора (реконструкция в Photoshop)

фото rgcvideo productions.com



Potassium

Copper

Cesium

Boron

Calcium

Пламя, окрашенное соединениями различных элементов:  
калий К, медь Си, цезий Cs, бор В, кальций Са (с лева на право)

фото flickr.com



# Практическая ХИМИЯ





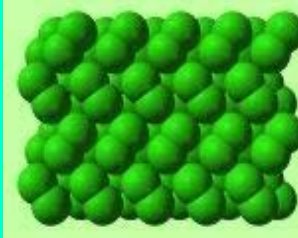


17
Cl
35.45

## Хлор

Р. Рипан, И. Четяну.

из книги РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ ПО  
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



### Химические свойства

В химическом отношении хлор является очень активным элементом, но менее активным, чем фтор. Благодаря высокой активности он соединяется почти со всеми элементами и при этом происходит выделение тепла. Непосредственно он не соединяется с кислородом, азотом и углеродом; хлористые соединения этих элементов получают косвенным путем.



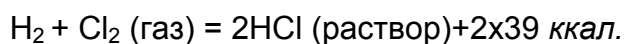
Хлор фото В.Н. Витер

### СОЕДИНЕНИЕ ХЛОРА С ВОДОРОДОМ

С водородом хлор соединяется непосредственно; при этом образуется газообразный хлористый водород по уравнению



или раствор соляной кислоты по уравнению



Соединение хлора с водородом является окислительно-восстановительной реакцией. Присутствие древесного угля ускоряет реакцию, а присутствие следов кислорода замедляет ее. При реакции выделяется большое количество тепла.

Хлороводородную смесь, содержащую 14—92% хлора, называют детонирующим хлором; такая смесь взрывается, образуя хлористый водород.



Детонирующий хлор с содержанием 47,5—92% хлора взрывается под действием коротковолнового излучения: фиолетовых и ультрафиолетовых лучей (солнечного света, освещения от горящего магния или кварцевых ламп), лучей и тепла вольтовой дуги между двумя угольными электродами. Если в детонирующем хлоре содержится от 14 до 92% хлора, то такая смесь взрывается при пропускании через нее электрической искры.

**Опыт.** Соединение хлора с водородом при поджигании смеси этих газов. Для опыта пользуются двумя одинаковыми стеклянными цилиндрами (желательно высотой 20 см и внутренним диаметром 6—7 см) или двумя большими пробирками. Цилиндры (пробирки) должны иметь отшлифованные края и быть совершенно чистыми (загрязнение их скипидаром, бензином и т. п. может привести к очень сильным и опасным взрывам).

На цилиндр, наполненный хлором и прикрытый стеклянной пластинкой, ставят вниз отверстием другой цилиндр, наполненный водородом (оба цилиндра наполняют газами путем вытеснения воздуха). В затемненном месте (не на солнечном свете) вынимают стеклянную пластинку, которая разделяла цилиндры, и, держа плотно отверстие к отверстию, поворачивают их несколько раз на 180°. Завертывают каждый цилиндр отдельно мокрым полотенцем и подносят (осторожно!) отверстием к пламени газовой горелки или свечи.

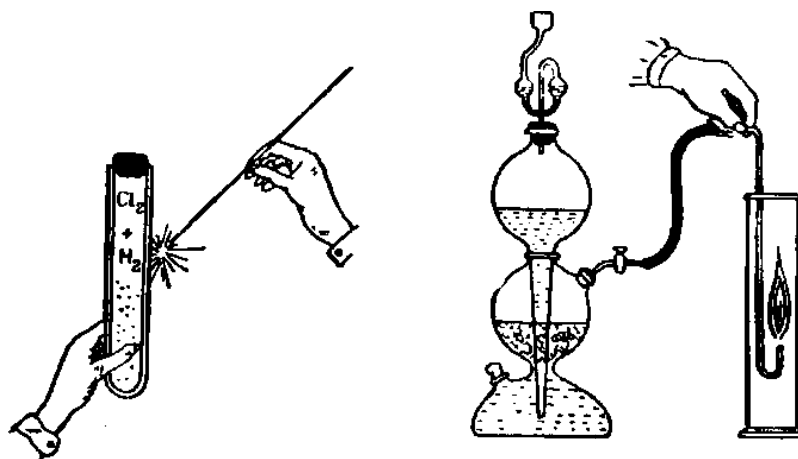


Рис. 79 и Рис. 80

Раздается взрыв. После взрыва в цилиндр наливают немного воды и при помощи лакмусовой бумажки убеждаются в образовании соляной кислоты.

**Опыт.** Соединение хлора с водородом под действием света (рис. 79). Пробирку наполняют над водой наполовину водородом, затем доверху хлором и закрывают парафинированной пробкой. Пробирку со смесью вставляют в железную (или



алюминиевую) трубку несколько большего диаметра. Металлическая трубка должна иметь в стенке, внизу или сбоку отверстие вроде окошка. Когда к окошку металлической трубки подносят сильный источник света (освещение горящим магнием или электрической дугой), смесь взрывается и выбрасывает из горлышка пробку. Наполнение пробирки детонирующим хлором можно производить и согласно указаниям, описанным в предыдущем опыте.



**Взрыв смеси хлора и водорода под действием фотовспышки** [chem.leeds.ac.uk](http://chem.leeds.ac.uk)

**Опыт. Горение водорода в хлоре и хлора в водороде.** Водород (после проверки его чистоты) поджигают у конца отводной трубки, которую затем вносят в стоящий на столе цилиндр с хлором (рис. 80). Сравнивают цвет пламени водорода в воздухе и хлоре; затем к отверстию цилиндра, при горении в нем водорода, подносят влажную синюю лакмусовую бумажку (либо стеклянную палочку, смоченную концентрированным раствором  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и убеждаются, что в результате горения образуется хлористый водород. Если пламя водорода в цилиндре с хлором погаснет, опыт в этом цилиндре больше не повторяют, так как в нем образовалась смесь детонирующего хлора.

О другом приборе для сжигания водорода в хлоре сказано при описании одного из способов получения соляной кислоты (см. рис. 88).

Горение хлора в водороде осуществляется с помощью прибора, показанного на рис. 81. После полного удаления воздуха из цилиндрической воронки водород поджигают у отверстия воронки. Затем вводят в воронку трубку, по которой поступает слабый ток хлора. Хлор зажигается от пламени водорода и продолжает гореть внутри воронки с водородом.

Если пламя хлора погаснет, опыт прекращают, так как в воронке образуется детонирующая смесь хлора с водородом.

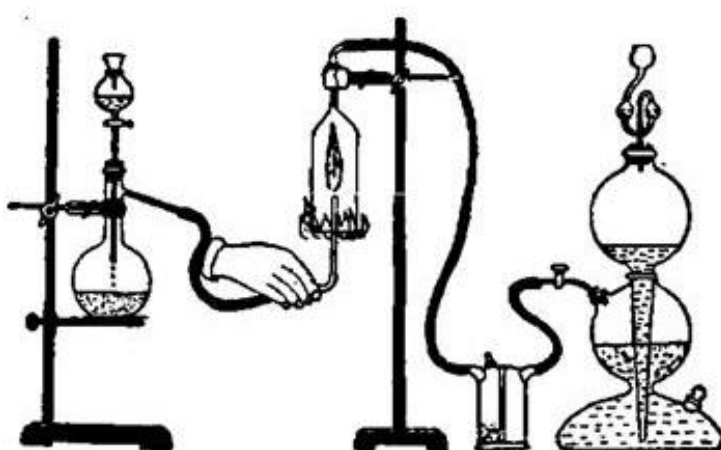
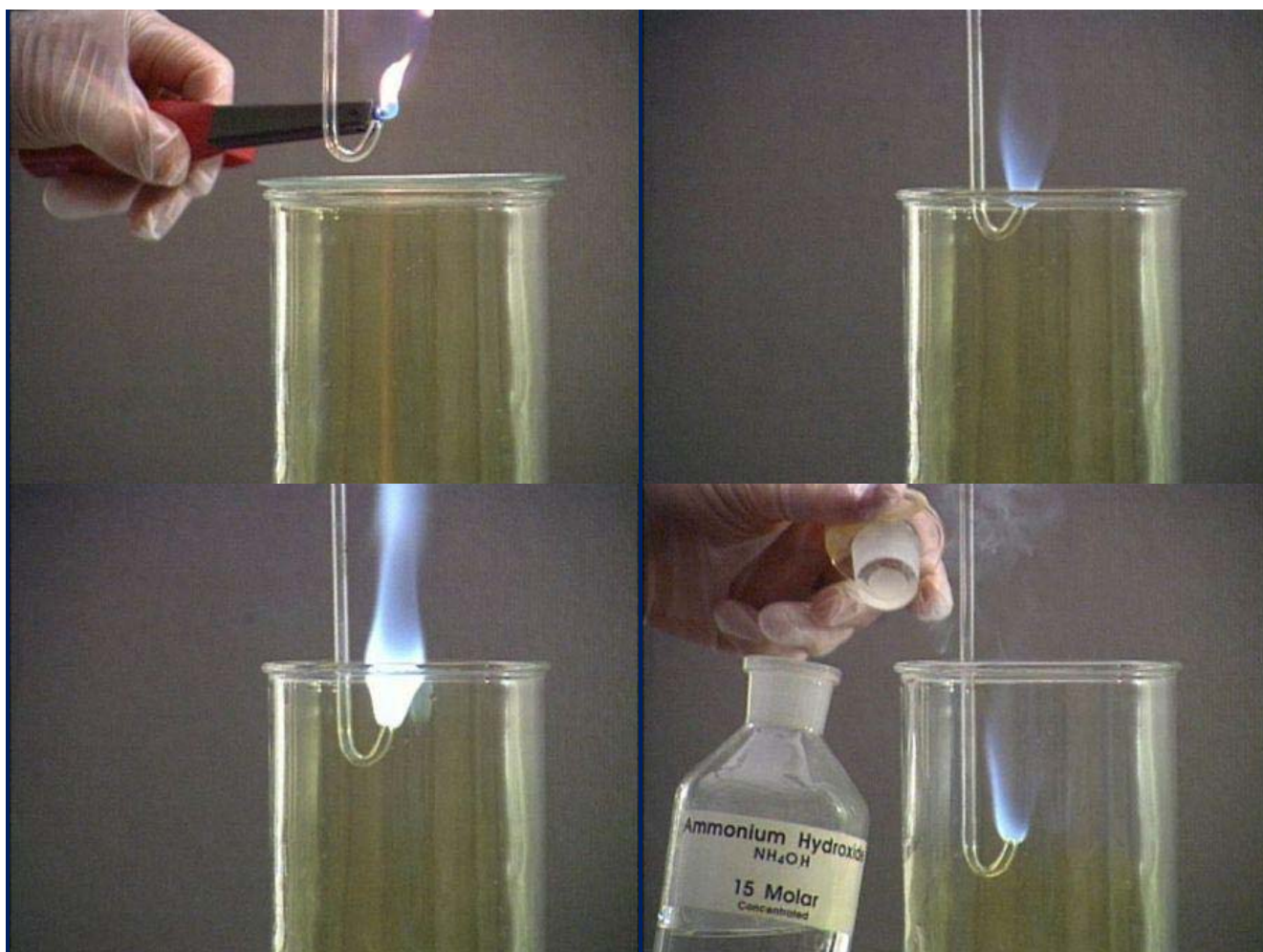


Рис. 81



Горение водорода в хлоре.

Если к пламени поднести раствор аммиака, появится белый дым  $\text{NH}_4\text{Cl}$

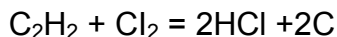
[jchemed.chem.wisc.edu](http://jchemed.chem.wisc.edu)



**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРА С ВОДОРОДОМ, ВХОДЯЩИМ В СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

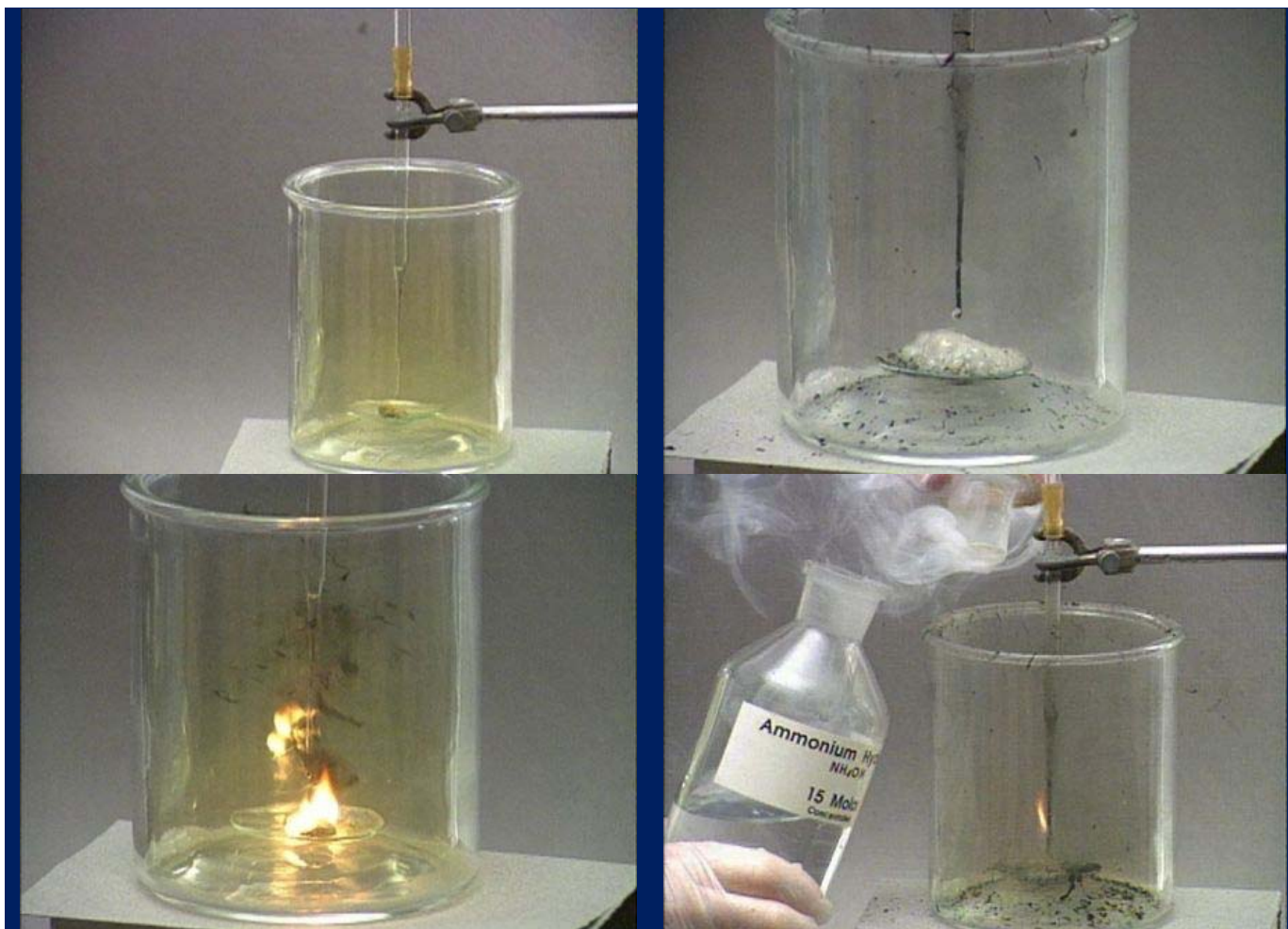
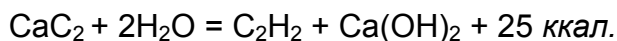
Хлор энергично соединяется также с водородом, входящим в состав различных органических соединений. В результате органические соединения разлагаются или хлорируются.

**Опыт. Горение ацетилена в хлоре.** Реакция протекает по уравнению



В пробирку, наполненную хлором, наливают немного воды и бросают несколько крупинок карбида кальция  $\text{CaC}_2$ . При поджигании газа у отверстия пробирки ацетилен горит в хлоре сильно коптящим пламенем.

Ацетилен образуется в результате взаимодействия карбида с водой по уравнению



На дно сосуда с хлором кладут кусочек карбида кальция и добавляют немного воды. Ацетилен, который при этом выделился, немедленно воспламеняется. С помощью раствора аммиака можно доказать, что при этом образуется хлороводород. [jchemed.chem.wisc.edu](http://jchemed.chem.wisc.edu)



**Взаимодействие ацетилена с хлором под водой. Газы подаются через трубочки с помощью шприцов.** [mattson.creighton.edu](http://mattson.creighton.edu)

**Опыт. Горение скипидара в хлоре.** Опыт проводят под тягой. В цилиндр, наполненный хлором (путем вытеснения воздуха), опускают при помощи металлических щипцов полоску фильтровальной бумаги, смоченной свежим скипидаром (рис. 82).

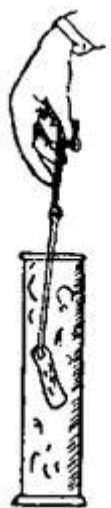
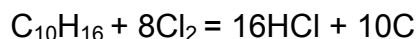


Рис. 82

Через несколько секунд смоченная скипидаром бумага воспламеняется с небольшим безопасным взрывом и сгорает сильно коптящим пламенем. Реакция между хлором и скипидаром протекает по следующему уравнению:



Выделяющегося при реакции тепла достаточно для воспламенения скипидара. Вследствие большого содержания в скипидаре углерода, который в хлоре не сгорает, образуется много копоти.

На холоду воспламеняется лишь горячий скипидар. По окончании опыта в цилиндр сразу же наливают воду. Если этого не сделать, то потом очень трудно будет удалить копоть со стенок цилиндра.

Фильтровальную бумагу рекомендуется лишь слегка смачивать скипидаром и затем тщательно удалять с нее лишний скипидар таким же листком фильтровальной бумаги.

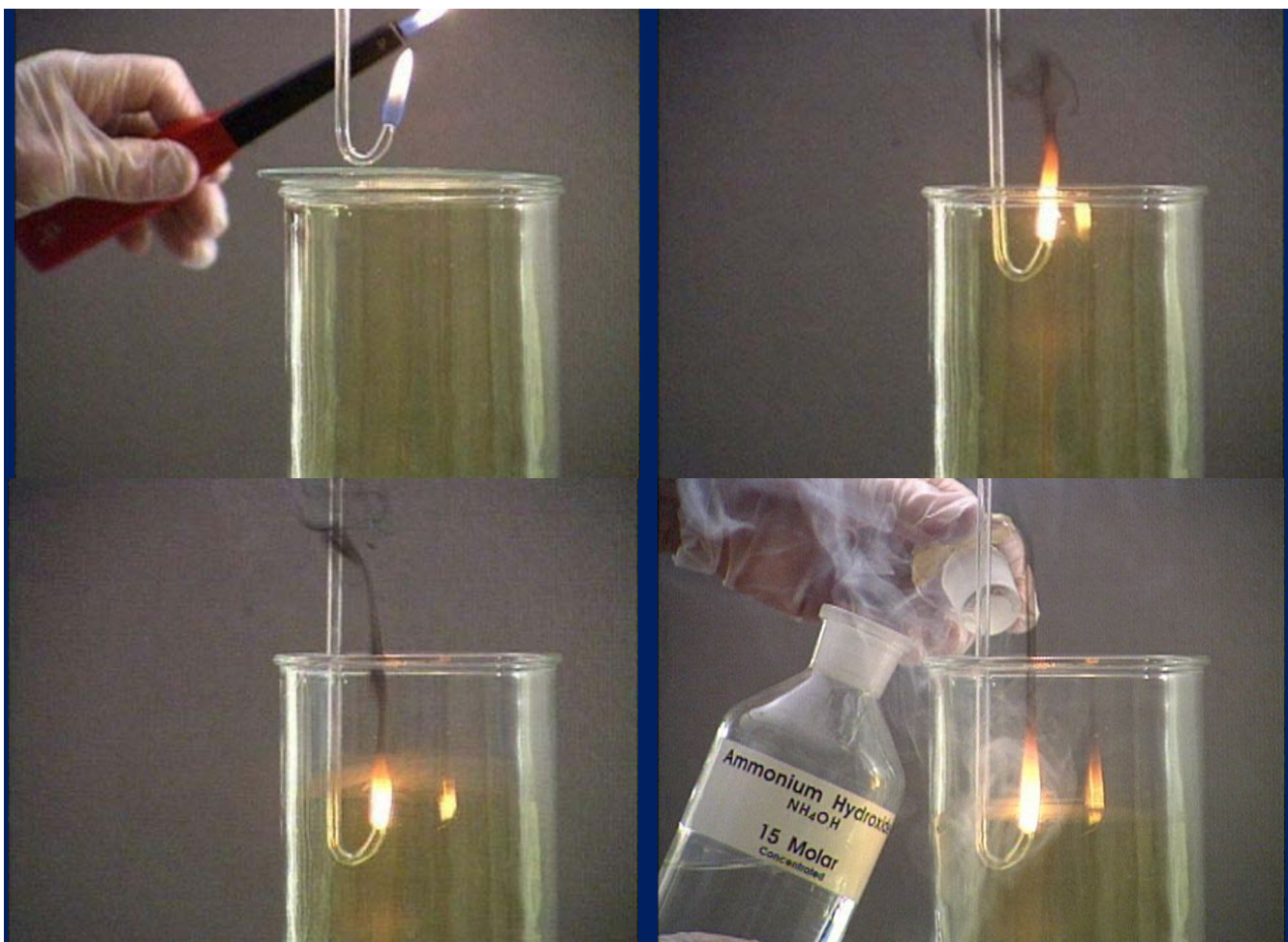
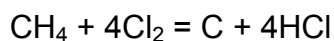


**Опыт.** Горение восковой или стеариновой свечи в хлоре. Если зажженную свечу ввести в банку с хлором, наблюдается довольно яркое горение; при этом пламя сильно коптит.

Обычно для опыта пользуются восковой или стеариновой свечой. Сосуд с хлором должен быть емкостью 1,5—3 л. Опыт удастся, если свечу вводить в банку не очень быстро.

Опыт можно начинать и с незажженной свечой. В этом случае у фитиля свечи помещают немного сухого красного фосфора, затем, прикрепив свечу к железной проволоке, вносят ее в банку с хлором; фосфор воспламеняется и зажигает свечу.

**Опыт.** Горение природного газа или пропан-бутановой смеси в хлоре. Газоотводную трубку, по которой подается природный газ или пропан-бутановая смесь поджигают и вносят в сосуд с хлором. Газ продолжает гореть красноватым сильно коптящим пламенем.



Горение природного газа в хлоре. С помощью раствора аммиака можно доказать образование хлороводорода. [jchemed.chem.wisc.edu](http://jchemed.chem.wisc.edu)





Горение пропан-бутановой смеси в колбе с хлором. фото В.Н. Витер

#### ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ХЛОРОМ

Красители, как правило, обесцвечиваются хлором в результате окисления.

В лабораторной практике хлором обесцвечивают зеленые листья, лепестки цветов, лакмус, индиго и обычные чернила.

**Опыт.** При введении в сосуд с хлором цветка розы сначала обесцвечивается

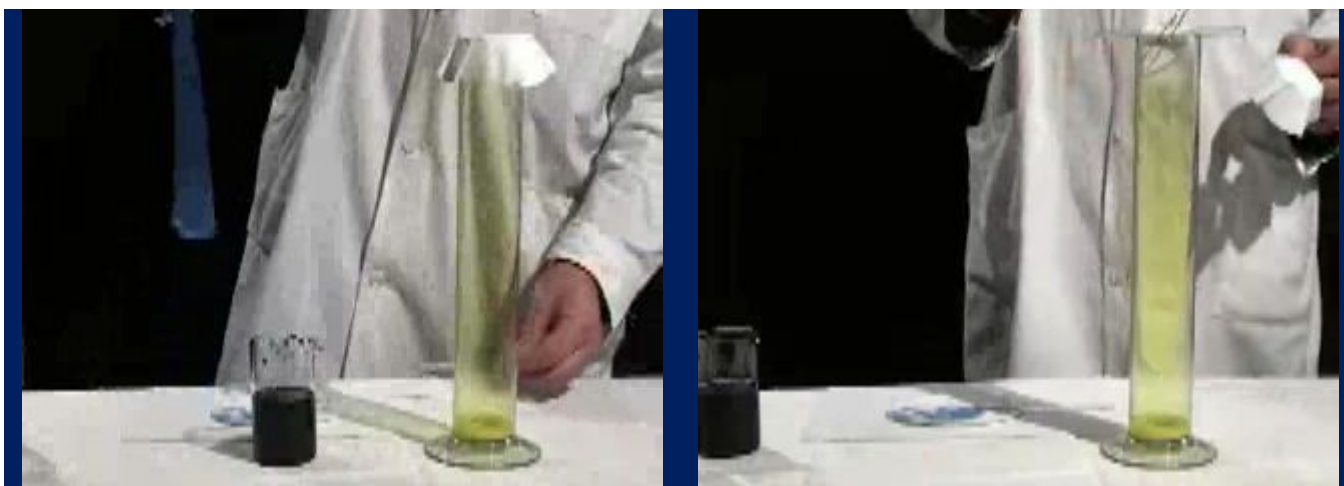




зеленый хлорофилл (как более чувствительный краситель), затем красный краситель лепестков. Некоторые красные оттенки при этом чернеют.

Если к не очень концентрированным растворам лакмуса, индиго, обычных чернил или химического красителя прилить свежеприготовленной хлорной воды, то растворы обесцвечиваются.

При внесении в цилиндр с хлором местами увлажненного кусочка полотна, окрашенного раствором метиленовой сини, индиго или лакмуса, быстрее обесцвечиваются увлажненные места.



**Обесцвечивание бумаги окрашенной раствором метиленового синего в цилиндре с хлором.** [school.edu.ru](http://school.edu.ru)

Окрашенное сухое полотно в хлоре не обесцвечивается, если в сосуд сначала налить немного концентрированной серной кислоты, а затем наполнить его сухим хлором. Для введения в сосуд с хлором окрашенного полотна его вешают на крючок, укрепленный в кружке из парафинированной корковой пробки, которой одновременно закрывают горлышко сосуда с хлором.

Для наблюдения за обесцвечиванием обычных чернил в сосуд с хлором вносят листок бумаги с нанесенными на нее чернильными полосами. Обесцвечивание происходит быстрее, если бумага предварительно увлажнена.

Не обесцвечиваются хлором чернила, имеющие в своем составе галловую кислоту и сульфат двухвалентного железа, типографская краска, китайские чернила и тушь.

#### **ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРОМ ПРОБКИ И РЕЗИНЫ**

Пробка и резина сильно разрушаются хлором.

Не подвергается разрушению пробка, пропитанная расплавленным парафином или вазелином. При сборке приборов для получения хлора или приборов, через

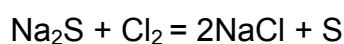
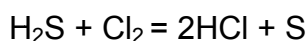


которые пропускают хлор, обычно их отдельные части соединяют шлифами или, когда необходимо соединить между собой стеклянные трубки, пользуются короткими отрезками резиновых трубок.

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРА С ВОДОРОДОМ, СОДЕРЖАЩИМСЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

##### **Действие хлора на сероводород $H_2S$ (сероводородную кислоту) и сернистый натрий**

**Опыт.** Если пропускать ток хлора через водный раствор сероводорода или сернистого натрия  $Na_2S$ , то выделяется коллоидная сера и раствор становится мутным. Реакции протекают по уравнениям:



Если при помощи оттянутой стеклянной трубки направить ток хлора на поверхность насыщенного раствора  $H_2S$  или  $Na_2S$ , налитого в фарфоровую чашку (рис. 83), то на поверхности этих растворов можно производить надписи, так как струя хлора оставляет след, образующийся благодаря окислению  $H_2S$  и  $Na_2S$  с выделением свободной серы.

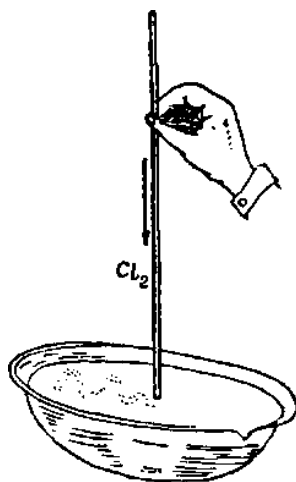


Рис. 83

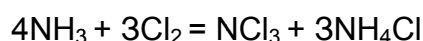
Если в цилиндр, наполненный хлором, налить концентрированный водный раствор  $H_2S$ , то стенки сосуда покрываются осадком серы.

Для опытов пользуются свежеприготовленными концентрированными растворами сероводорода, так как разбавленные растворы содержат слишком малое количество серы, а длительно сохранявшиеся самопроизвольно выделяют коллоидную серу.

Реакцией между сероводородом и хлором часто пользуются для очистки воздуха, содержащего большое количество сероводорода.

##### **Действие хлора на аммиак**

**Опыт.** При пропускании хлора через концентрированный раствор аммиака слышен треск, сопровождаемый проскакиванием небольших искр в момент прохождения через раствор каждого пузырька газа. В результате взаимодействия хлора с аммиаком образуется  $NCl_3$  (хлористый азот, взрывчатая желтая маслянистая жидкость) по уравнению

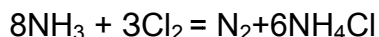




**В колбу, наполненную хлором, добавляют несколько капель концентрированного раствора аммиака. В результате слышно треск, изредка появляются вспышки, колба наполняется белым дымом хлорида аммония.**

фото В.Н. Витер

**Опыт.** Если с помощью оттянутой стеклянной трубки пропускать аммиак в склянку с газообразным хлором, аммиак воспламеняется; в результате горения образуются азот и хлористый аммоний в виде белого дыма. Реакция идет по уравнению



Воспламенение аммиака очень хорошо заметно, если в теплую колбу, в которой получают хлор, ввести небольшое количество концентрированного  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

При соединении хлора с аммиаком в зависимости от условий (концентрации и температуры) может образовываться как  $\text{N}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ , так и  $\text{NCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ .

**Опыт.** Закрытую с одного конца стеклянную трубку наполняют на 9/10 ее объема хлорной водой и на 1/10 — концентрированным  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рис. 84). Закрывают трубку пальцем и опрокидывают ее в стакан с водой. В результате перемешивания аммиака с хлором образуются очень мелкие пузырьки азота, вытесняющие жидкость из трубки.

Хлор с аммиачным раствором образует небольшое количество гипохлорита аммония, который в присутствии избытка аммиака

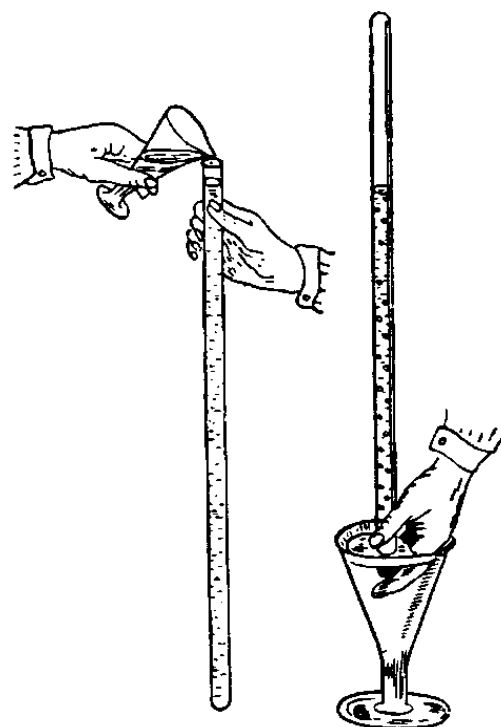


Рис. 84



постепенно разлагается на азот и хлористый аммоний.

### **Действие хлора на фосфористый водород**

Реакции хлора с фосфористым водородом (газообразным и жидким) протекают с выделением тепла и света.

При соприкосновении газообразного хлора с фосфористым водородом они соединяются со взрывом; поэтому при проведении опыта надо быть особенно внимательным.

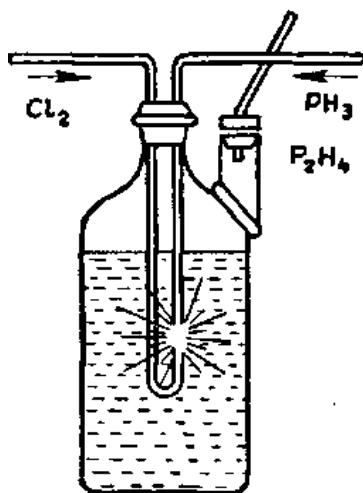
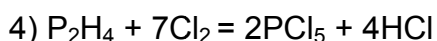
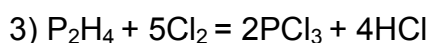
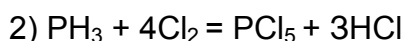
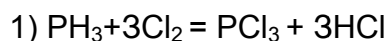


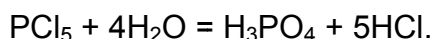
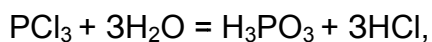
Рис. 85

**Опыт.** В том случае, когда один из реагентов находится в избытке, реакции между хлором и газообразным или жидким фосфористым водородом протекают по следующим уравнениям:



Опыт проводят в склянке с водой под тягой.

Треххлористый и пятихлористый фосфор энергично соединяются с водой по уравнениям



В двугорлую склянку (рис. 85), наполненную на  $\frac{3}{4}$  объема дистиллированной водой, насыщенной хлором, вводят ток хлора и фосфористого водорода. Хлор вводят по стеклянной трубке с загнутым на  $180^\circ$  кончиком, а фосфористый водород — по прямой стеклянной трубке, конец которой близко подходит к концу загнутой трубки.

Фосфористый водород получают при нагревании 30%-ного раствора гидрата окиси натрия с белым фосфором (см. способ получения газообразного фосфористого водорода), а хлор — по одному из описанных выше способов. Хлор и фосфористый водород соединяются под водой с выделением света. Избыток газов из склянки удаляется по боковой трубке в вытяжную трубу.

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРА С РАЗЛИЧНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И СПЛАВАМИ**

#### **Соединение газообразного хлора с серой**

**Опыт.** Получение хлористой серы  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Реакция протекает по уравнению







Прибор собирают в соответствии с рис. 86.

Для получения тока сухого хлора в круглодонную колбу насыпают немного кристаллов  $\text{KMnO}_4$ , в капельную воронку наливают концентрированную  $\text{HCl}$ , а в промывную склянку — концентрированную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

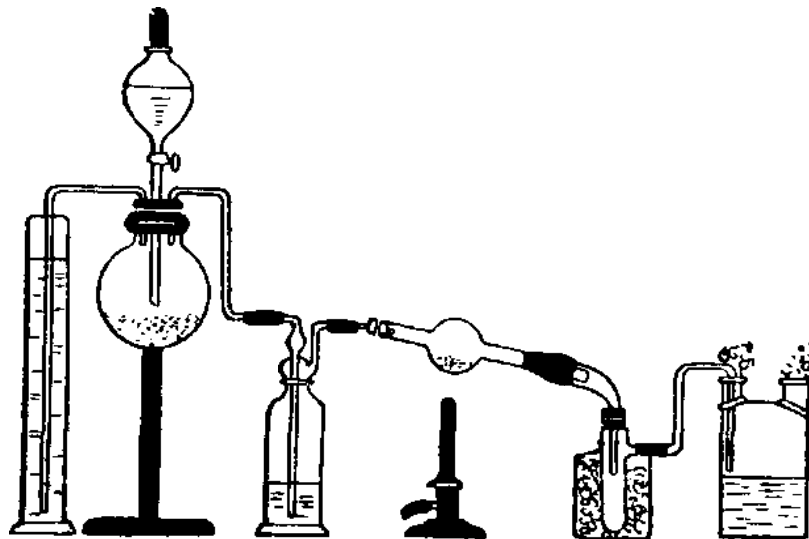


Рис. 86

В шарик тугоплавкой трубки насыпают немного серного цвета (серу, попавшую в трубку справа и слева от шарика, удаляют), затем трубку с шариком и аллонж соединяют отрезком резиновой трубки. Ванну, в которой находится приемник, наполняют водой со льдом, а в двугорлую склянку наливают раствор технической щелочи.

Все пробки и трубки должны быть соединены плотно. После удаления воздуха из прибора пропускают слабый ток хлора и осторожно небольшим (восстановительным) пламенем нагревают шарик до температуры немного выше точки плавления серы ( $112\text{—}118^\circ$ ). Через некоторое время в приемнике собирается темная желтовато-красная жидкость (чистая хлористая сера имеет золотисто-желтый цвет). При проведении опыта двугорлую склянку несколько раз взбалтывают. Хлорирование заканчивают до того, как израсходуется вся сера, так как при избытке хлора образуется четыреххлористая сера  $\text{SCl}_4$  в виде красной жидкости<sup>1</sup>.

Небольшое количество хлористой серы можно получить в пробирке, закрытой парафинированной пробкой, через которую проходят две трубки (по более длинной в пробирку поступает хлор, а более короткая служит для удаления избытка хлора). В пробирку насыпают немного серы, нагревают ее и пропускают слабый ток хлора.

Остаток хлористой серы выбрасывают в канализацию, устроенную под тягой, и ни

<sup>1</sup> Красноватый цвет обусловлен образованием не четыреххлористой, а двуххлористой серы  $\text{SCl}_2$  — прим. ред.



в коем случае не в общую канализацию.

Получив хлористую серу, изучают ее свойства: запах, образование белого дыма на воздухе, гидролиз в воде, нагретой приблизительно до 50°, и растворение в ней серы.

Если в сосуд с хлором внести горящую серу, то она гаснет. Дело в том, что при высокой температуре равновесие реакции  $2S + Cl_2 \rightleftharpoons S_2Cl_2$  смещается влево (т.е. в сторону разложения  $S_2Cl_2$ ). В результате этого, взаимодействие серы и хлора не переходит в горение.

### Реакция хлора с фосфором

**Опыт. Получение и свойства треххлористого фосфора.** Треххлористый фосфор получают сжиганием под тягой белого фосфора в токе хлора; при этом протекает реакция:



Прибор собирают в соответствии с рис. 86А. Широкогорлую колбу Вюрца емкостью 300 мл закрывают парафинированной пробкой, через которую пропускают две стеклянные трубки. Одна из трубок вне колбы согнута под прямым углом, а внутри колбы заканчивается ниже середины колбы; по этой трубке в колбу поступает углекислый газ. Вторая трубка более широкая, прямая и короткая; по ней в колбу вводят белый фосфор и хлор. Хлор в колбу поступает по более узкой трубке, которую при помощи резинового кольца укрепляют в широкой трубке.

Колбу устанавливают в железной чашке на асбестовую бумагу. Боковую трубку колбы Вюрца через холодильник Либиха и аллонж соединяют с колбой (или большой пробиркой с боковой трубкой), которая служит для конденсации треххлористого фосфора.

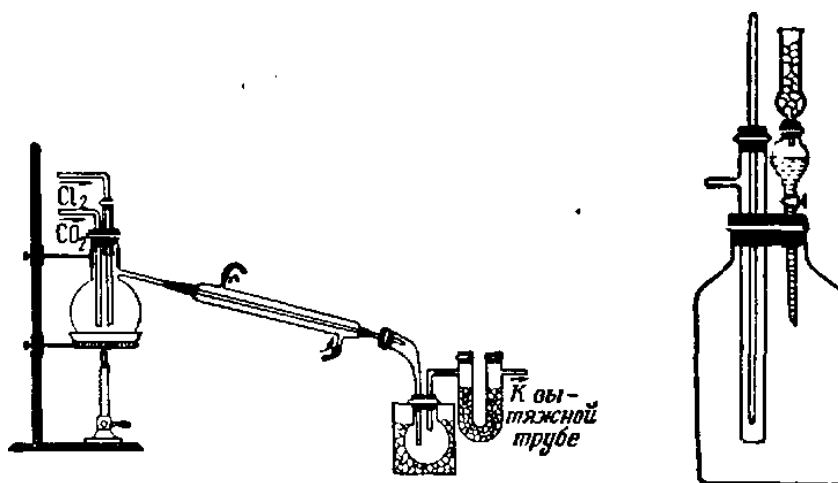


Рис. 86А и Рис. 86Б

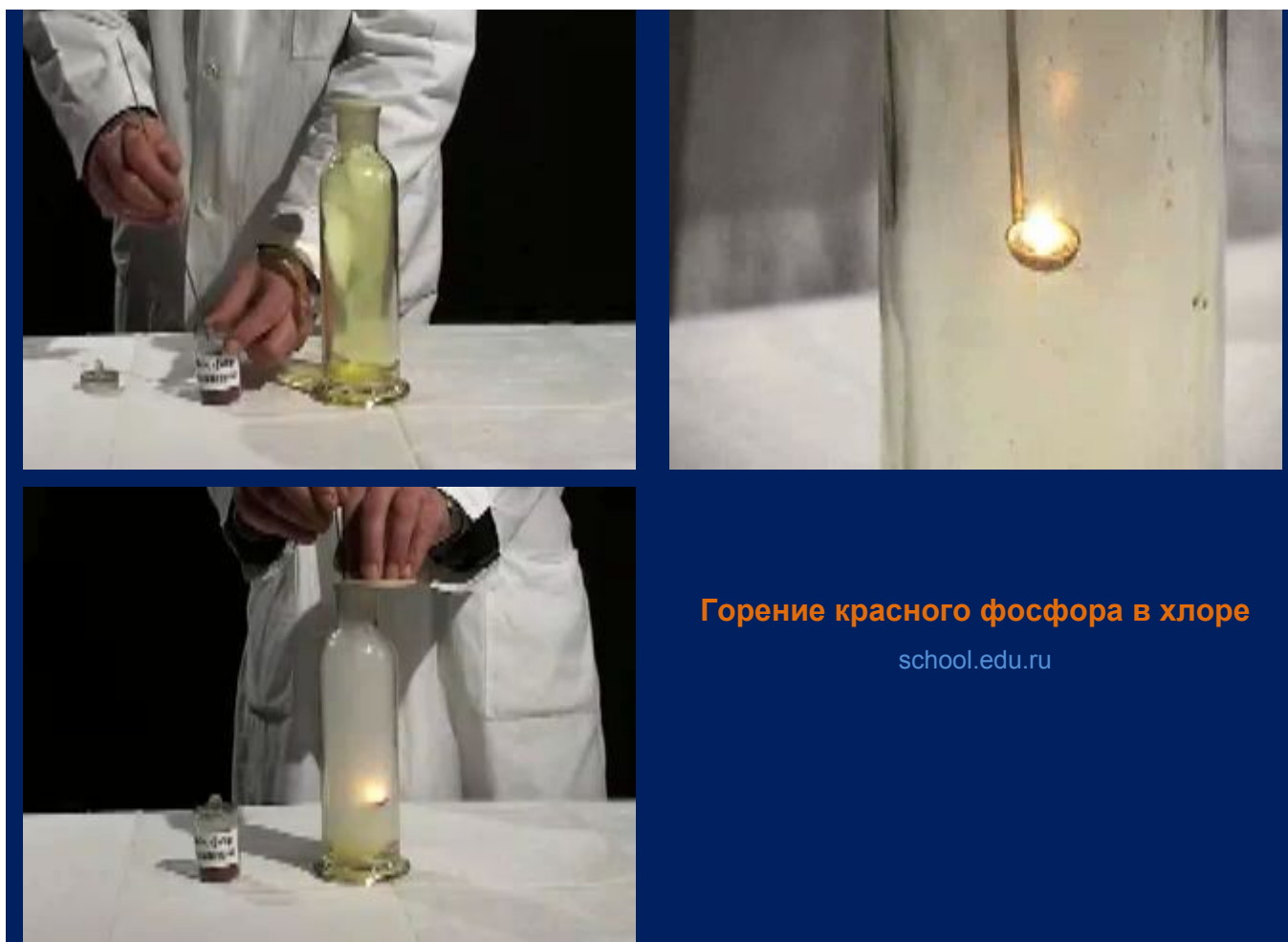


Широкогорлую конденсационную колбу емкостью 250 мл помещают в охлаждающую смесь. Избыток хлора из этой колбы проходит через хлоркальциевую трубку с безводным  $\text{CaCl}_2$  в вытяжную трубу или в промывную склянку с концентрированным раствором щелочи.

При помощи углекислого газа удаляют из прибора воздух, вводят в колбу около 20 г слегка просушенного фильтровальной бумагой белого фосфора, прекращают пропускание углекислого газа и впускают через колбу ток сухого хлора.

Слегка нагретый белый фосфор воспламеняется и сгорает желтым пламенем. Образующийся при горении треххлористый фосфор сгущается в холодильнике в бесцветную жидкость и собирается в приемнике.

В присутствии избытка хлора треххлористый фосфор получается с примесью пятихлористого фосфора. Когда почти весь фосфор прореагировал, прекращают пропускание хлора и, прежде чем разобрать прибор, из него удаляют хлор путем пропускания тока углекислого газа.



**Горение красного фосфора в хлоре**

[school.edu.ru](http://school.edu.ru)



Вместо колбы Вюрца можно воспользоваться ретортой такой же емкости, в которую углекислый газ и хлор пропускают по трубкам, проходящим через тубус реторты.

Холодильник Либиха, аллонж и колбу, служащую приемником, можно заменить двугорлой колбой, охлаждаемой струей холодной воды. Через одно горло колбу соединяют с реакционным сосудом, через другое — с вытяжной трубой или промывной склянкой с концентрированным раствором щелочи.

Полученный треххлористый фосфор очищают дробной перегонкой. Прибором для перегонки служит круглодонная колба, в горлышке которой на резиновой пробке укрепляют колонку Рашига (дефлегматор) с термометром, а к боковой трубке дефлегматора — холодильник Либиха, соединенный с колбой Бунзена («сосалкой»). Боковую трубку колбы Бунзена соединяют с вытяжной трубой.

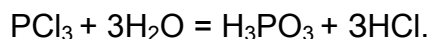
Перед началом перегонки проверяют герметичность прибора, затем для восстановления пятихлористого фосфора, который может быть растворенным в треххлористом фосфоре, в колбу с треххлористым фосфором добавляют около 0,5 г белого фосфора.

При перегонке собирают отдельно фракцию до 72°, затем основную фракцию от 72 до 75° и хвостовую фракцию до 78°. Первую и последнюю фракции подвергают повторной перегонке и дистиллят добавляют к основной фракции.

Затем прибор разбирают и закупоривают сосуд с треххлористым фосфором.

Треххлористый фосфор представляет собой бесцветную, подвижную жидкость (уд. вес 1,5), кипящую при 74°; во влажном воздухе сильно дымит, обладает удушливым запахом и вызывает слезотечение.

Если в пробирку с 5—6 мл воды добавить из капельной воронки несколько капель треххлористого фосфора, то в результате реакции гидролиза образуются фосфористая и соляная кислоты:



При пропускании хлора через треххлористый фосфор образуется пятихлористый фосфор в виде твердой желтоватой массы.

Треххлористый фосфор растворяет фосфор и сам растворяется в сероуглероде.

**Опыт.** *Получение и свойства пятихлористого фосфора.* Пятихлористый фосфор получают под тягой действием хлора на треххлористый фосфор по уравнению







В нормальных условиях равновесие реакции полностью смещено вправо, а выше 300° — влево.

Для проведения опыта пользуются прибором, указанным на рис. 86Б.

Горлышко склянки закрывают парафинированной пробкой, в которую вставляют капельную воронку и прямую широкую трубку с боковой трубкой в верхней ее части. В широкую трубку при помощи парафинированной пробки вставляют более узкую трубку, по которой в склянку поступает ток сухого хлора.

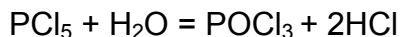
После наливания в капельную воронку треххлористого фосфора в горлышко воронки при помощи парафинированной пробки укрепляют хлоркальциевую трубку, наполненную безводным  $\text{CaCl}_2$  для предупреждения от действия атмосферной влаги.

При проведении опыта впускают в склянку хлор, боковую трубку широкой трубки соединяют с вытяжной трубкой и начинают впускать в склянку по каплям треххлористый фосфор с таким расчетом, чтобы на каждую каплю треххлористого фосфора приходился большой избыток хлора. Избыток хлора из склянки удаляется по боковой трубке в вытяжную трубу.

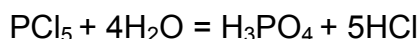
По окончании опыта закрывают кран капельной воронки и через 4—5 минут прекращают подачу хлора. Удаляют пробку с трубкой и капельной воронкой и заменяют ее парафинированной корковой (резиновой) или слегка смазанной вазелином стеклянной пробкой. Вместо склянки, изображенной на рисунке, можно пользоваться двугорлой склянкой.

Пятихлористый фосфор представляет собой твердое вещество с ромбоэдрическими кристаллами желтоватого цвета, возгоняющимися при 100°. При более высокой температуре, как указывалось выше, он разлагается на треххлористый фосфор и хлор.

При поглощении атмосферной влаги  $\text{PCl}_5$  разлагается с образованием хлорокиси фосфора и соляной кислоты по уравнению

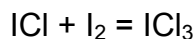
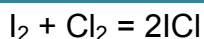


В присутствии большого количества воды образуются ортофосфорная и соляная кислоты по уравнению

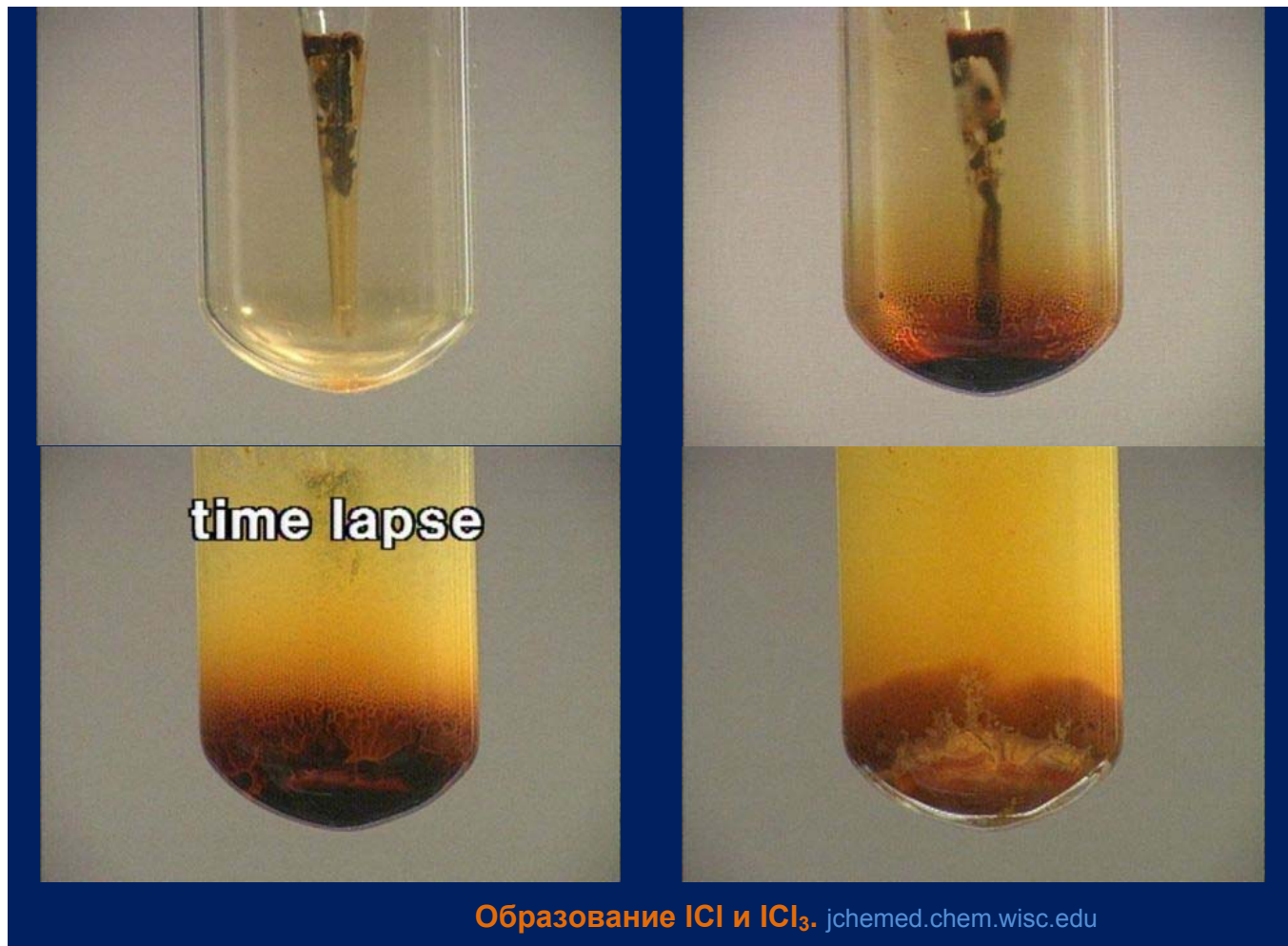


### **Соединение хлора с иодом.**

При взаимодействии хлора с иодом образуется жидкий монохлорид иода, который с избытком хлора дает трихлорид — желтые кристаллы. Хлориды иода очень коррозионно-активны и ядовиты. Опыт проводят, пользуясь хорошей вытяжкой.

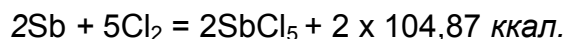


**Опыт. Получение хлоридов иода.** В пипетку насыпают небольшое количество кристалликов иода, кладут пипетку в пробирку и пропускают через пипетку слабый ток хлора. В пробирке начинают образовываться бурые пары и капли монохлорида иода. Если продолжить пропускание хлора, со временем образуются желтые кристаллы  $\text{ICl}_3$ .

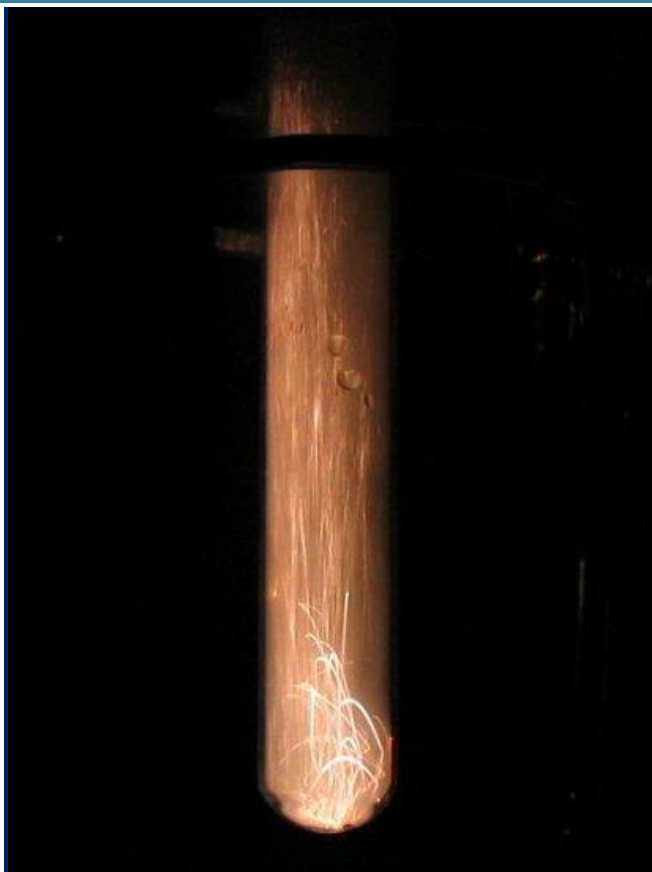


### Соединение хлора с сурьмой

При соединении хлора с сурьмой может образоваться треххлористая или пятихлористая сурьма (в зависимости от избытка хлора или сурьмы). Реакция протекает по уравнениям:



Если порошок металлической сурьмы всыпать постепенно в сосуд с хлором, оба элемента соединяются с выделением большого количества тепла, от которого



Горение порошка сурьмы в хлоре.

[home-and-garden.websshots.com](http://home-and-garden.websshots.com)

металлическая сурьма воспламеняется и наблюдается нечто похожее на огненный дождь.

Образующиеся при этом вещества ( $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ) ядовиты, поэтому опыт проводят под тягой или в больших склянках емкостью 10—12 л.

$\text{SbCl}_3$  (треххлористая сурьма) — твердое белое вещество, обладающее свойством жадно поглощать пары воды, отчего она дымит на воздухе; при попадании на кожу вызывает ожоги.

$\text{SbCl}_5$  (пятихлористая сурьма) — желтоватая жидкость.

**Опыт.** Сосуд (цилиндр, склянка, банка), на дно которого насыпан небольшой слой песка, наполняют хлором и всыпают в него тонко измельченный порошок металлической сурьмы.

Металлическая сурьма очень хрупкое, легко размалывающееся в тонкий порошок вещество серого цвета. Порошок сурьмы можно всыпать в сосуд с хлором шпателем (ложечкой), кусочком картона, согнутого в виде желобка, или же при помощи комка ваты, намотанной на конец проволоки и посыпанной тонким порошком сурьмы.

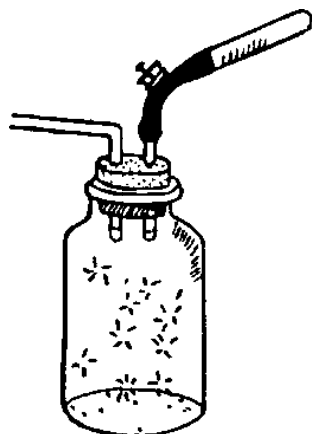
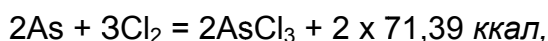


Рис. 87

Для сжигания сурьмы в хлоре часто пользуются прибором, изображенным на рис. 87. Склянку с хлором закрывают парафинированной пробкой, сквозь которую пропускают две стеклянные трубки, заканчивающиеся у нижнего обреза пробки. Одну трубку при помощи отрезка резиновой трубки с винтовым зажимом соединяют с пробиркой, содержащей порошок сурьмы. Вторая трубка служит для удаления из склянки продуктов реакции; ее соединяют при помощи резиновой трубки с большой склянкой

или вытяжной трубой. Для проведения опыта открывают зажим, приподымают пробирку и легким постукиванием по ней высыпают порошок в сосуд с хлором. Если порошок сурьмы в хлоре не загорается, его предварительно подогревают.

Вместо порошка сурьмы можно пользоваться нагретым порошком мышьяка или висмута. При этом имеют место следующие реакции.



$\text{AsCl}_3$  (треххлористый мышьяк) представляет собой дымящую на воздухе очень ядовитую жидкость.

$\text{BiCl}_3$  (хлористый висмут) — бесцветные кристаллы, расплывающиеся во влажном воздухе.

$\text{AsCl}_5$  (пятихлористый мышьяк) в этом опыте не образуется, так как  $\text{AsCl}_5$  — нестойкое соединение, и оно разлагается при обычной температуре.

### **Соединение хлора с металлическим натрием и калием**

**Опыт.** Хлор реагирует с металлическим натрием по уравнению



Расплавленный натрий в атмосфере хлора воспламеняется и сгорает ослепительно ярким желтым пламенем. Опыт проводят под тягой, так как при этом из сосуда, в котором производится опыт, неизбежно вытекает большое количество хлора.

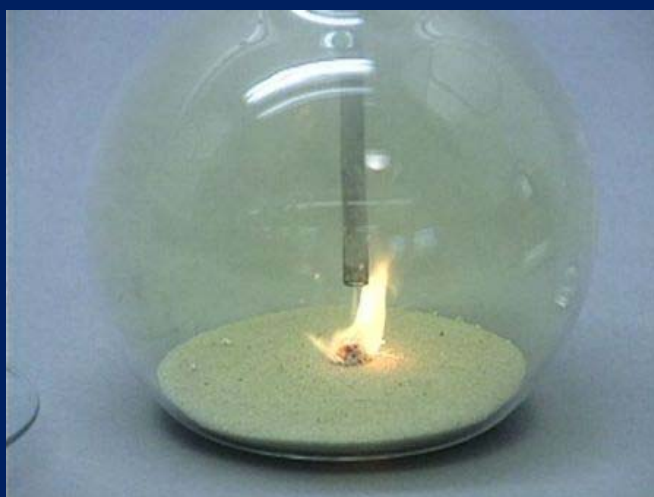
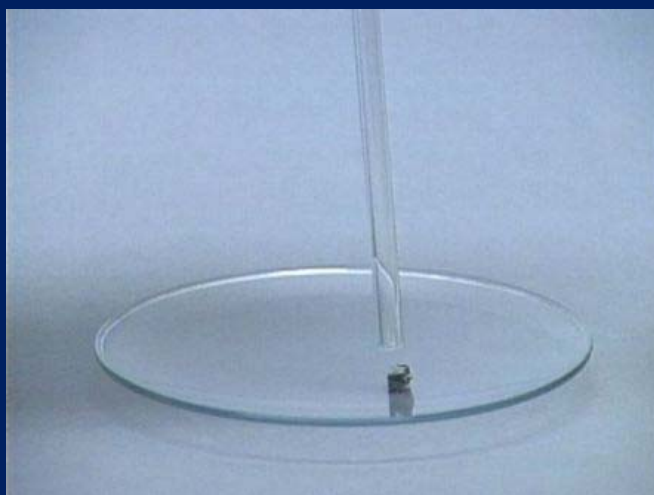
В металлической лабораторной ложечке нагревают до плавления кусочек металлического натрия величиной с пшеничное зерно, предварительно обжав его фильтровальной бумагой для удаления следов керосина, затем ложечку опускают в сосуд с хлором, на дне которого насыпан небольшой слой песка.

При наличии на металлическом натрии следов керосина натрий воспламеняется и сгорает с выделением большого количества копоти, оседающей на стенках сосуда.





Горение натрия в хлоре [ca7science.wikispaces.com](http://ca7science.wikispaces.com) и [eurochlor.org](http://eurochlor.org)



Другой вариант опыта: кусочек натрия помещают в сосуд с хлором. Для того, чтобы началось горение добавляют каплю воды. [jchemed.chem.wisc.edu](http://jchemed.chem.wisc.edu)

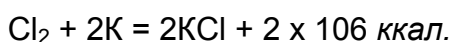
Легко убедиться, что в результате сгорания натрия в железной ложечке образуется поваренная соль (ее можно попробовать на вкус).



Горение калия в хлоре flickr.com

Горение натрия в хлоре можно наблюдать также в пробирке или тугоплавкой стеклянной трубке длиной 15—20 см и диаметром 0,5—1 см, если нагревать в них небольшой кусочек металлического натрия в токе хлора; хлористый натрий образуется в виде белого дыма.

Калий; внесенный в склянку с хлором, самопроизвольно воспламеняется уже при обычной температуре, соединяясь с хлором по уравнению



Калий сгорает ярким пламенем, имеющим фиолетовый оттенок. Элементы в этом случае соединяются энергичнее, а поэтому при выполнении опыта надо проявлять большую осторожность. Кусочек калия перед введением в хлор также тщательно обжимают фильтровальной бумагой.

#### **Соединение хлора с медью, железом, оловом, магнием и алюминием**

Хлор в этих опытах используется в виде газа, а металлы — в виде тонкого порошка, проволоки, тонких полосок или листов (фольги); одни металлы соединяются при обычной температуре, другие — при нагревании.

**Опыт. Соединение хлора с медью.** Реакция протекает по уравнению



При введении в сосуд с хлором (на дне которого насыпан небольшой слой песка)



тонкой медной проволоки (или пучка очень тонких проволоочек) с раскаленным кончиком наблюдают, как неярко раскаливается и сгорает вся проволока, а с кончика ее капает расплавленная хлористая медь.



**Горение меди в хлоре** фото В.Н. Витер



**Во время демонстрации опыта по горению меди в хлоре треснула колба. Дым хлорида меди вырвался наружу, окрасив пламя горелки в зеленый цвет.**

фото В.Н. Витер



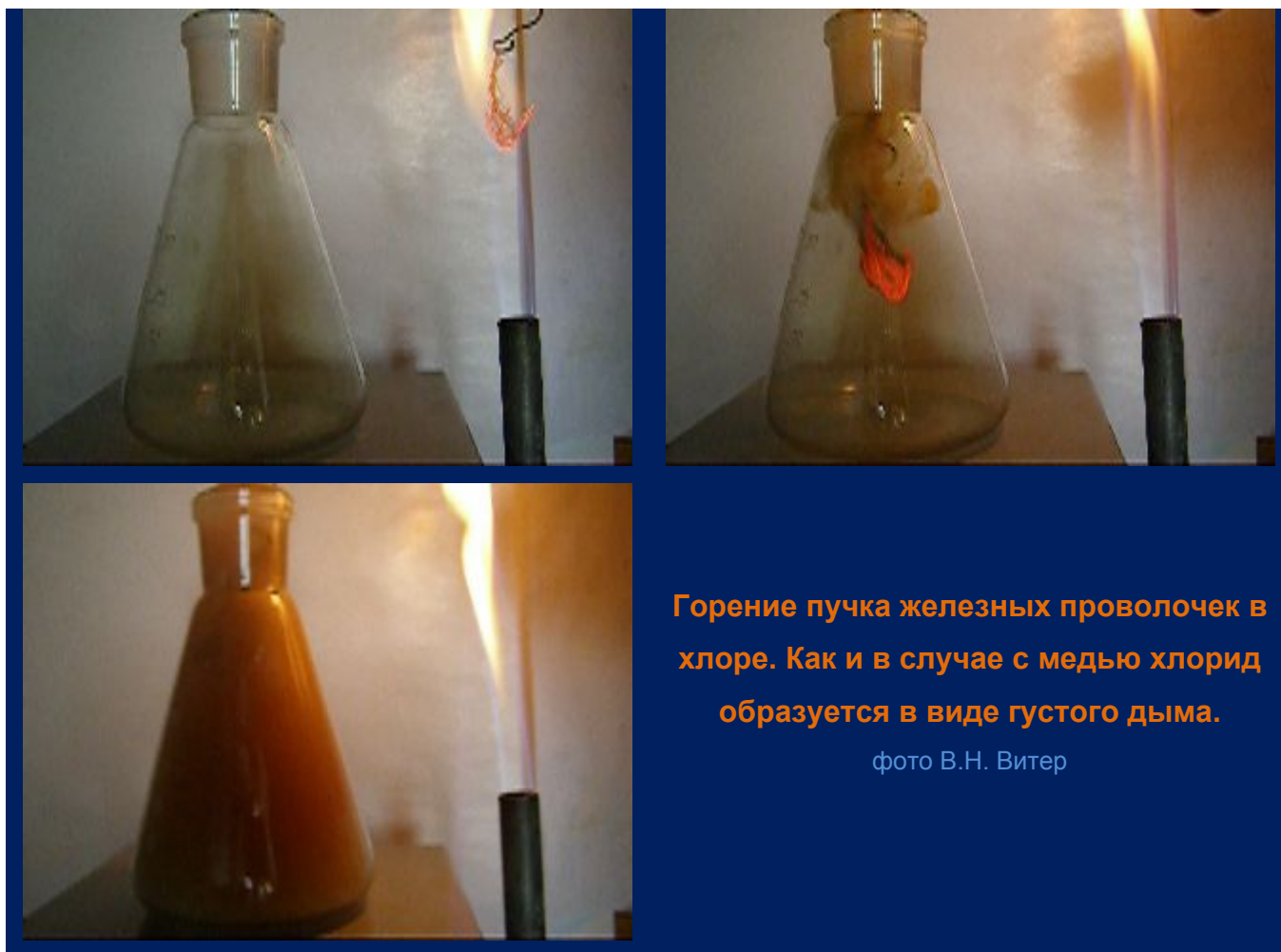


**Опыт.** Соединение хлора с нагретыми железными опилками. Реакция идет по уравнению



Если нагретые мелкие железные опилки сыпать из металлической ложечки в сосуд с хлором (на дне которого насыпан небольшой слой песка), то образуется фейерверк искр и сосуд наполняется коричневым дымом хлорного железа.

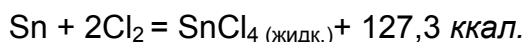
При отсутствии тонких железных опилок в сосуд с хлором вносят раскаленную тонкую железную проволочку.



**Горение пучка железных проволочек в хлоре. Как и в случае с медью хлорид образуется в виде густого дыма.**

фото В.Н. Витер

**Опыт.** Соединение хлора с оловом. Уравнение реакции:



Металлическое олово, взятое в виде фольги, воспламеняется в хлоре самопроизвольно, без предварительного нагревания, если фольгу внести в хлор слегка скрученной.

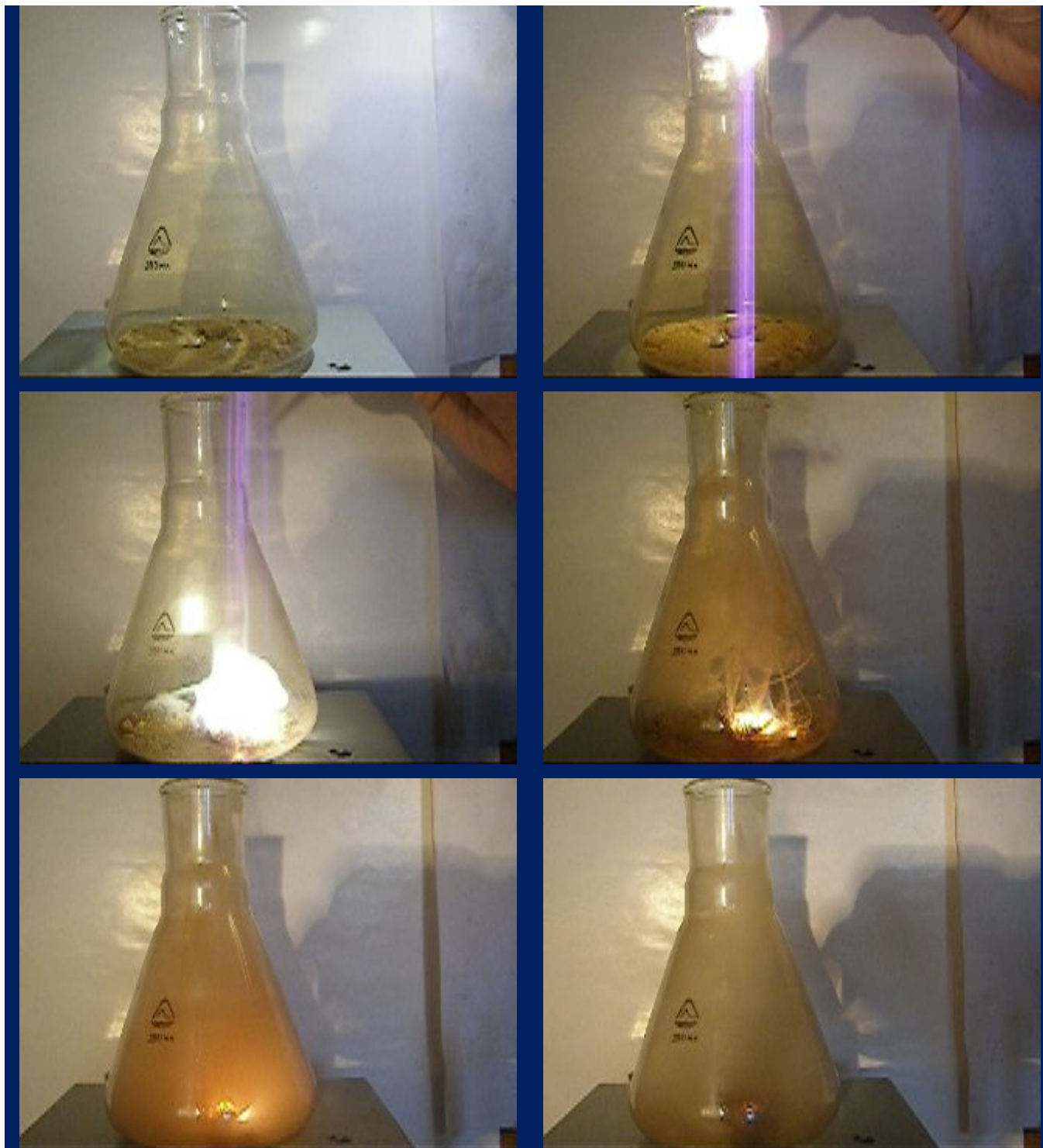
Реакцией между газообразным хлором и оловом пользуются для регенерации олова с консервных банок. Для этого через нагретые до 150° консервные банки пропускают сухой хлор, в результате чего образуется жидкое хлорное олово; жечь при





этой температуре остается неизменной.

**Опыт. Горение магния и алюминия в хлоре.** Предварительно зажженная магниевая проволока горит в атмосфере хлора:



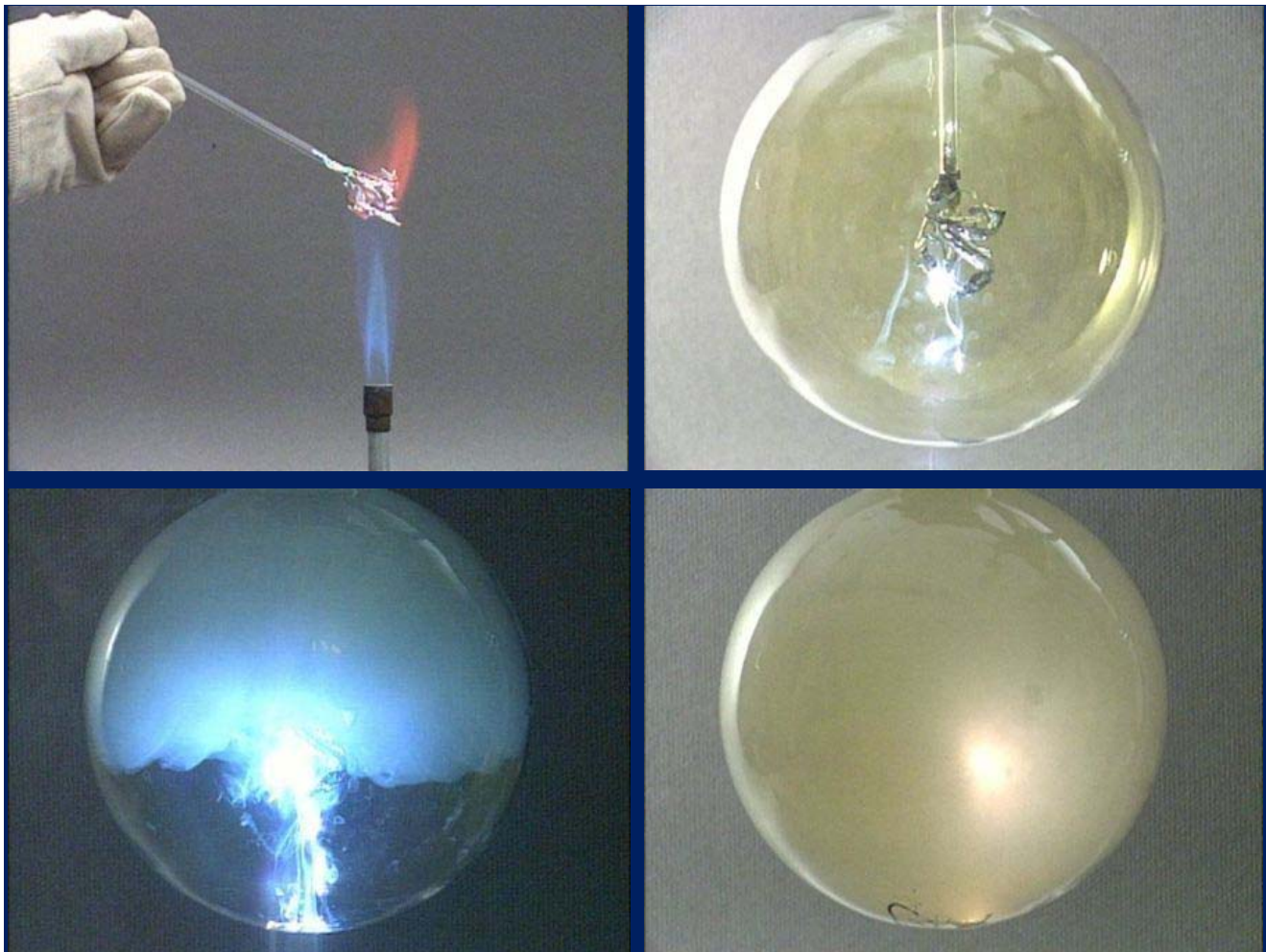
Магний горит в хлоре менее ярко, чем на воздухе. При этом образуется белый дым хлорида. фото В.Н. Витер



При внесении в сосуд с хлором (или в ток хлора) алюминиевой пластинки (толщиной 0,2—0,5 мм), нагретой до 350—400°, наблюдается горение алюминия и образование безводного хлористого алюминия (твердого белого вещества):



Все реакции взаимодействия хлора с металлами относятся к окислительно-восстановительным реакциям.



**Горение алюминия в хлоре. На воздухе алюминий покрыт оксидной пленкой. Это существенно усложняет проведение опыта, поскольку пленка оксида мешает возгоранию и горению металла в хлоре.** [jchemed.chem.wisc.edu](http://jchemed.chem.wisc.edu)

#### ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ ХЛОРОМ

**Опыт.** В парафинированной пробке укрепляют четыре блестящие пластинки железа, меди, цинка и олова, покрывают каждую наполовину толстым слоем парафина (или вазелина) и вносят в цилиндр с хлором. Через несколько минут вынимают пробку с металлическими пластинками и удаляют слой парафина (или вазелина) путем его

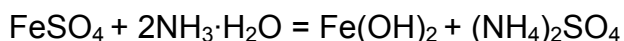


вытирания, плавления или растворения. Пластинки в тех местах, которые не были покрыты парафином (вазелином), потеряли блеск, стали матовыми.

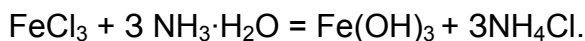
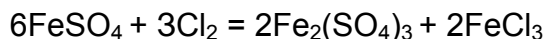
Хлор, просушенный над концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , не разрушает железа, меди и бронзы, поэтому совершенно сухой жидкий хлор хранят в стальных баллонах.

#### ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРОМ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

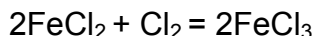
**Опыт.** *Окисление хлором иона двухвалентного железа.* В два стакана наливают раствор  $\text{FeSO}_4$ , в один стакан добавляют обычной, в другой — хлорной воды. Затем в оба стакана добавляют аммиачный раствор. В первом стакане (в котором налит сульфат железа с добавлением обычной воды) выпадает зеленовато-белый осадок гидрата закиси железа:



а во втором — красно-бурый осадок гидрата окиси железа по уравнениям

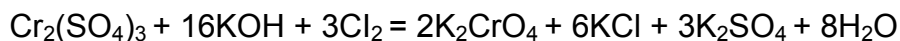


При пропускании хлора через зеленоватый водный раствор  $\text{FeCl}_2$  раствор постепенно желтеет (характерный цвет трехвалентного иона железа). Реакция идет по уравнению

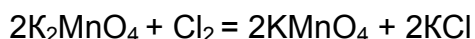


Окисление отрицательно заряженных одновалентных ионов брома и иода было описано в разделе, посвященном получению хлора по Дикону. Вместо тока хлора можно пользоваться хлорной водой.

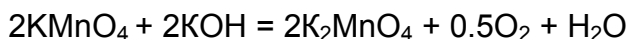
**Опыт.** *Окисление хлорной водой в щелочной среде иона трехвалентного хрома в ион  $\text{CrO}_4^{2-}$ .* В пробирку наливают раствор сульфата трехвалентного хрома, гидрата окиси калия (в избытке) и хлорную воду. Наблюдают переход зеленого цвета в желтый. Реакция идет по уравнению



**Опыт.** *Окисление хлором шестивалентного марганца ( $\text{MnO}_4^{2-}$ ) до семивалентного марганца ( $\text{MnO}_4^-$ ).* Зеленый раствор  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  постепенно переходит в фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$ . Реакция идет по уравнению



Зеленый раствор марганата калия  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  получают добавлением к фиолетовому раствору перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  раствора гидрата окиси калия:





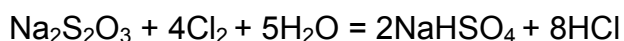
**Опыт.** *Получение двуокиси свинца путем окисления в щелочной среде хлором иона двухвалентного свинца. Уравнение реакции:*



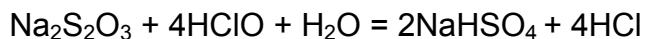
Опыт проводят под тягой. К раствору, содержащему 100 г ацетата свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , добавляют раствор, содержащий 30 г карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , и пропускают сильный ток хлора-до тех пор, пока выпавший осадок не приобретет темно-коричневый цвет. Хлор пропускают по трубке, доходящей почти до дна реакционного сосуда (колбы емкостью 400—500 мл). По окончании реакции колбу нагревают в течение 90 минут на водяной бане, затем содержимое колбы переносят в стакан. После отстаивания сливают жидкость, добавляют к коричневому осадку 24—25% -ную  $\text{HNO}_3$  и нагревают для удаления из него карбоната свинца. Осадок промывают несколько раз теплой водой путем декантации, фильтруют на воронке Бюхнера и промывают дистиллированной водой до полного удаления иона  $\text{Cl}^-$  (подкисленная азотной кислотой проба не должна образовывать мути при добавлении  $\text{AgNO}_3$ ). Выход  $\text{PbO}_2$  по теоретическому расчету составляет 90—95%. Для получения хлора необходимы: колба Вюрца емкостью 150—170 мл, капельная воронка емкостью 50 мл и промывная склянка с водой для поглощения соляной кислоты.

#### **ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ РАЗРУШАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ХЛОРА**

Для предотвращения разрушающего действия хлора на органические вещества (например, на ткани при их отбелке) пользуются тиосульфатом или бисульфитом натрия, которые взаимодействуют с хлором по уравнениям



При взаимодействии с хлорной водой имеют место реакции:



*При отравлении хлором* в качестве противоядия вдыхают с ваты или носового платка пары смачивающей их смеси равных количеств 10%-ного  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 96%-ного  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; вдыхают также пульверизированный раствор соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) либо воздух с небольшой примесью сероводорода.

#### **ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРА**

Хлор находит применение как дезинфицирующее средство при стерилизации питьевой воды и очистке воздуха от сероводорода. В производстве органических





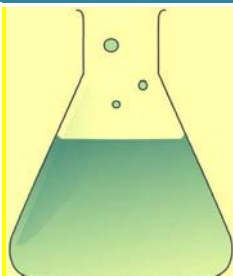
искусственных красителей хлор используют в качестве отбеливающего средства.

Хлор служит для получения соляной кислоты, хлоридов, гипохлоритов, хлоратов, хлорированных органических производных, для извлечения олова из использованной луженой жести, применяется при производстве ацетилцеллюлозных лаков, инсектицидов и фунгицидов на основе хлора.



**Хлорный завод** [republic.cap.ru](http://republic.cap.ru)

Начало в № 3 (2009), продолжение в следующем номере.



## Монохлорид серы, дихлорид серы и хлористый тионил – иллюстрированное практическое руководство

len1



### Цель работы

В статье описан трехстадийный процесс получения тионилхлорида  $\text{SOCl}_2$ . Достигнут выход 62% по  $\text{SO}_3$ . Продукт имеет температуру кипения ( $t_{\text{кип.}}$ ) 76-78 °С, которая практически соответствует чистому  $\text{SOCl}_2$ . Тем не менее, он содержит небольшую примесь хлоридов серы, что было установлено по ИК спектрам. Тионилхлорид образуется на заключительной стадии синтеза в результате окисления хлоридов серы с помощью  $\text{SO}_3$  (который при этом восстанавливается до  $\text{SO}_2$ ). Данной стадии предшествует получение монохлорида серы  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (98% выход) и дихлорида серы  $\text{SCl}_2$  (количественный выход), которые не были выделены в индивидуальном состоянии (т.к. это не требуется для синтеза целевого продукта и не влияет на его выход и чистоту).

Тионилхлорид представляет собой хлорангидрид сернистой кислоты. Он применяется для замещения  $\text{OH}$  групп в органических соединениях, например, спиртах или карбоновых кислотах, для которых реакция с  $\text{HCl}$  не происходит по причине нестабильности промежуточного карбкатиона:

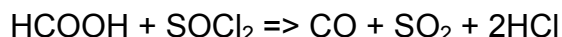


В результате этих реакций образуются хлорпроизводные и хлорангидриды карбоновых кислот, соответственно. Равновесие реакций сдвигается влево благодаря выделению газа. Тионилхлорид имеет существенное преимущество перед другим распространенным хлорирующим реагентом -  $\text{PCl}_3$ , поскольку в первом случае кроме целевого продукта реакции образуются только газообразные вещества.

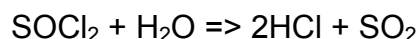
Хлорангидриды карбоновых кислот имеют низкие температуры кипения, которые близки к 77°С – точке кипения  $\text{SOCl}_2$ , следовательно, данные вещества не могут быть отделены фракционной перегонкой. Существует, однако, другая возможность



отделения остаточных количеств хлористого тионила - путем разрушения последнего с использованием реакции (2):



Тионилхлорид имеет довольно высокую обезвоживающую способность [R = H в уравнении (1)]:



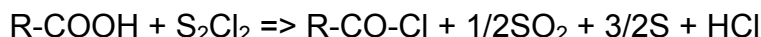
Это свойство может быть использовано для отщепления воды от третичных спиртов.

$\text{SOCl}_2$  может быть использован для прямого получения ангидридов из карбоновых кислот – без промежуточного выделения галогенангидридов:

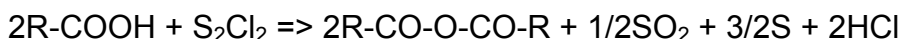


Данная реакция сильно экзотермична и протекает легче, чем двухстадийный процесс через хлорангидрид и безводную соль.

Хлориды серы также находят полезное применение.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  может быть использован для получения хлорангидридов:



и ангидридов кислот:

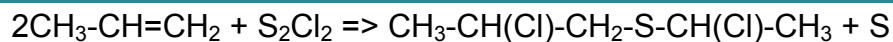


а также ароматических моно- и дисульфидов:

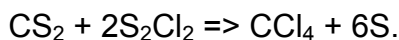


$\text{S}_2\text{Cl}_2$  дают продукты конденсации с фенолами (хорошая демонстрация опыта была проведена Klute. <http://www.sciencemadness.org/talk/viewthread.php?tid=10365>)

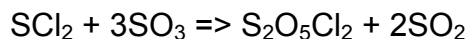
Реакция с олефинами дает продукты присоединения, которые являются хлорпроизводными органических сульфидов. Эту реакцию не следует проводить в любительских условиях, поскольку она приводит к образованию высокотоксичных продуктов (например, иприта). В частности, в случае пропилена уравнение реакции имеет вид:



Реакция  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и сероуглерода ведет к образованию тетрахлорида углерода.



При взаимодействии дихлорида  $\text{SCl}_2$  с избытком  $\text{SO}_3$  образуется ангидрид хлорсульфоновой кислоты:



Последняя реакция имеет прямое значение для нашего эксперимента, поскольку его целью является получение  $\text{SOCl}_2$ , следовательно, необходимо минимизировать выход  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  (т кип.  $148^\circ\text{C}$ ) - путем использования избытка  $\text{SCl}_2$ .

#### Основные результаты

- Достигнут 62% выход (в пересчете  $\text{SO}_3$ ) технического  $\text{SOCl}_2$ .
- Полученный сырой  $\text{SOCl}_2$  имеет т кип.  $76\text{-}78^\circ\text{C}$ , однако его ИК спектр (а также светло-желтый цвет продукта) свидетельствуют о наличии примесей, которые не могут быть удалены перегонкой (см. теоретическую часть).
- Дихлорид серы  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  получали барботируя  $\text{Cl}_2$  со скоростью 400 мл/мин через жидкую серу при  $220\text{-}250^\circ\text{C}$ . Выход продукта по сере составил 98% (как критерий окончания процесса использовали точку кипения - см. теоретическую часть).
- В результате синтеза в колбе и холодильнике не остается отложений твердой серы, от которых трудно чистить стекло.
- Пропускание  $\text{Cl}_2$  в охлажденный  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (если реакционную смесь не охлаждать, она нагреется до  $40^\circ\text{C}$ ) со скоростью 400мл/мин приводит к достижению состава смеси, который соответствует стехиометрическому  $\text{SCl}_2$ . При этом в отходящих газах хлор полностью отсутствовал. Хлорирование можно продолжить до 10% сверх этой стехиометрии - без появления хлора в отходящих газах.
- $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и все органические сульфиды – очень ядовитые продукты с устойчивым, удушливым запахом. Хлорид серы растворяют латекс и пластмассы. При случайном попадании капли на перчатку через несколько секунд образовалось пятно из кашеобразной массы.
- Сырой  $\text{SOCl}_2$  пахнет  $\text{SO}_2$  и хлоридами серы, которые содержатся в нем в качестве загрязнений (как и в продажном техническом продукте).



**Система S / Cl<sub>2</sub>**

Обычно считают, что сера не реагирует с хлором без нагревания. Это утверждение имеет под собой серьезно основание. Начало взаимодействия между элементами требует подвода энергии, которая необходима для преодоления активационного барьера. Если же сера взята в форме высокодисперсных частиц с повышенной реакционной способностью, то тепла от местного взаимодействия может вполне хватить для начала процесса, так как реакция является экзотермической:



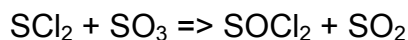
На практике нет необходимости полагаться на самопроизвольное начало реакции – достаточно нагреть серу до 80-100°C, чтобы достигнуть полного поглощения хлора, который подается в колбу, объемом 250 мл со скоростью 400 мл/мин (расход 15% HCl – 1 капля за 2 сек).

Не смотря на то, что реакция образования S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> экзотермическая, данное соединение довольно нестабильно и распадается на элементы уже при 300°C. Кроме того, сера и хлор прекрасно растворимы в жидком S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (при этом раствор может иметь общий состав от S<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> до S<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>). Понятно, что определить точные количества индивидуальных веществ, которые содержатся в этой смеси, затруднительно. Однако для многих процессов, (например, предстоящее взаимодействие с SO<sub>3</sub>) это не требуется. Не вызывает сомнения, что большая часть серы и хлора находятся в системе в виде соединений, поскольку физические свойства смеси резко отличаются от свойств реагентов. Согласно принципу Ле Шателье, если часть хлоридов серы прореагирует с добавленным в систему SO<sub>3</sub>, то это приведет к смещению равновесия  $S + Cl_2 \rightleftharpoons SCl_x$  вправо, в результате чего несвязанная сера и хлор эквивалентны хлориду серы.

Для того чтобы получить возможность выделить индивидуальный S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (как один из продуктов синтеза) температура реакции поддерживалась на уровне 220-240°C, что обеспечивало испарение S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в момент образования. В результате образование дихлорида SCl<sub>2</sub> происходило в небольшой мере. Кроме того, все механические примеси, которые содержались в сере, остались в реакционной колбе.

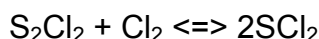
**Окисление хлоридов серы с помощью SO<sub>3</sub>**

В наиболее простой форме уравнение реакции имеет вид:

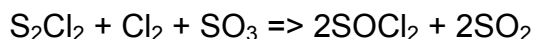
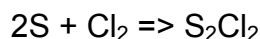


при этом сера из SCl<sub>2</sub> окисляется, а из SO<sub>3</sub> восстанавливается до S(IV).

Однако, SCl<sub>2</sub> еще менее устойчив, чем S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Чистый дихлорид серы (т кип. 59°C) получают медленной отгонкой из PCl<sub>3</sub>. Вещество разлагается в течение нескольких дней, в результате чего устанавливается равновесие:



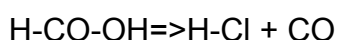
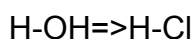
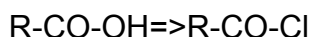
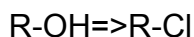
В случае монохлорида серы уравнения взаимодействия с SO<sub>3</sub> будут иметь вид:



Таким образом, не имеет принципиального значения какие именно вещества (S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+Cl<sub>2</sub> или SCl<sub>2</sub>) непосредственно участвуют в реакции. Следовательно, выделение дихлорида серы из реакционной смеси не имеет смысла.

**Реакции тионидхлорида**

Одним из основных применений тионилхлорида является замещение гидроксильной группы на хлор в органической химии, особенно в случаях, когда применение HCl невозможно.



При использовании хлористого тионила образуются только газообразные побочные продукты, что является важным его преимуществом перед другими



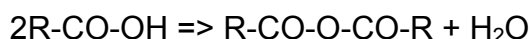
хлорирующими реагентами -  $\text{PCl}_3$  или  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Избыток  $\text{SOCl}_2$  можно легко разрушить муравьиной кислотой, благодаря чему, очистка продукта хлорирования перегонкой не требуется.

Реакция хлорирования проходит через стадию образование промежуточного эфира:

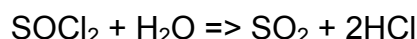


Этот интермедиат нестабилен и легко отщепляет  $\text{SO}_2$ . Однако для некоторых радикалов R (особенно ароматических) эфир может быть выделен и охарактеризован как индивидуальное соединение.

Тионилхлорид также можно использовать для получения ангидридов. Процесс можно формально разделить на эндотермическую стадию дегидратации:



и реакцию тионилхлорида с водой (экзотермическая стадия)



суммарное уравнение:



Приведенные уравнения условны, но, с точки зрения термодинамики это не имеет значения – играет роль только начальное и конечное состояние системы (т.е. образуется ли вода на промежуточной стадии не существенно). Термодинамический подход позволяет нам определить необходимое, однако, не достаточное условие протекания реакции. Тем не менее, он полезен для сопоставления силы разных дегидрирующих агентов.

Например, для  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  реакция имеет вид:



данный процесс на 30 кДж/моль более выгоден, чем в случае  $\text{SOCl}_2$ . Таким образом, с точки зрения термодинамики использование  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  более предпочтительно, однако образование коллоидной серы создает неудобства.



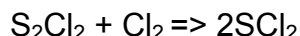
В качестве загрязнений сырой  $\text{SOCl}_2$ , может содержать исходные, промежуточные и побочные продукты синтеза:



Кроме того, тионилхлорид частично разлагается во время перегонки:



Газообразные  $\text{SO}_2$  и  $\text{Cl}_2$  хорошо растворимы в полученном продукте, однако, как и все газы, они значительно меньше растворимы в кипящей жидкости. Действительно, запах  $\text{SO}_2$  ощутим только при нагреве с обратным холодильником.  $\text{SO}_3$  имеет значительно более низкую  $t_{\text{кип.}}$  ( $44^\circ\text{C}$ ), чем большинство других жидких продуктов, поэтому большая его часть улетает без конденсации (тяжелый белый туман появляется только на ранней стадии процесса). Образование тумана можно существенно уменьшить, используя избыток хлоридов серы.  $t_{\text{кип.}}$   $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ( $77^\circ\text{C}$ ) мало отличается от таковой для  $\text{SOCl}_2$ , в то же время, для  $\text{SCl}_2$   $t_{\text{кип.}} = 59^\circ\text{C}$ . Последний может быть удален добавлением серы - за счет образования монохлорида, который имеет более высокую температуру кипения и легко отделяется от  $\text{SOCl}_2$  фракционной перегонкой. Однако в патенте США 3155457 указывается, что  $\text{SCl}_2$  снова образуется из  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  в нижней части перегонной колонны:



в результате чего продукт загрязняется равновесной смесью  $\text{S}_2\text{Cl}_2/\text{SCl}_2$ . Был предложен метод отчистки (Vogel etc.) с использованием хинолина для нейтрализации кислот, и толуола или льняного масла, в которых хлориды серы хорошо растворимы.

### Методика

*Все операции проводились под хорошей вытяжкой.*

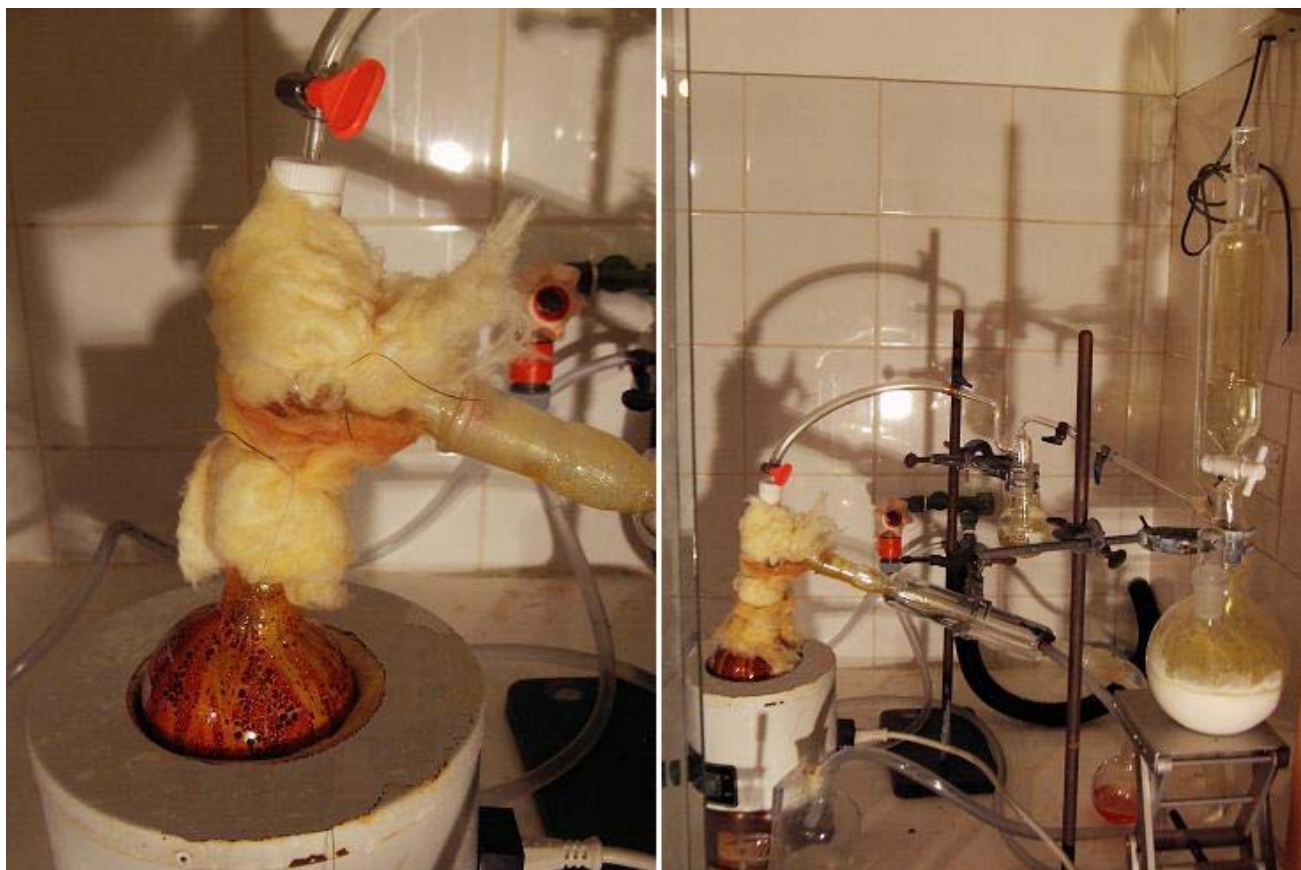
#### **Стадия 1 – получение $\text{S}_2\text{Cl}_2$ из элементов.**

Метод заимствован из Schlessiner G.G. "Inorganic Laboratory Preparations", поскольку он выглядит более предпочтительным, чем методика Брауэра.





100 гр. технической серы (купленной в магазине для садоводов) поместили в колбу на 250 мл. В колбу направили ток сухого хлора (около 5 пузырьков в сек) из прибора для получения газов (подача 15% HCl - 1 капля в 2 сек, литровая колба). Хлор был осушен путем пропускания через трубку, заполненную  $\text{CaCl}_2$  и последующим барботажем через конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Последняя операция не создает дополнительных проблем, поскольку загрязнение газа брызгами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не имеет существенного значения (продукт все равно будет обработан  $\text{SO}_3$ ). После водяного холодильника отходящие газы проходят через раствор NaOH. После того, как сера расплавилась, трубку для подачи  $\text{Cl}_2$  опустили почти до дна колбы (в противном случае  $\text{Cl}_2$  не будет подаваться ниже поверхности жидкой серы – как только часть продукта испарится). Стенки колбы скоро покрылись желтыми, а позже – красными каплями (см. рисунок).



После некоторого периода задержки (когда весь полученный  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  растворялся в расплаве серы), в приемник начинают стекать капли желтой (или оранжевой) жидкости – со скоростью 1 капля в 2 сек. С помощью регулятора температура колбы поддерживалась на уровне  $220^\circ\text{C}$  (контроль ИК термометром). Проба с использованием конц. раствора NaCl показала, что хлор на выходе из реактора отсутствовал. После того, как добавили около 400 мл HCl (90 мин), колба-реактор была пуста (если не считать небольшого количества сажи). Колба-приемник наполовину



наполнилась оранжевым раствором. Как только образование дистиллята прекратилось, жидкость в приемнике стала краснеть возле поверхности - в результате образования  $\text{SCl}_2$  (см. рисунок).



Поток хлора был остановлен, приемник взвешен. Масса продукта составляла 208 гр, что соответствует выходу 98% в пересчете на израсходованную серу.







Практически весь полученный хлор поглотился в системе. Часть его растворилась в  $S_2Cl_2$ , что обеспечило существенное увеличение веса продукта.

### Стадия 2. Удаление $Cl_2$ и образование $SCl_2$ .

$S_2Cl_2$  имеет высокую плотность (около 1.7), таким образом, 71.9 гр продукта, полученного на стадии 1 поместили в колбу на 100 мл, колбу опустили в пустую кастрюлю, в которую можно налить охлаждающую воду (это позволяет увеличить растворимость  $Cl_2$  - аналогично другим газам). В колбу добавили небольшое количество ( $< 100$  мг) железной шерсти (или стружки). Выход из колбы был защищен от атмосферной влаги трубкой с  $CaCl_2$ . Через жидкость пропустили поток хлора (со скоростью 4-5 пузырьков/сек). Хлор предварительно осушили с помощью  $H_2SO_4$ .



Жидкость сразу же начала краснеть – в конце процесса она стала почти черной (тонкий слой продукта все равно выглядел красным). В это время на выходе из системы поток газа полностью отсутствовал, хотя на поверхности жидкости наблюдались небольшие возмущения. Когда содержимое нагрелось до  $36^{\circ}C$ , в



кастрюлю добавили воду, что позволило охладить колбу до 20°C. На данной стадии поверхность смеси оставалась абсолютно спокойной, не смотря на интенсивное образование пузырей в осушительной склянке с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Некоторые возмущения поверхности хлоридов серы начались тогда, когда прирост массы колбы соответствовал стехиометрии SCl<sub>2</sub> – этот признак, видимо, можно использовать для того, чтобы определить момент, в который следует прекратить подачу хлора. Некоторое количество красных капель SCl<sub>2</sub> конденсировались в верхней части колбы. Это наглядно демонстрирует, что SCl<sub>2</sub> (в отличие от S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) имеет низкую t кип. и легко уносится потоком Cl<sub>2</sub>. На данной стадии вес продукта увеличился до 109.8 гр, следовательно, масса поглощенного Cl<sub>2</sub> равна 37.9 гр. Состав раствора соответствовал формуле SCl<sub>2.002</sub>. Железную шерсть извлекли из колбы, она практически не прокорродировала – не считая того, что поверхность стала блестяще-черной.

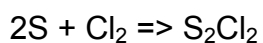
### Стадия 3 - окисление SCl<sub>2</sub> до SOCl<sub>2</sub>

Была использована слегка модифицированная методика Брауэра. По существу процедура заключалась в следующем: SCl<sub>2</sub> поместили в охлаждаемую колбу с обратным холодильником и прибавили к нему SO<sub>3</sub>. В некоторых источниках рекомендуется напрямую добавлять 65% олеум в SCl<sub>2</sub>, однако при этом в реакционную смесь вводится много воды. Выделять свободный SO<sub>3</sub> из 65% олеума – весьма расточительно (t кип. для 25% олеума уже 140°C). Следовательно, наиболее приемлемым вариантом является использование чистого SO<sub>3</sub>, полученного согласно «Иллюстрированному руководству...» (см. журнал Химия и Химики №1 2009). Учитывая, что SO<sub>3</sub> имеет низкую t кип., вещество в U-образной трубке осторожно расплавили с помощью потока теплого воздуха. Брауэр рекомендует использовать конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, чтобы защитить смесь от попадания влаги воздуха через обратный холодильник. Однако данная процедура нежелательна, т.к. температура в реакционном сосуде довольно сильно колеблется (начальный нагрев в результате взаимодействия и последующее охлаждение). Это может привести к засасыванию серной кислоты в реакционную колбу. Для изоляции установки от влаги была использована трубка с CaCl<sub>2</sub>. Охлаждение осуществляли с помощью воды, налитой в железную кастрюлю. Кастрюлю поставили на электрическую плитку – чтобы в дальнейшем можно было обеспечить нагрев смеси, когда выделение тепла после добавления SO<sub>3</sub> прекратится. Установка показана на рисунке.





Существует опасность, что  $\text{SO}_3$  в нижней части трубки будет нагрет до кипения раньше, чем  $\text{SO}_3$  в верхней части расплавится. При этом возможен выброс под давлением большей части содержимого U-образной трубки в колбу с  $\text{SCl}_2$ . Поэтому содержимое U-образной трубки нужно прогревать сверху в низ, при этом нагреваемую зону опускают только после того, как весь  $\text{SO}_3$ , который находится выше, расплавится. Скоро  $\text{SO}_3$  закипит и стечет в колбу с  $\text{SCl}_2$ . В холодильнике появятся капли  $\text{SO}_3$  и  $\text{SCl}_2$ . Содержимое холодильника окрасится в желтый цвет в результате того, что из нагретой смеси выделяются пары  $\text{Cl}_2$  и  $\text{SCl}_2$ . Сера также будет оседать на стенках колбы и в холодильнике. Видимо, это и имел в виду Брауэр, утверждая, что «содержимое колбы может затвердеть». Избыточный хлор выделяется из смеси и реагирует с осевшей на стенках серой, повторно образуя  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Это наглядно демонстрирует механизм процесса, предложенный в теоретической части:





Был случай, когда капли реакционной смеси (остаток  $\text{SCl}_2$  плюс  $\text{SOCl}_2$ , который образовался) попали в сосуд с  $\text{SO}_3$ . В результате этого в условиях избытка  $\text{SO}_3$  образовалось жидкое вещество интенсивно-синего цвета – см. рисунок ниже. Поскольку хлорсульфоновый ангидрид  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  бесцветен, я затрудняюсь сказать, какое соединение образовалась, когда  $\text{SO}_3$  был в избытке. (Вероятно, это оксид серы (III) –  $\text{S}_2\text{O}_3$ . – прим. перев.)







После того как весь  $\text{SO}_3$  был добавлен, смесь на протяжении получаса нагревали при  $80^\circ\text{C}$ . После охлаждения колба частично освободилась от налета серы. Далее смесь перегнали. Как только подняли температуру, холодильник и приемник наполнились хлором, который полностью удалил налет серы, осевшей на стенках колбы.

Ключевой пункт методики у Брауэра не упоминается: даже если  $\text{SCl}_2$  взят в избытке, полное превращение  $\text{SO}_3$  не имеет место. Поэтому первая фракция дистиллята представляет собой  $\text{SO}_3$ , кипящий при  $44^\circ\text{C}$ , который конденсируется не очень хорошо. Этот дистиллят должен быть удален. Далее происходит скачек температуры до  $59^\circ\text{C}$  и начинает отгоняться красная жидкость, что соответствует характеристикам  $\text{SCl}_2$ . После этого температура поднимается до  $75^\circ\text{C}$  и происходит конденсация нескольких миллилитров красноватой жидкости. Большая часть фракции представляет собой светло-желтые капли, которые конденсируются в интервале  $75\text{--}95^\circ\text{C}$ , фракция окрашивается в красноватый цвет под действием свободного хлора, который проходит сверху. Для того чтобы перевести хлориды серы в  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  добавили необходимое количество серы и перегнали продукт с использованием



теплоизолированного дефлегматора. В данном случае отгонка низкокипящих веществ не наблюдалась. Перегонка жидкости началась при температуре  $76^\circ\text{C}$  и полностью закончилась при  $78^\circ\text{C}$ . Сера и некоторые производные серы с очень неприятным запахом остались в колбе. Перегонка, вероятно, осуществлялась немного быстрее, чем следовало – около 2 капель/сек. В результате было получено 59 г светло-желтой жидкости, которая пахла  $\text{SO}_2$  и  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , при этом было использовано 64 г  $\text{SO}_3$  и 109 г  $\text{SCl}_2$ , последний взят в избытке. Выход по  $\text{SO}_3$  составил 62%.



Операцию окисления с помощью  $\text{SO}_3$  проводили двумя различными способами. Сначала для изоляции реакционной смеси от влаги воздуха использовали осушитель с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В результате около 15 мл 95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  засосало в реакционную колбу. Этого достаточно, чтобы превратить 64 гр  $\text{SO}_3$  (которые уже были в колбе) в 65% олеум. В результате все отложения серы немедленно растворились, а над хлоридами серы образовался второй жидкий слой. Любопытно, что это привело к фактическому увеличению выхода  $\text{SOCl}_2$  на 10% по сравнению со вторым случаем, когда в качестве осушительного агента применялся  $\text{CaCl}_2$ , а в колбу добавляли 100%  $\text{SO}_3$ .

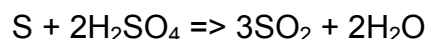
ИК спектр полученного продукта, а также спектры, взятые из литературы, представлены в конце статьи. Не трудно видеть, что в синтезированном  $\text{SOCl}_2$  присутствует значительное количество примесей. Это обусловлено трудностями отделения хлоридов серы. Спектры, взятые из разных литературных источников, также существенно отличаются. Такое положение типично для нестабильных веществ, состав которых может изменяться со временем и в зависимости от способа получения. Другая возможная причина – примесь  $\text{SO}_3$ , который образует с влагой воздуха  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Последняя реагирует с  $\text{KBr}$  (используется для получения таблеток образца, необходимых для съемки ИК спектров), что может исказить полученный спектр. Таким образом, продукт следует отчистить согласно методике Vogel – удалить свободные





кислоты хинолином и провести отгонку из льняного масла, однако, это не проводилось – ввиду недоступности первого реагента.

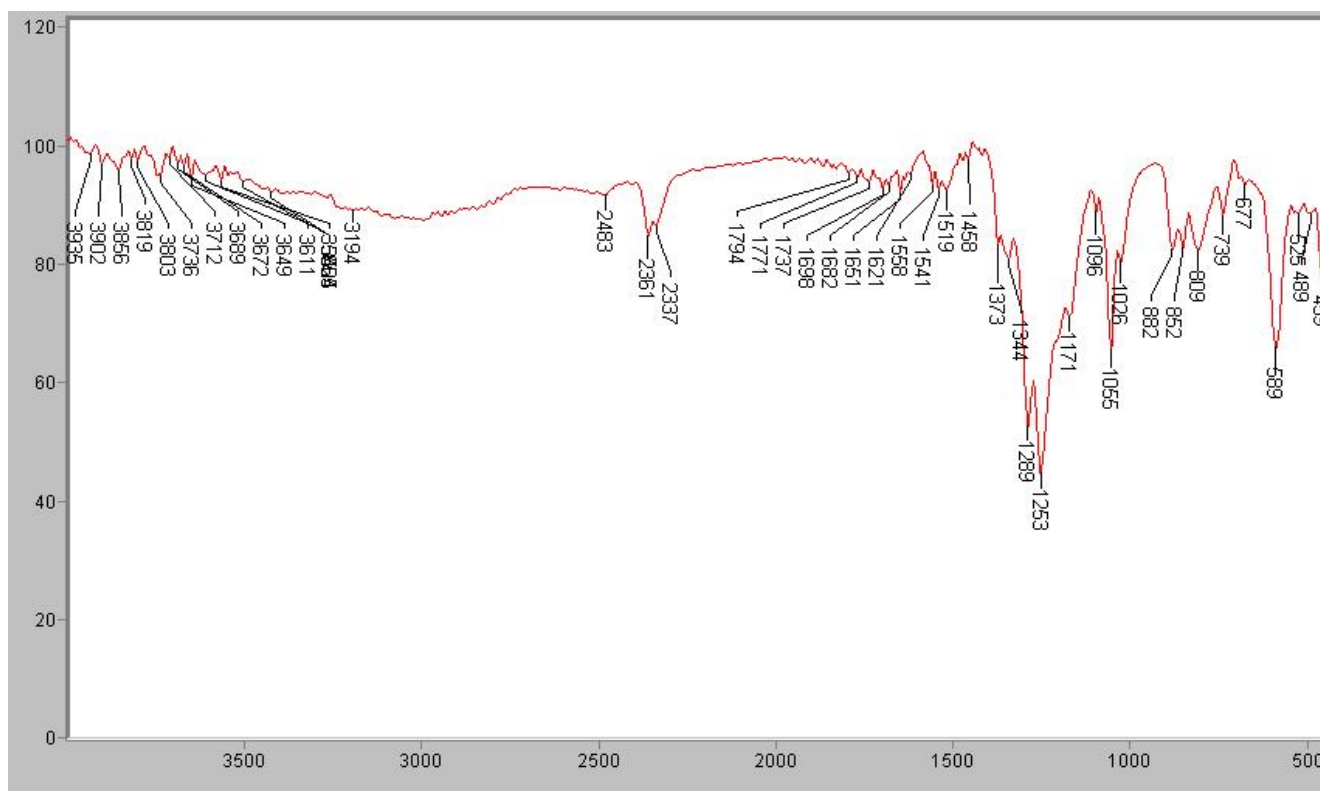
Интересно отметить, что в конце процесса холодильник и реакционная колба покрылись налетом коллоидной серы. Во время разъединения установки наблюдалось сильное образование дыма – за счет того, что остаточный  $\text{SO}_3$  активно реагировал с влагой воздуха. Через несколько часов образованный таким образом олеум полностью отчистил поверхность стекла от налета серы:

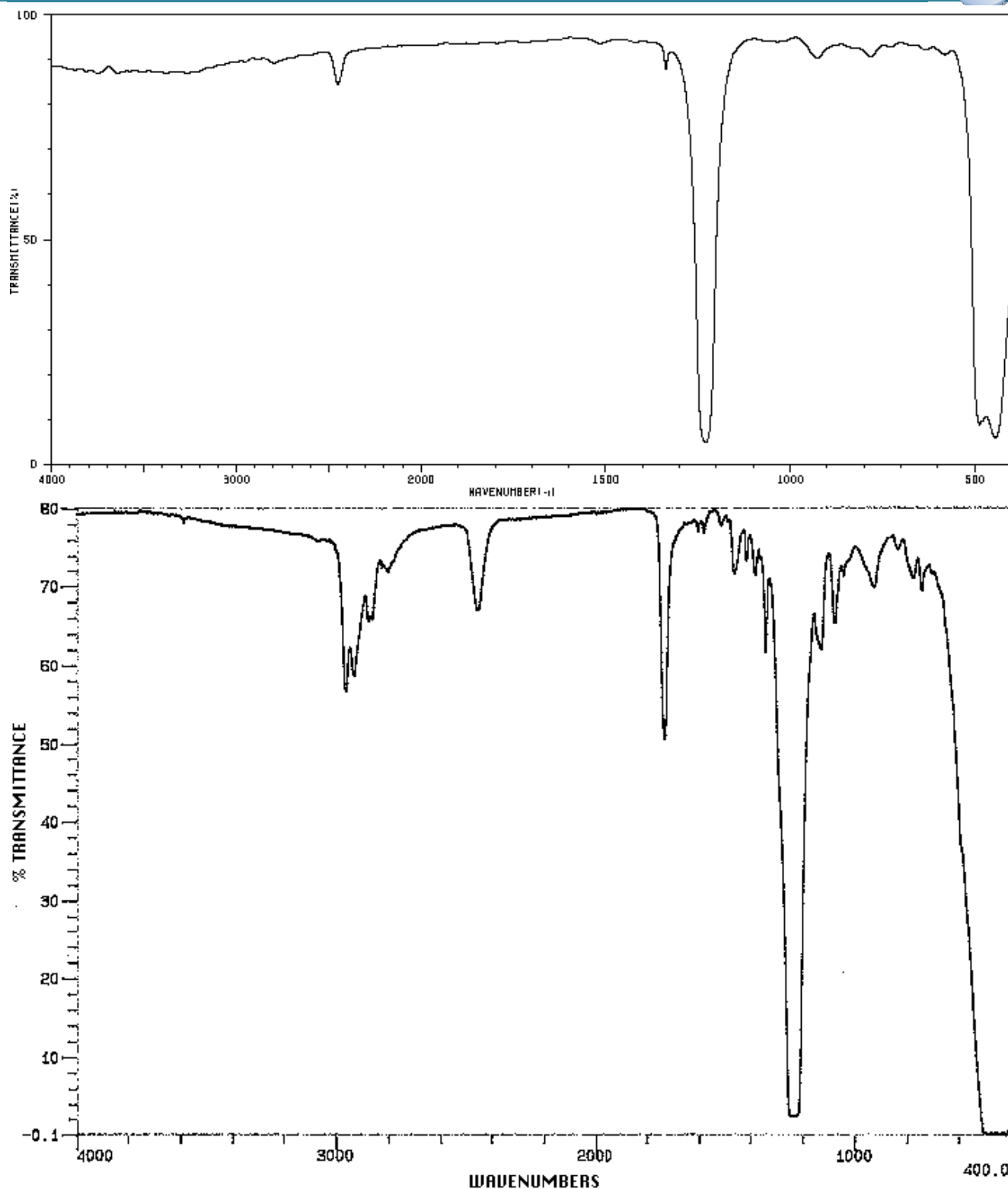


### Выводы

Получен тионилхлорид с 62% выходом по  $\text{SO}_3$ . Продукт имеет постоянную  $t_{\text{кип}}$ , однако, содержит примеси. Наличие примесей и желтоватая окраска является типичным для технического  $\text{SOCl}_2$ . Продукт требует отчистки с помощью хинолина и льняного масла.

С выходом 98% были получены  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{SCl}_2$ , которые являются промежуточными продуктами синтеза.





Первый ИК спектр (предыдущая страница) – синтезированное вещество, спектры 2 и 3 – литературные данные для  $\text{SOCl}_2$ .

(sciencemadness.org, перевод с английского В.Н. Витер)



# ЮНЫМ Химикам





## Химические вулканы

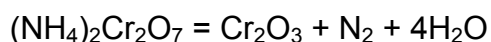
В.Н. Витер, А.В. Зубко



### Бихроматный вулкан

В фарфоровой ступке разотрите 50 гр<sup>1</sup>. оранжево-красных кристаллов бихромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Порошок насыпьте горкой на большой лист металла или асбестового картона. На вершине «вулкана» сделайте углубление «кратер» и налейте туда 1-2 мл. спирта. Спирт поджигают, в помещении гасят свет. Начинается активное разложение бихромата аммония. При этом появляется сноп ярких искр и образуется серовато зеленый  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  «вулканический пепел». Объем оксида хрома во много раз превышает объем исходного бихромата аммония. Опыт очень напоминает извержение настоящего вулкана, особенно на заключительной стадии, когда снопы красных искр прорываются из глубины пушистого  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Реакция разложения бихромата аммония протекает с выделением большого количества тепла, поэтому после поджигания соли она протекает самопроизвольно – до тех пор, пока весь бихромат не разложится.

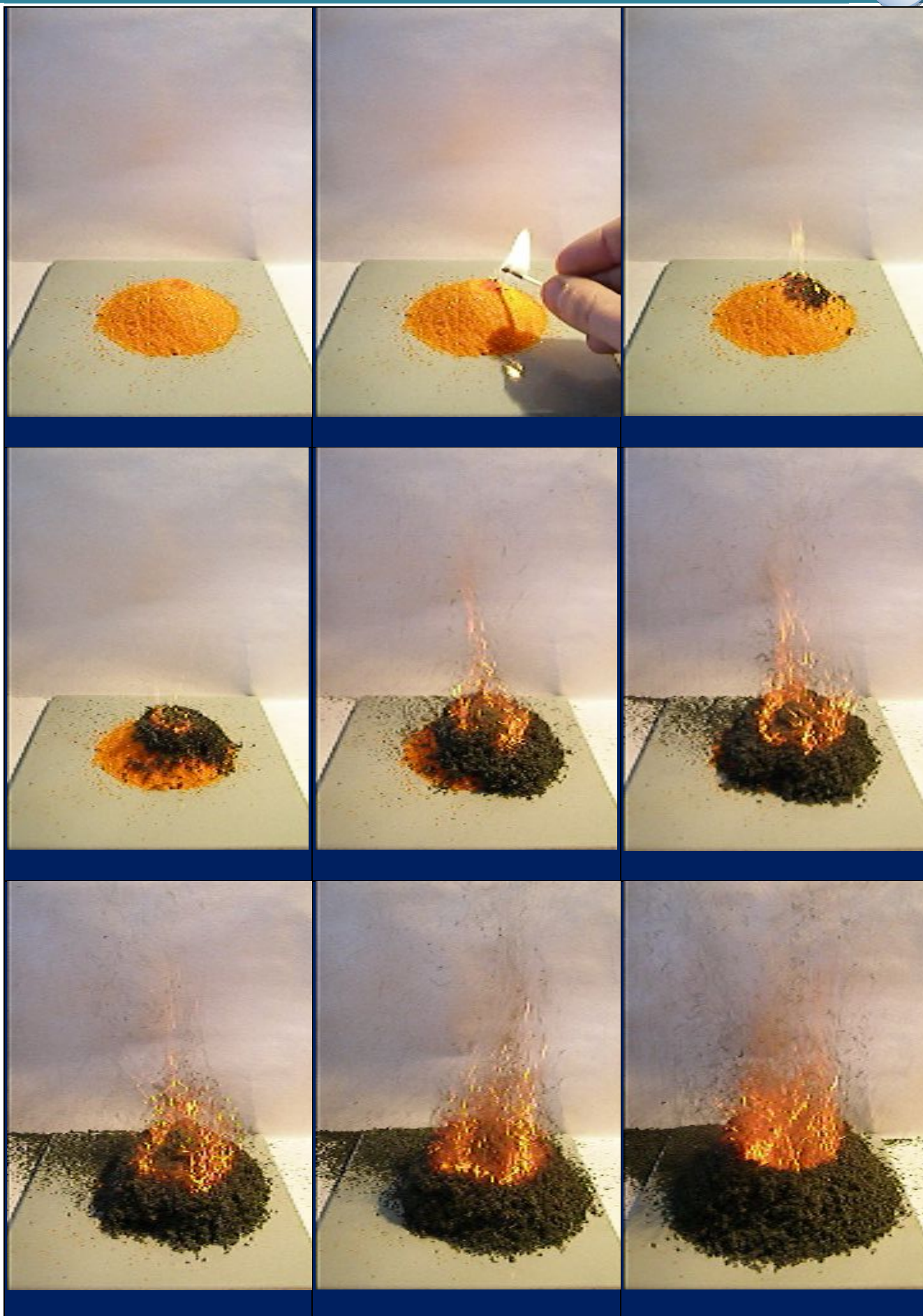


Впервые за разложением бихромата аммония наблюдал первооткрыватель этого вещества - Рудольф Беттгер (1843 г.).

Есть несколько модифицированных вариантов данного опыта. Например, насыпьте горку сахарной пудры и сделайте в ней углубление, в которое засыпьте бихромат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Подожгите бихромат. Начало опыта ни чем не отличается от описанного выше эксперимента. Однако, оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , который образовался в результате разложения, является катализатором окисления сахарозы. Поэтому если в конце разложения бихромата смесь перемешать, опыт перейдет во вторую стадию. Потом почти сгоревшую, но еще горячую горку посыпьте селитрой, при этом получатся красивые мерцающие огни, разъедающие массу.

<sup>1</sup> Можно использовать и меньшее количество бихромата аммония, но тогда опыт будет менее красивым







### Извержение бихроматного вулкана

фото В.Н. Витер

### Пороховой вулкан

Закрепите в штативе металлическое кольцо и поставьте в него фарфоровую выпарную чашку. Поместите в чашку 5—10 г нитрата калия  $\text{KNO}_3$  и расплавьте содержимое в пламени горелки. Отставьте горелку в сторону и раскалите в ее пламени кусочек древесного угля (размером около 1 см.). После чего бросьте уголек в расплав.

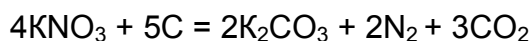
Уголь сразу же начинает ярко гореть, при этом он будет бегать по поверхности расплава и подпрыгивать. Теперь высыпьте в расплав пол чайной ложки порошка серы. Появятся яркое желто-белое пламя и белый дым оксидов серы. Все это





напоминает активное извержение вулкана. Опыт будет выглядеть особенно эффектно, если показывать его в сумерках или ночью на открытом воздухе. Обратите внимание: серу нужно добавить **до того**, как сгорит уголь.

Реакции угля и серы с нитратом калия можно выразить уравнениями:



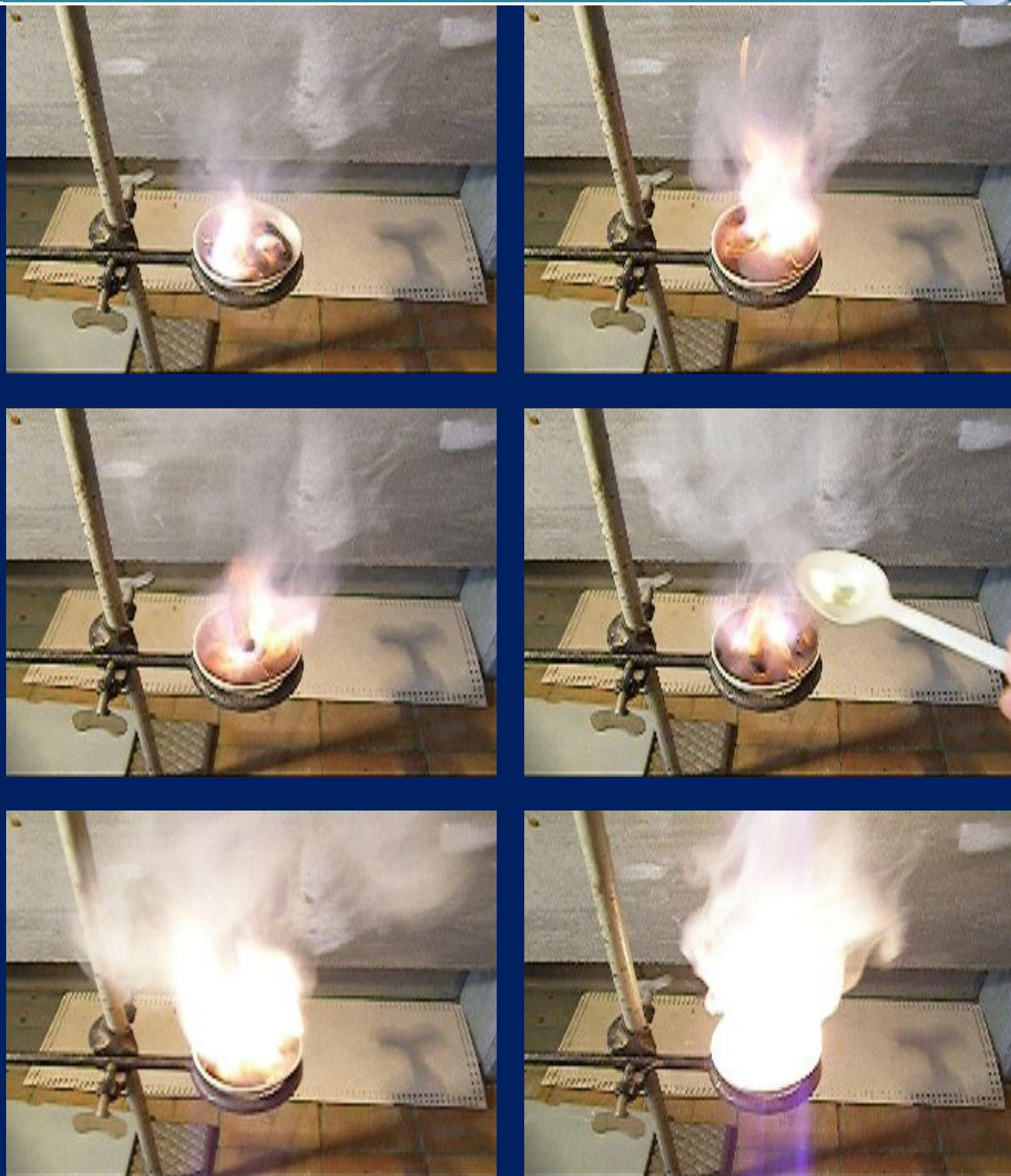
При взаимодействии  $\text{KNO}_3$  и серы также могут образовываться  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{SO}_3$ .

Смесь из 75% нитрата калия, 12.5% серы и 12.5% угля называется черным порохом<sup>2</sup>. Черный порох был известен еще в древнем Китае и многие века служил основным взрывчатым веществом.

Выполняя опыт, будьте осторожны: раскаленный уголь и брызги расплавленной серы нередко вылетают из чашки. Поэтому перед опытом нужно надеть защитные очки, а после начала горения отойти на расстояние полтора-два метра. Ни в коем случае нельзя наклоняться над чашкой и прикасаться к ней, пока процесс не закончится и все вещества не остынут. Рядом не должно быть никаких легко воспламеняемых материалов.



<sup>2</sup>В зависимости от назначения пороха и качества исходных компонентов его состав мог немного изменяться



Реакция калиевой селитры с углем и серой. В расплав  $\text{KNO}_3$  с начала вносят раскаленный уголь, потом – серу. На последних двух фотографиях четко видно, как из чашки выбрасывает остатки уголька и расплавленной серы (см. следующую страницу).

фото В.Н. Витер





### Дымящий вулкан

На дно высокого химического стакана насыпают слой песка толщиной 3—4 см и ставят фарфоровую чашку, в которую из пипетки наливают по 10 мл концентрированной азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  (плотностью 1,50 г/мл) и концентрированной серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (плотностью 1,84 г/мл). Стакан с чашкой помещают в вытяжной шкаф и из пипетки приливают по каплям только что перегнанный скипидар. Каждая капля, попадая на поверхность смеси двух кислот, воспламеняется и сгорает с выделением густого черного дыма с большим количеством копоти.

Азотная кислота является окислителем скипидара, а серная кислота действует как обезвоживающее средство. При сгорании скипидара образуются вода и диоксид углерода  $\text{CO}_2$ .

### Разложение перманганата калия

С реакцией разложения перманганата калия знакомится каждый, кто начинает изучать химию. Это один из наиболее известных способов получения кислорода в лаборатории: в пробирке с газоотводной трубкой нагревают несколько грамм перманганата, а кислород, который при этом выделяется, собирают в различные сосуды. Реакция протекает спокойно и внешне почти незаметно:





Существует и другой вариант проведения данной реакции – намного более красивый. Оказывается, разложение перманганата калия может происходить очень бурно. Этот процесс напоминает сильное извержение вулкана.

Итак, на керамическую плитку или другую огнестойкую поверхность насыпьте горку из 5-10 гр. перманганата калия. Сверху смочите горку 2-3 мл спирта<sup>3</sup>. Желательно, чтобы весь порошок перманганата был увлажнен спиртом более-менее равномерно, а не только сверху. Теперь подожгите верхнюю часть горки.

В первые секунды вы увидите желтое или синеватое пламя спирта. Но скоро появятся первые искры и характерное шипение – это начнется разложение перманганата. Из горки ударит фонтан яркого фиолетово-белого пламени. Появится множество искр, во все стороны полетят горячие частички. Реакция будет постепенно распространяться от центра горки к периферии. В середине твердые продукты реакции раскалятся до желтого свечения, а потом будут медленно остывать.

Объяснить происходящее довольно просто: тепло, которое выделилось при горении спирта, нагревает смесь до температуры самопроизвольного разложения перманганата калия. Кислород, который при этом образуется, резко усиливает горение. Если перед опытом к перманганату добавить меньше спирта – пламя станет менее ярким, но более фиолетовым. Не трудно догадаться, что фиолетовый цвет пламени возникает благодаря присутствию калия.



<sup>3</sup> Этилового, изопропилового или бутилового.



Разложение перманганата калия

фото В.Н. Витер

### Перманганатный вулкан

*Вариант 1 - «Химический миномет».* Большую и широкую пробирку закрепите в штативе почти вертикально. В пробирку насыпьте 2-3 гр. мелкорастертого перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  и осторожно пипеткой добавьте туда 1-2 мл. концентрированной серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Теперь приступим к опыту.

В пробирку с некоторыми интервалами кидайте небольшие бумажные шарики. От контакта со смесью бумага с треском вспыхивает, при этом образуется бурый дым  $\text{MnO}_2$  (точнее -  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) – продукта восстановления  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  целлюлозой бумаги. Время от времени слышно хлопки, из пробирки выстреливают языки пламени, идет дым и вылетают бурые пушистые хлопья.

Реакции можно выразить уравнениями:

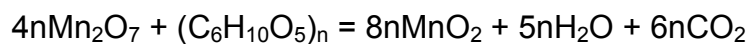


марганцевая кислота под действием конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разлагается:

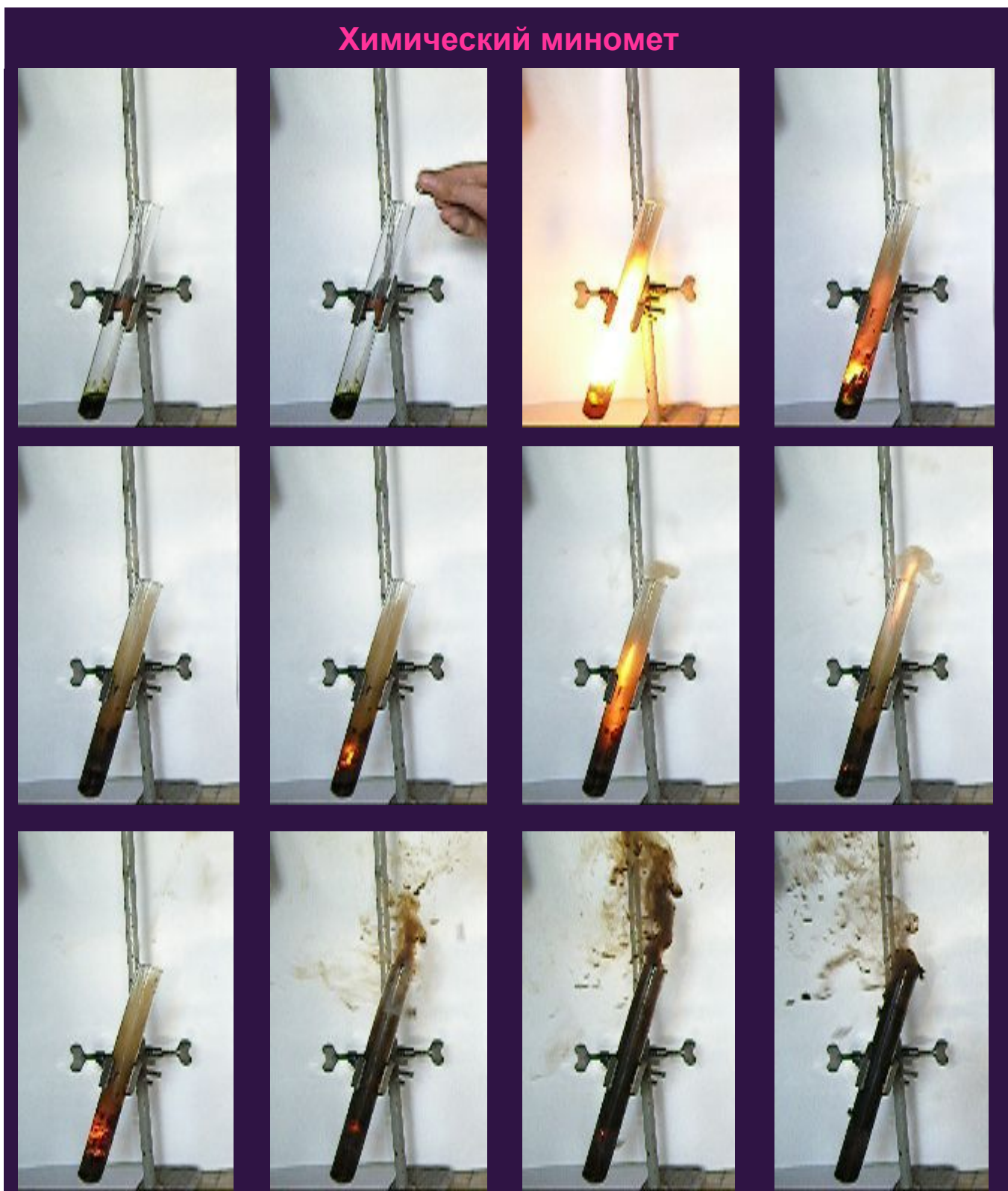




в результате образуется зеленый оксид марганца (VII) -  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , который обладает очень сильными окислительными свойствами и поджигает бумагу:



### Химический миномет







## Химический миномет

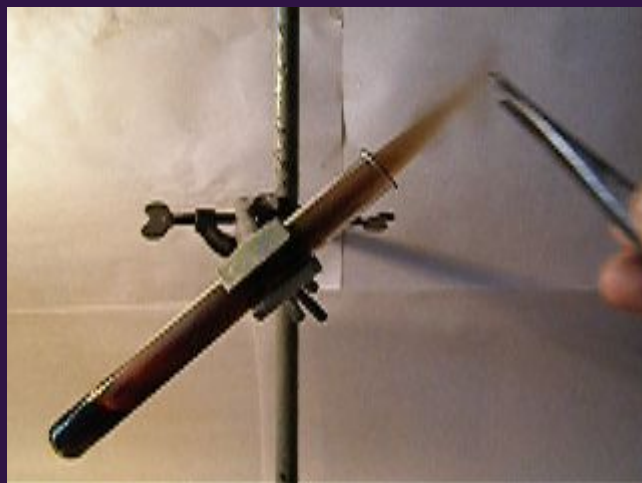
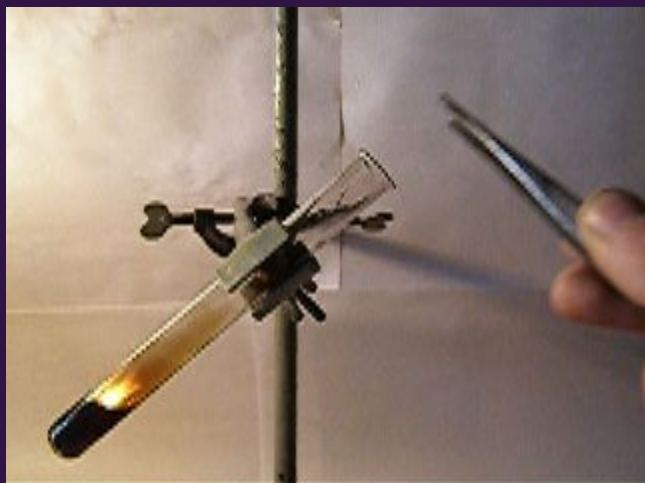
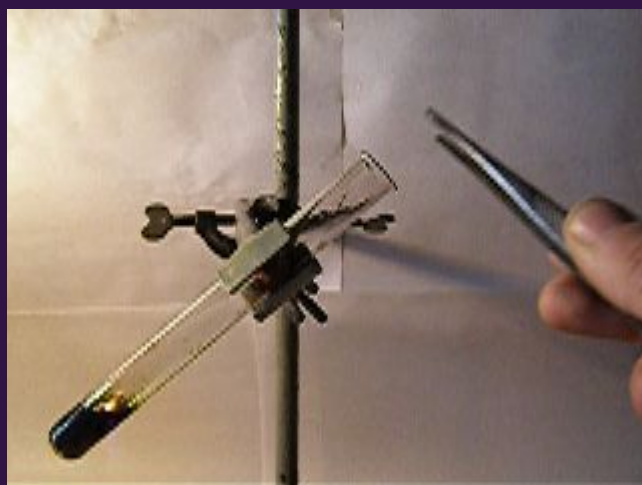
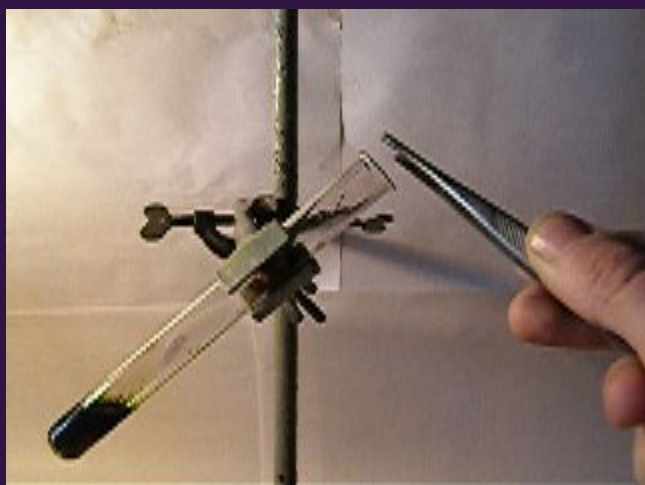


фото В.Н. Витер



Опыт выглядит очень красиво. Вместо бумажных шариков в пробирку можно кинуть комочки ваты или муху, главное не кидать слишком много шариков одновременно – в противном случае возможен выброс смеси из пробирки.

*Вариант 2.* Возьмите несколько грамм перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  и насыпьте ее горкой на керамическую плитку. В центре горки сделайте небольшое углубление «кратер» и капните туда 2-3 капли конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (**не больше!**).



Все готово к опыту. При контакте  $\text{KMnO}_4$  с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  жидкость окрашивается в зеленый цвет – результат образования марганцевого ангидрида  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

фото В.Н. Витер

В «кратере вулкана» жидкость окрасится в зеленоватый цвет вследствие образования неустойчивого марганцевого ангидрида  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Иногда можно видеть выделение пузырьков озонированного кислорода, который образуется при разложении последнего.

Теперь капните 1-3 капли (**не больше!**) спирта<sup>4</sup> в центр горки. Сразу же произойдет яркая вспышка с выделением «вулканического дыма» - бурого

<sup>4</sup> Можно взять также: изопропанол, бутанол, глицерин, скипидар и др.



аэрозоля  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В данном случае в роли восстановителя выступает спирт, в роли окислителя - оксид марганца (VII) -  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

Когда будете делать эксперимент, соблюдайте предельную осторожность. Смесь перманганата калия и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ведет себя непредсказуемо. Во время опыта может произойти взрыв или неожиданный выброс реакционной смеси, которая содержит концентрированную кислоту. Работайте в защитных очках, чтобы уберечь глаза от брызг кислоты или осколков стекла. При демонстрации опыта «Химический миномет» отверстие пробирки направьте **в сторону** от себя и зрителей.

С описанными экспериментами связано много ярких воспоминаний.

Например, студенты первого курса делали опыт «Химический миномет». Все шло по плану: эксперимент получился очень красиво. Но со временем добавление бумажных шариков перестало вызывать эффект – один из компонентов смеси израсходовался. Вдоволь накидав шариков, студенты добавили в пробирку перманганата – ничего не произошло. Тогда долили еще конц. серной кислоты. Сначала это не вызвало никакого эффекта, но через минуту пробирка улетела в одну сторону, а ее содержимое – в другую. Тут как раз пришел преподаватель...

- Ну что увидели? А теперь быстро мыть вытяжку!

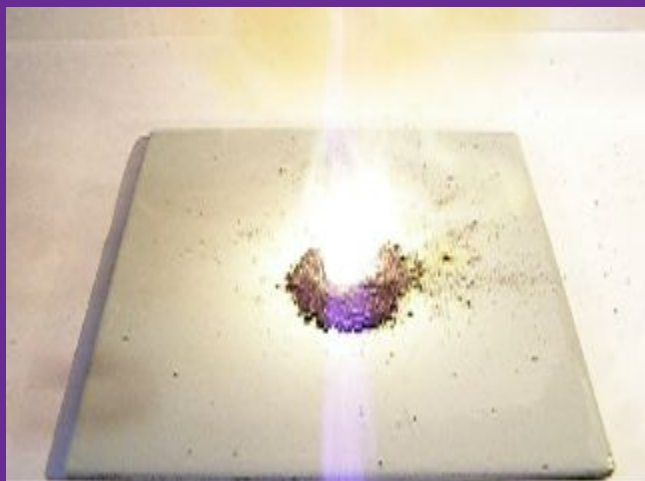
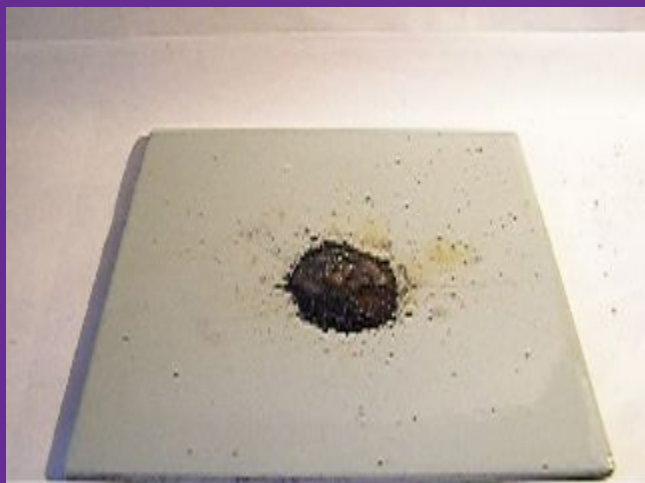
А мыть было что – вся вытяжка была забрызгана смесью серной кислоты и перманганата. Благо, никто не пострадал.

Другой случай имел место совсем недавно. Во время съемки второго варианта опыта произошел взрыв, в результате которого кафельную плитку раскололо на четыре части, а смесь рассеяло по всей вытяжке. Слава богу, обошлось. На сайте журнала будет выложено видео. Причина взрыва: в смесь было добавлено слишком много спирта.

Описан случай, когда химик капнул из пипетки смесь  $\text{KMnO}_4$  / конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на кусочек красного фосфора. В результате взрыва оторвало носик пипетки. Не трудно догадаться, что все могло кончиться намного хуже.



## Извержение перманганатного вулкана







При добавлении нескольких лишних капель спирта произошел взрыв.

Кафельную плитку раскололо на четыре части. фото В.Н. Витер



### Ферратный вулкан

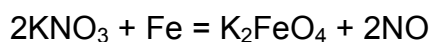
Чтобы показать извержение ферратного вулкана, смешивают 3-5 г железного порошка или железной пудры с равным по массе количеством сухого нитрата калия  $\text{KNO}_3$ , предварительно растертого в ступке. (Нитрат калия должен быть тщательно высушен!). Смесь помещают в углубление горки, сделанной из 4—5 столовых ложек сухого просеянного речного песка. В центре самой смеси также делают небольшое углубление. Далее раскаляют уголек в пламени газовой горелки и кидают его в середину смеси.

Начинается активное горение с выделением искр, белого дыма и сильным разогревом. Масса раскаляется до ярко-желтого цвета и очень напоминает лаву. Если



вулкан с бихроматом аммония изображает выброс вулканического пепла, то ферратный вулкан больше напоминает другую стадию вулканического извержения - когда из кратера появляется лава.

При взаимодействии нитрата калия с железом образуется феррат(VI) калия  $K_2FeO_4$ .



Неприятным моментом при выполнении опыта является то, что смесь нитрата калия и железного порошка довольно трудно поджечь: она вполне выдерживает действие пламени горелки в течение нескольких минут. Один из выходов – раскаленный уголек достаточных размеров. Смесь также можно поджечь с помощью узкого газо-воздушного пламени (стеклодувная горелка или поддув воздуха в пламя обычной горелки через пипетку). В любом случае, перед демонстрацией опыта аудитории его необходимо тщательно отработать, в противном случае экспериментатор может попасть в неудобную ситуацию.

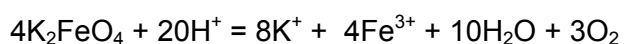
В некоторых источниках рекомендуют брать 2 массовых части  $KNO_3$  на 1 часть железа. Однако такая смесь загорается значительно хуже. Видимо, это соотношение взято из методик по синтезу феррата калия. Но при демонстрации опыта «химический вулкан» главным является красота и надежность, а не синтез каких-либо веществ.

Если же необходимо получить именно феррат, то поступают по-другому.

Смешивают 10 г порошка Fe и 20 г  $KNO_3$ . Селитра перед опытом должна быть переплавлена и снова растерта в порошок, чтобы удалить даже минимальные следы влаги. Смесь помещают на железный лист слоем толщиной 1 см., с краю насыпают небольшое количество такой же смеси, но с соотношением компонентов 1:1. Последняя необходима для того, чтобы зажечь основную массу. Смесь 1:1 поджигают бунзеновской горелкой. В результате реакция распространяется на весь объем.

После охлаждения массы ее растворяют в 50 мл. ледяной воды и быстро фильтруют. В результате получится красно-фиолетовый раствор феррата(VI) калия. К этому раствору быстро добавляют ледяной раствор  $BaCl_2$ . Осадок феррата бария  $BaFeO_4$  фильтруют, промывают этанолом (без альдегидов) и сушат в эксикаторе.

При подкислении исходного раствора (или добавления кислоты к осадку  $BaFeO_4$ ) сразу же происходит выделение кислорода  $O_2$  в результате восстановления Fe (VI) до Fe (III):



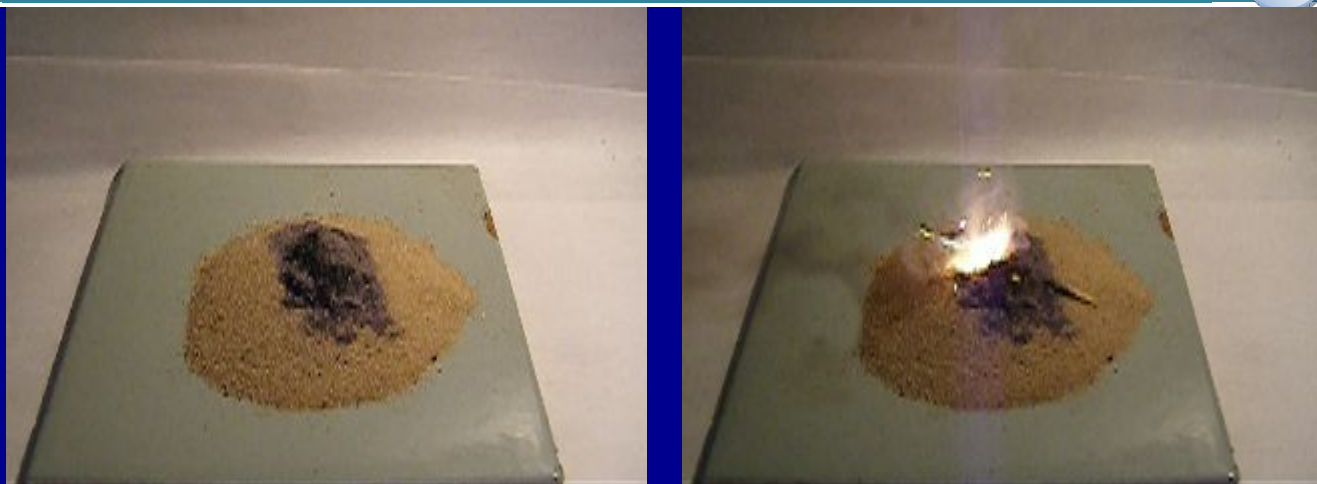
**Ферратный вулкан**

фото В.Н. Витер

### Вулканический термит

В 1898 г. немецкий инженер-металлург Ганс Гольдшмидт изобрел способ выплавки металлов из их оксидов с помощью алюминия как восстановителя. Для этого использовалась смесь порошков алюминия и оксида металла, которую ученый назвал термитом (от греческого «терме» — жар, теплота).

В случае термита из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и алюминия развивается температура около  $2400^\circ\text{C}$ , а сама эта реакция начинается, когда температура достигает  $1000^\circ\text{C}$ . Способ получения металлов с помощью термита называли алюмотермией, а смесь порошков оксида металла и алюминия — термитом Гольдшмидта. Алюмотермия является частным случаем металлотермии, которую открыл в 1856 г. Н.Н. Брекетов.

На сегодняшний день известно много самых разнообразных термитных составов. В роли восстановителя может выступать не только алюминий, но и магний, кальций, ферросилиций, бор, бориды, кремний, титан и др. В качестве окислителей также берут фториды или хлориды малоактивных металлов и даже тефлон. Термиты служат не только для получения металлов, но и для сварки, а также в качестве боевых зажигательных смесей.

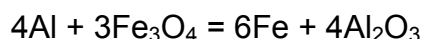
Теперь проведем реакцию горения термита  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}$ , которая внешне напоминает извержение лавы из кратера вулкана. Для опыта предварительно готовят

<sup>5</sup> Иногда предлагается использовать  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , это допустимо, но опыт получится хуже, чем в случае  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



совершенно сухой речной песок, высушивая его при 200 °С в сушильном шкафу или просто в духовке. Одновременно высушивают небольшой керамический горшок. Широкую металлическую емкость (тазик, сковородку и т.п.) наполняют сухим песком, а над ним укрепляют в кольце штатива глиняный цветочный горшок и закрывают его донное отверстие листом фильтровальной бумаги. Высушенные порошки оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и алюминия смешивают в соотношении 3:1 по массе. Этой смеси — термита — берут не более 200 г (около 50 г Al и приблизительно 150 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и засыпают ее в горшок на 3/4 его объема. Для приготовления термитной смеси **не следует вместо алюминиевого порошка брать алюминиевую пудру**. Алюминиевая пудра содержит окисленный алюминий, что сильно мешает началу реакции. Но главная неприятность состоит в том, что алюминиевая пудра содержит много воздуха, а это приводит к сильному разбрызгиванию очень горячей смеси.

В термитной смеси, засыпанной в горшок, делают по центру углубление и помещают в него запал — обрезок магниевой ленты, зачищенной мелкозернистой наждачной бумагой. С помощью длинной лучинки зажигают магниевую ленту и быстро отходят в сторону на расстояние 2—3 м. После того как сгорает запал, начинается бурная реакция. Над горшком появляется пламя и дым, из него вылетают раскаленные частички смеси, а из донного отверстия вытекает струйка расплавленного железа, образовавшегося по реакции:



Алюминий — металл более активный, чем железо, поэтому он отнимает кислород у оксида железа, превращаясь при этом в оксид алюминия. Когда расплавленное железо остынет, извлекают образовавшийся королек из песка и очищают от шлака — оксида алюминия.

Теперь становится очевидным, почему песок должен быть совершенно сухим. Из влажного песка будет испаряться вода, и капли расплавленного железа начнут разбрызгиваться. В этом случае опыт станет крайне опасным.

Если проводить эксперимент на улице, то в качестве одноразового реакционного сосуда подойдет и железная консервная банка, которую закапывают в песок.

Получить  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  можно действием избытка раствора аммиака на раствор, который содержит равные количества солей Fe(II) и Fe(III). Выпадает осадок, его фильтруют, промывают водой, сушат и прокаливают примерно при 200 °С.



**Горение термита** (Wikipedia)**Горение термита на поверхности  
замерзшего озера** (youtube.com)**Термитная смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$**   
(Wikipedia)

### Цинковый вулкан

Возьмите 5-8 г цинковой пыли и насыпьте ее на металлический лист. К цинковой пыли добавляйте по каплям при перемешивании тетрахлорид углерода  $\text{CCl}_4$  до тех пор, пока смесь не превратится в густую массу. Затем сформируйте из этой массы горку. В центре горки сделайте углубление и насыпьте туда небольшое количество зажигательной смеси (например,  $\text{Mg} + \text{S}$ ).

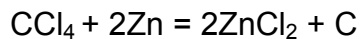
Теперь подожгите зажигательную смесь пламенем бунзеновской горелки с поддувом воздуха (через пипетку)<sup>6</sup>. Сразу же начнется активная реакция: произойдет

<sup>6</sup> Просто поджечь смесь спичками или пламенем горелки без поддува воздуха не удастся – пары  $\text{CCl}_4$  препятствуют доступу воздуха и отсекают пламя от смеси.



вспышка, смесь раскалится, из нее повалит густой белый дым хлорида цинка  $\text{ZnCl}_2$ . Время от времени будет появляться и исчезать пламя. Все это похоже на вулкан в момент извержения. В нашем случае «извержение» продолжается около пяти минут. После реакции останется желтовато-черная масса.

Тетрахлорид углерода и цинк реагируют с образованием хлорида цинка  $\text{ZnCl}_2$  и углерода (сажи):



За счет тепла реакции хлорид цинка легко сублимируется, а после охлаждения конденсируется в твердые частицы, жадно поглощающие из воздуха влагу.

Все операции следует выполнять в вытяжном шкафу либо на открытом воздухе. Тетрахлорид углерода летуч и ядовит!





**Горение смеси  $\text{CCl}_4$  и цинковой пыли** фото В.Н. Витер

### Искристый вулкан

Этот опыт требует большой подготовки, он порадует тех, кто не боится подобной работы. Вначале готовят бумажную гильзу или патрон. Из листа бумаги вырезают прямоугольник шириной 4 см и длиной 10 см. Его наворачивают на обрезок круглой деревянной палки диаметром 6—8 мм и длиной 12—13 см, смазав бумажную заготовку клейстером с внутренней стороны на ширину 3—4 см. Последний оборот бумаги также смазывают клейстером и плотно прижимают к деревянной вставке. Затем вставку выдвигают на 1 см и освобождают гильзу на ее конце. Этот конец с двух противоположных сторон сгибают, чтобы получилось донышко, смазывают клейстером и придавливают деревянной вставкой к плоской поверхности. Полученную таким образом гильзу снимают со вставки и сушат. После этого готовят смесь из 8 г тщательно растертого в фарфоровой ступке нитрата калия  $\text{KNO}_3$  и 2 г мелкозернистого древесного угля, которую и насыпают в гильзу, слегка утрамбовывая деревянной вставкой. Когда гильза будет почти заполнена, вставляют конец фитиля и досыпают смесь. Выступающий конец фитиля должен иметь длину 3—4 см.

Фитиль — это слабо скрученная льняная веревка или шнур толщиной 3—5 мм, вываренная в водном растворе ацетата свинца в течение 5—10 минут. Раствор должен содержать на каждые 10 г соли 20 мл воды. Пропитанную солью свинца веревку сушат, а потом протирают суконкой для удаления ворса, который мог бы увеличить скорость горения фитиля. Она должна быть около 25 см/ч.





Теперь все готово, пора привести «вулкан» в действие. Гильзу закапывают в сухой песок, помещенный в железное ведро или железную банку, оставляя 1/4 высоты гильзы над песком, и поджигают фитиль, а потом отходят от вулкана на расстояние 2—3 м. Фитиль воспламеняет смесь, и из гильзы начинает вылетать сноп мелких искр с дымом, вырывается розоватое пламя. Вулкан действует 2—3 минуты, а потом извержение прекращается.

Горение смеси ведет к образованию  $K_2CO_3$ , оксидов углерода и азота.

Если в смесь добавить щепотку нитрата бария  $Ba(NO_3)_2$  то пламя приобретет зеленый цвет. Добавка нитрата стронция,  $Sr(NO_3)_2$  придает пламени красный цвет.

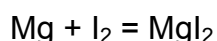
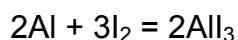
### **Фиолетовый вулкан**

Йод реагирует с активными металлами (например, магнием и алюминием) с эффектной вспышкой. При этом образуется много фиолетовых или бурых паров йода. Опыт представляет собой очень красивое зрелище.

В фарфоровой ступке смешайте половину чайной ложки алюминиевой пудры или мелкого порошка магния и чайную ложку предварительно растертого сухого йода. Смесь собирают горкой и в вершине ее делают углубление, в которое приливают из пипетки 1—2 капли дистиллированной воды.

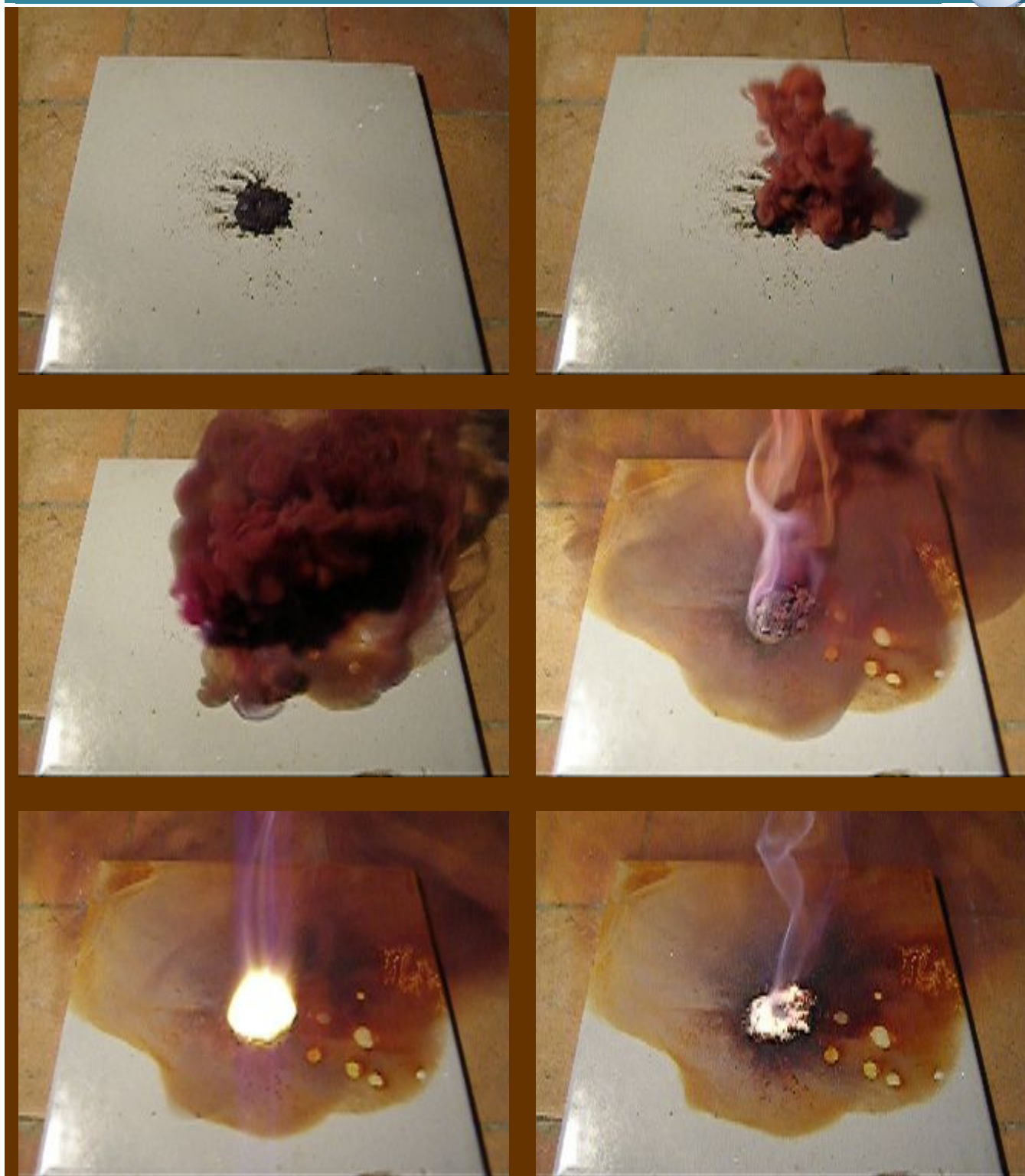
Через несколько секунд над горкой появится облако густого бурого и фиолетового дыма. Потом происходит внезапная вспышка, и вся смесь моментально раскаляется до белого цвета.

В результате реакции образуется йодиды алюминия  $AlI_3$  или магния  $MgI_2$ , а бурая и фиолетовая окраска дыма вызвана частичной возгонкой йода.



Все операции проводите под вытяжкой или на свежем воздухе. Если такой возможности нет, приготовьте стеклянный колокол (или пятилитровую стеклянную банку), которым накройте смесь сразу же после начала реакции.





**Горение смеси  $\text{Mg} + \text{I}_2$  при попадании капли воды** фото В.Н. Витер

С порошкообразным алюминием этот опыт не получается, магниевую стружку использовать можно, но в этом случае не всегда происходит воспламенение.



Показанная на рисунке реакция  $\text{Mg} + \text{I}_2$  началась неожиданно: во время включения фотоаппарата из пипетки (которую я держал в другой руке) вылетело несколько мелких брызг воды, одна из которых попала в смесь. Взаимодействие началось моментально.

### Вулкан Шееле

В 1779 г. шведский химик Карл Вильгельм Шееле впервые получил глицерин и назвал полученную жидкость «сладкое масло». Изучая свойства глицерина, он смешал его с кристаллическим перманганатом калия. Неожиданно произошла яркая вспышка.

Теперь этот эффектный опыт осуществляют следующим образом. В фарфоровую чашку или на керамическую плитку насыпают в виде горки тщательно растертый перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ . В вершине горки делают небольшое углубление и вносят туда несколько капель безводного глицерина  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ . Примерно через одну минуту смесь воспламеняется, при этом происходит вспышка фиолетового цвета, горение сопровождается разбросом раскаленных частиц продуктов реакции.

Реакцию можно выразить уравнением:

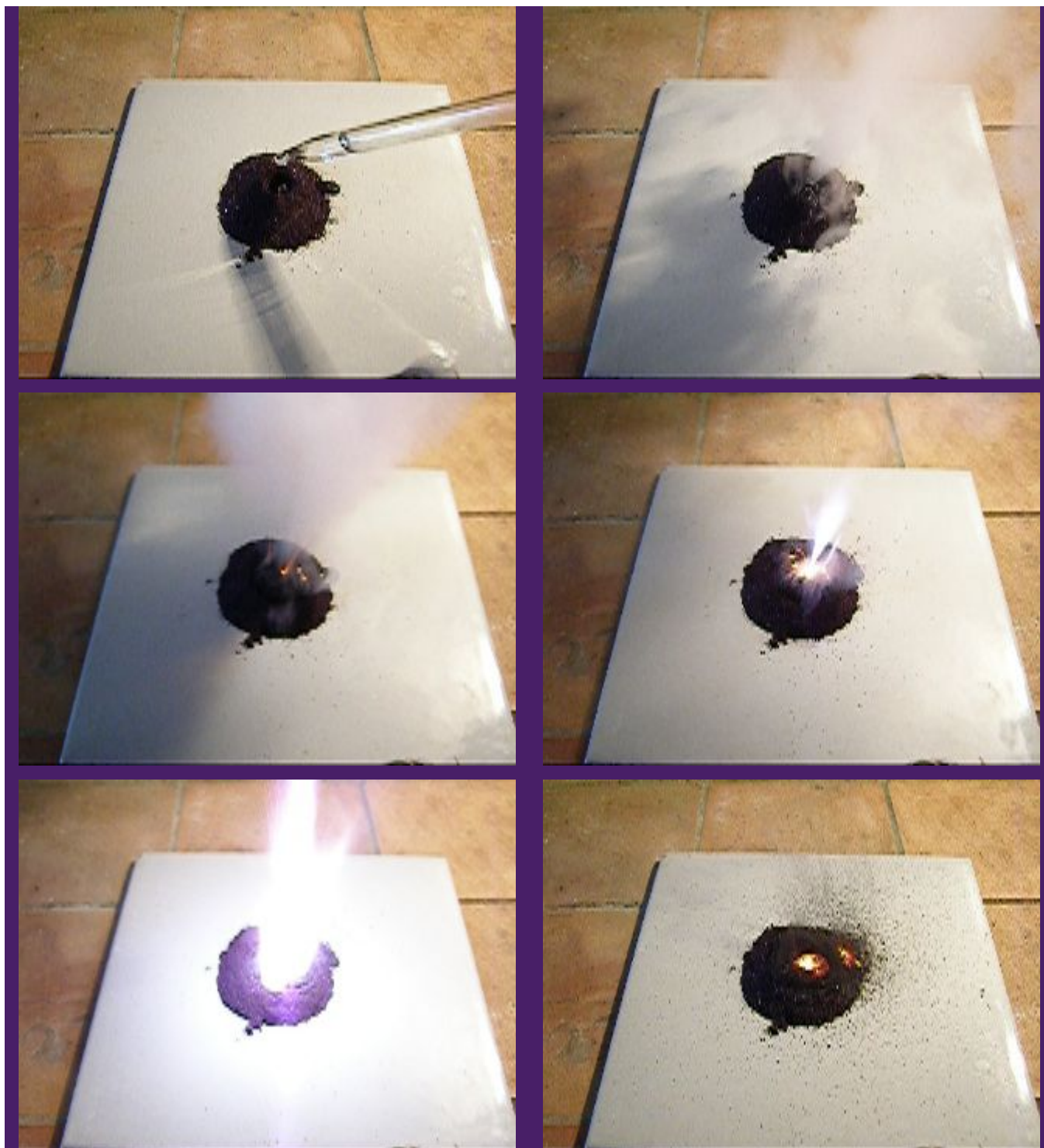


Взаимодействие сопровождается выделением большого количества теплоты и газообразных продуктов ( $\text{CO}_2$ , пары воды), которые увлекают за собой горячие твердые частицы диоксида марганца  $\text{MnO}_2$  и карбоната калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Внешне опыт очень напоминает разложение перманганата калия при добавлении спирта и поджигании (см. выше). Однако, есть и существенная разница – в данном случае смесь воспламеняется самопроизвольно, поэтому не стоит добавлять много глицерина.

Получить глицерин из его водного раствора можно аккуратным упариванием. Нагревайте раствор до тех пор, пока не прекратится кипение. Глицерин значительно менее летуч, чем вода, поэтому он почти не будет испаряться. После охлаждения останется вязкая жидкость – почти чистый глицерин. Соблюдайте осторожность: при



слишком сильном нагревании глицерин загорается синим пламенем, кроме того, перегретый глицерин частично переходит в акролеин – вещество с неприятным запахом и слезоточивым действием.



**Вулкан Шееле**

фото В.Н. Витер





## Грязевые вулканы

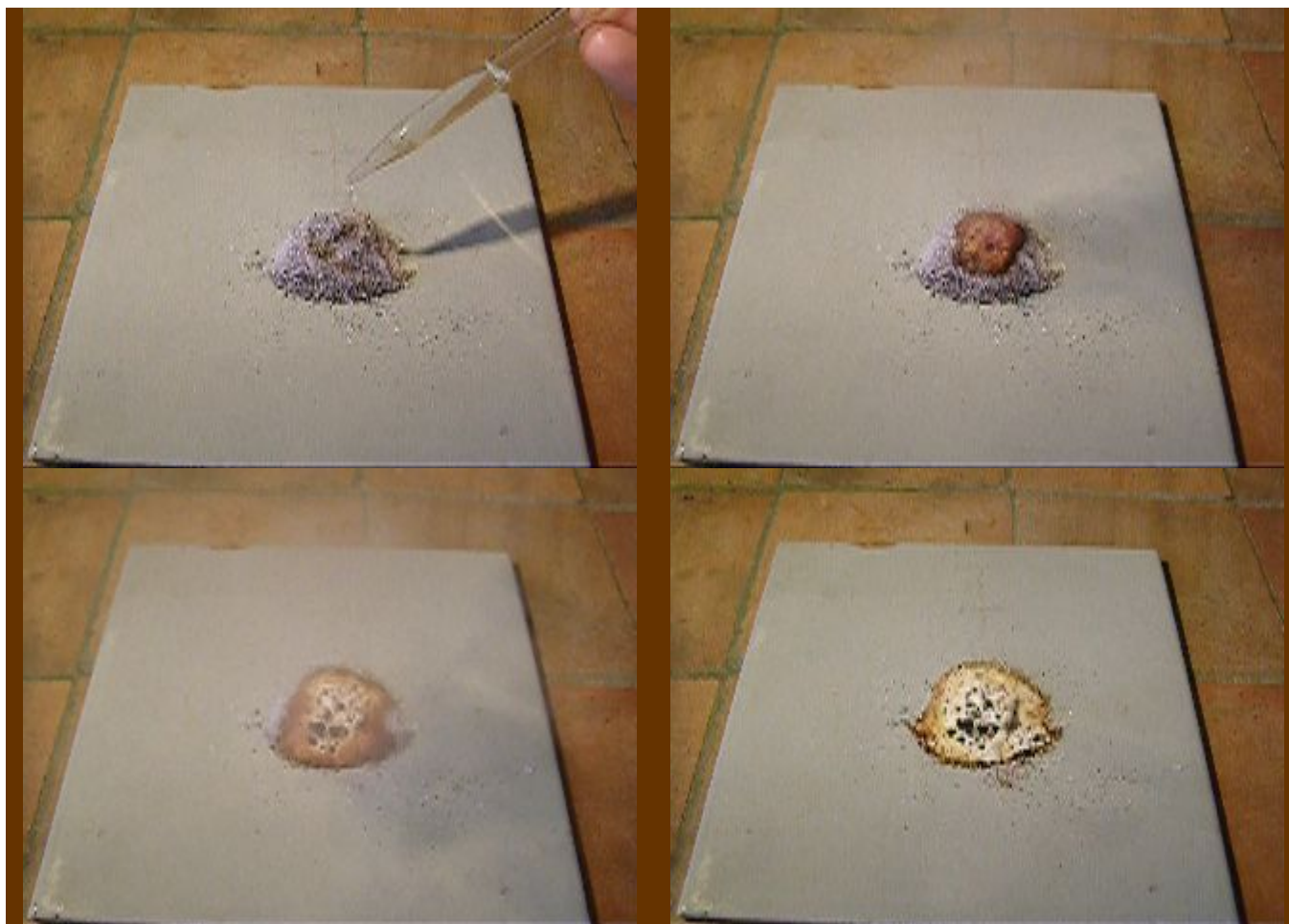
**Реакция перманганата калия и щавелевой кислоты**

фото В.Н. Витер

Аккуратно смешайте 6 гр. щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и 3 гр. перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ <sup>7</sup>. Смесь высыпьте на керамическую пластинку и капните в ее центр 1 каплю воды. Через несколько секунд смесь вскипит с выделением большого количества газа и пара.

Дело в том, что щавелевая кислота активно окисляется перманганатом калия с образованием воды, углекислого газа и выделением теплоты. Вода, которая при этом образовалась, служит растворителем и обеспечивает быстрое прохождение реакции.

Реактивы и посуда должны быть **сухими**, в противном случае «извержение» может начаться раньше, чем вы это запланировали.

Есть и другой вариант данного опыта. В фарфоровую ступку насыпьте щавелевую кислоту, перманганат калия и разотрите содержимое. Почти сразу же начнется

<sup>7</sup> Точное количество не имеет большого значения





активная реакция.

Обратите внимание, что взаимодействие двух твердых веществ началось в результате растирания – без добавления даже капли воды.

\*\*\*

Возьмите сухую таблетку гидроперита и аккуратно насыпьте на ее поверхность немного перманганата калия. При добавлении капли воды произойдет бурное вскипание смеси в результате реакции между перманганатом калия и перекисью водорода.



Как и в предыдущем опыте, реакция  $\text{KMnO}_4$  и гидроперита начинается и от совместного растирания веществ в ступке.

Гидроперит представляет собой соединение мочевины с перекисью водорода:



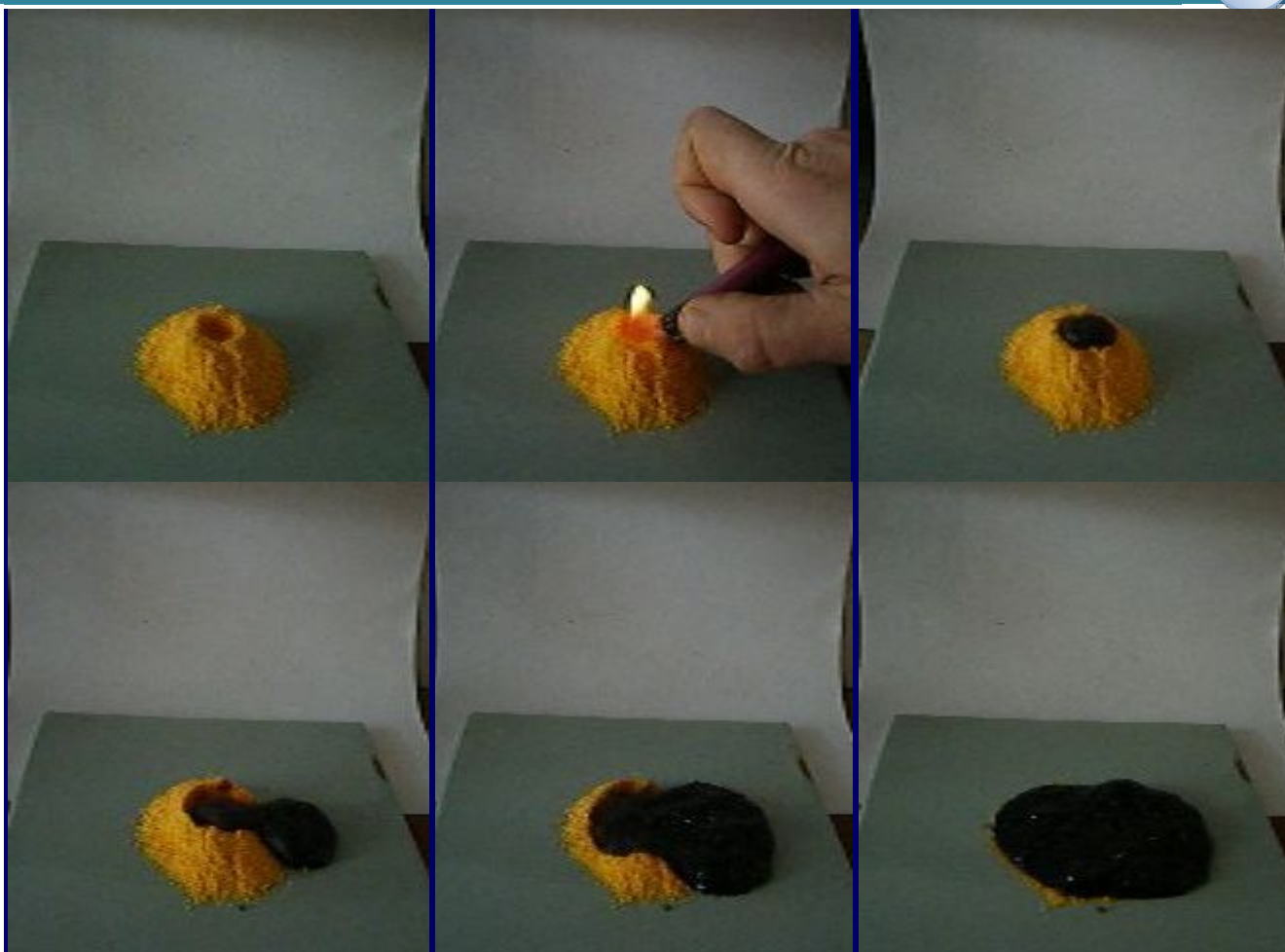
Аналогичный опыт можно провести, если посыпать таблетку гидроперита кристаллами тиосульфата натрия. При добавлении капли воды или от растирания веществ они бурно вскипят и превратятся в желтую кашу. Опыт следует делать под вытяжкой или на свежем воздухе, поскольку некоторые продукты реакции имеют неприятный запах.

Не смотря на внешнюю схожесть обеих реакций, пероксид водорода играет в них противоположную роль – при взаимодействии с перманганатом калия он является восстановителем, а тиосульфатом натрия - окислителем.

\*\*\*

Возьмите 6 гр. щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и 4 гр. бихромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ <sup>8</sup>. Вещества разотрите в ступке (отдельно), потом смешайте. Смесь высыпьте на керамическую пластинку в форме горки. В центре горки сделайте небольшое углубление. Если теперь смочить эту смесь водой, то ничего интересного не произойдет: можно разве что наблюдать слабое выделение газа.

<sup>8</sup> Точные количества веществ не имеют большого значения



### Реакция бихромата аммония и щавелевой кислоты

фото В.Н. Витер

Как же запустить вулкан? Очень просто: достаточно только слегка прикоснуться к смеси огнем, и начнется бурная реакция. В месте контакта сразу же образуется капля темно-зеленой жидкости, из которой активно выделяются пузыри углекислого газа<sup>9</sup>. Скоро вся масса превратится в лужу почти черной «кипящей» жидкости, из которой активно выделяется  $\text{CO}_2$  и во все стороны летят брызги.

В другом варианте опыта для того, чтобы начать извержение смесь смачивают 5-6-ю каплями воды, после чего добавляют несколько капель конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Разумеется, это более сложно и выглядит менее красиво.

В основе опыта лежит реакция окисления щавелевой кислоты ионом бихромата. В результате выделяется вода, углекислый газ и тепло. Смесь превращается в вязкую пузырящуюся жидкость. Темно-зеленый (почти черный) цвет «грязи» обусловлен образованием трехвалентного хрома.

<sup>9</sup> Постарайтесь поджечь смесь так, чтобы эта капелька скатилась в углубление в центре горки – опыт выйдет более красивым.



Любопытно, что в журнале ХиЖ был описан аналогичный опыт, в котором вместо бихромата аммония используется бихромат калия  $K_2Cr_2O_7$ . В отличие от нашего случая, смесь  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O / K_2Cr_2O_7$  бурно реагировала при добавлении одной капли воды или от легкого растирания. Однако когда мы попробовали повторить этот опыт, то оказалось, что бихромат калия вел себя аналогично бихромату аммония – при растирании смеси ничего не происходило, а в результате добавления воды наблюдалось лишь слабое выделение газа.

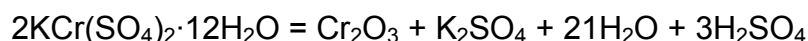
Возможно, причина таких расхождений заключается в том, что в первом случае реактивы содержали примеси, которые выступали в роли катализаторов реакции, в результате взаимодействие начиналось более активно.

\*\*\*

Маленький искусственный гейзер на столе получится, если на электрической плитке сильно нагреть металлическую пластинку, после чего на нее поместить несколько крупных темно-фиолетовых кристаллов хромокалиевых квасцов<sup>10</sup>  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  – додекагидрата сульфата хрома(III)-калия. Сначала поверхность кристаллов становится матовой, потом они, не теряя формы, плавятся, растворяясь в собственной кристаллизационной воде — ведь на 1 моль соли приходится целых 12 моль воды.

Образуется густой, почти черный расплав. По мере нагревания пластинки на поверхности расплава формируется пленка, которая периодически лопается из-за выделения паров воды. Сквозь образующиеся трещины показываются серые пузыри, похожие на грязевые пузыри в гейзерах. При более высокой температуре хромокалиевые квасцы полностью обезвоживаются и превращаются в зеленый порошок оксида хрома(III)  $Cr_2O_3$ , смешанный с бесцветным сульфатом калия.

В реакции термического разложения хромокалиевых квасцов образуется серная кислота  $H_2SO_4$ , которая улетучивается вместе с парами воды:



Обратите внимание: для опыта важно, чтобы металлическая пластинка была хорошо нагрета. В противном случае кристаллы будут медленно разлагаться почти без выделения жидкости. Если квасцы выветрились (от хранения в неплотно закрытой банке), перед опытом их можно смочить несколькими каплями воды.

<sup>10</sup> Можно взять чайную ложку мелких кристаллов.



Разложение  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  фото В.Н. Витер

\*\*\*\*\*



Извержение вулкана и северное сияние в Исландии

фото Sigurdur H. Stefnisson





## Фейерверк в стакане



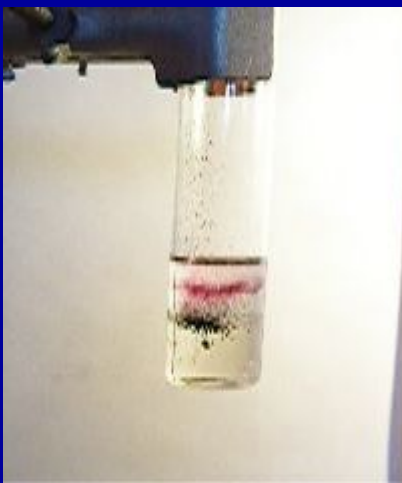
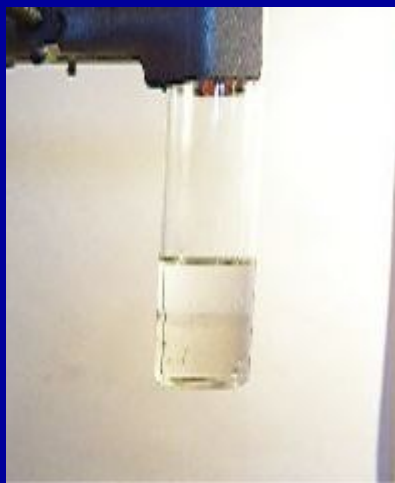
В большой цилиндр на 250 мл наливают 50 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Потом осторожно по стенкам (чтобы жидкости не смешались) добавляют равный объем этанола. Заключительную часть опыта проводят в полузатененном помещении.

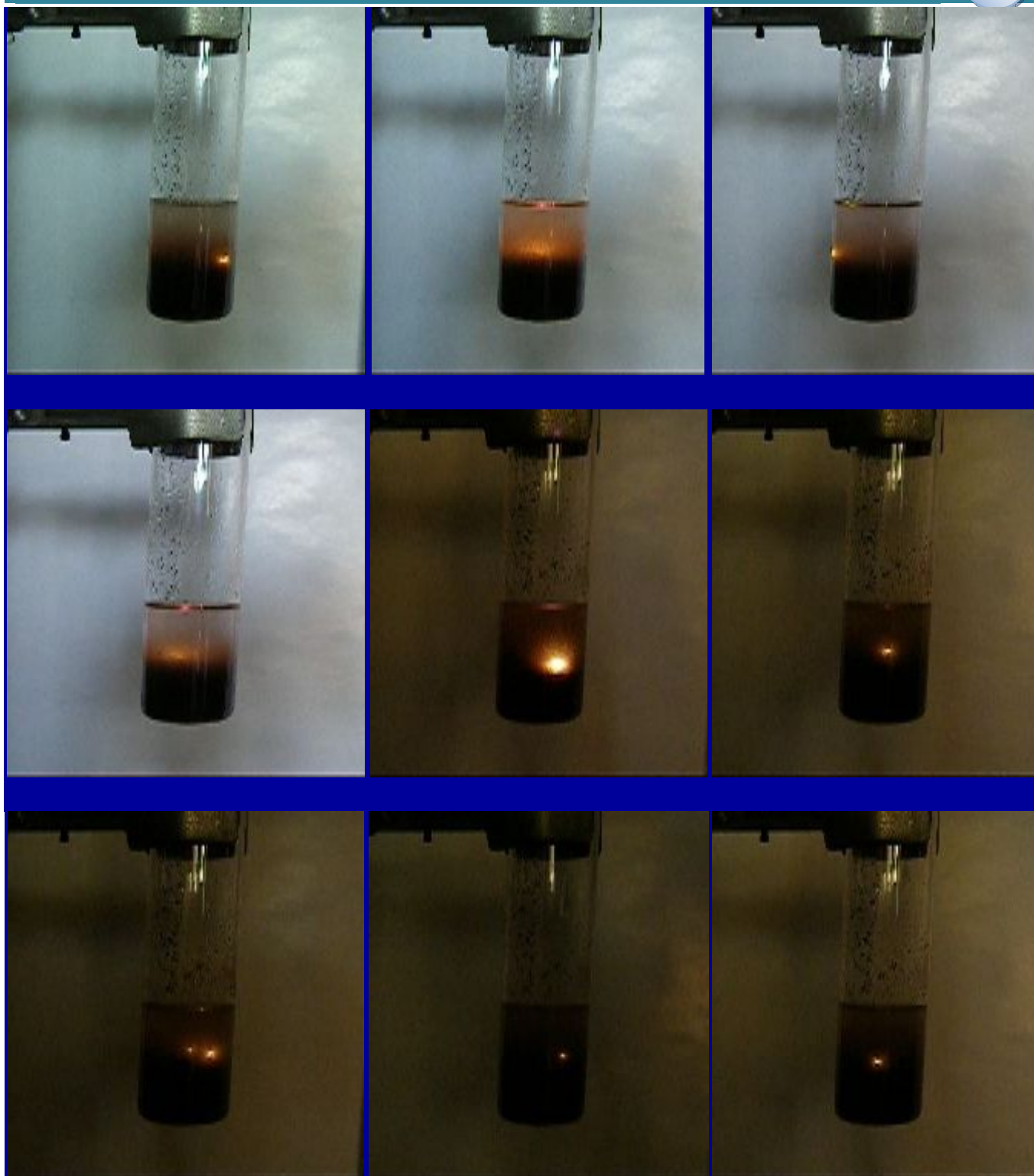
В цилиндр небольшими порциями бросают кристаллы перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . В глубине жидкости с треском вспыхнут желтые искры. Это будет происходить возле поверхности раздела между спиртом и серной кислотой. Появление огня в жидкости можно объяснить энергичным окислением спирта под действием сильных окислителей –  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  и  $\text{HMnO}_4$ , которые образуются в результате реакции  $\text{KMnO}_4$  и концентрированной серной кислоты.

Возможно, что в роли непосредственного окислителя выступает озон, который частично образуется при разложении неустойчивых  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  и  $\text{HMnO}_4$ :



Выделение пузырьков озонированного кислорода четко заметно, когда кристаллы перманганата опускаются на дно в слое серной кислоты.



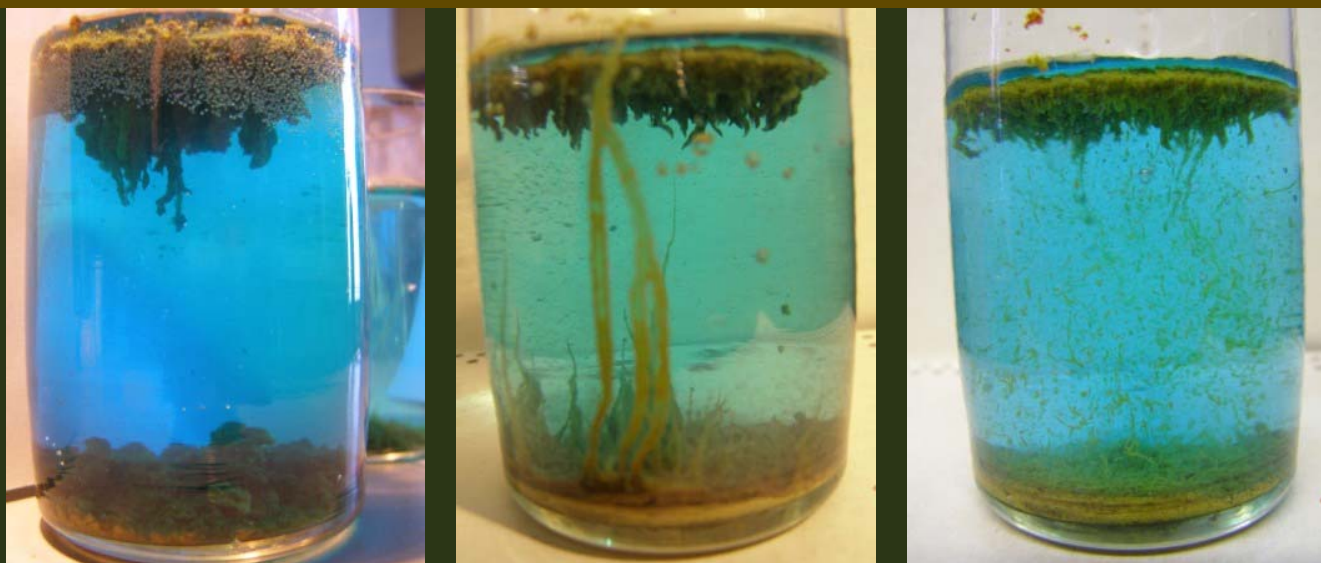


## **Фейерверк в жидкости**

фото В.Н. Витер



Фотографии опытов  
Химические водоросли



Кристаллы  $K_3[Fe(CN)_6]$  в растворе  $CuSO_4$  фото В.Н. Витер



Кристаллы  $FeCl_3$  в растворе  $K_4[Fe(CN)_6]$  фото В.Н. Витер



Кристаллы солей различных металлов в растворе силиката калия автор неизвестен

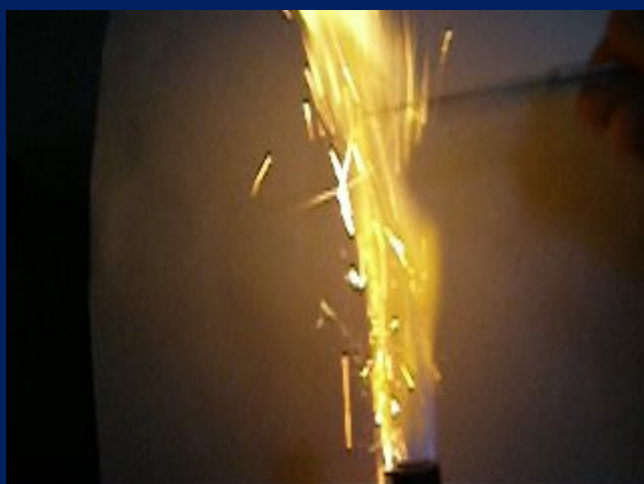




## Огонь и порошки металлов



## Железо



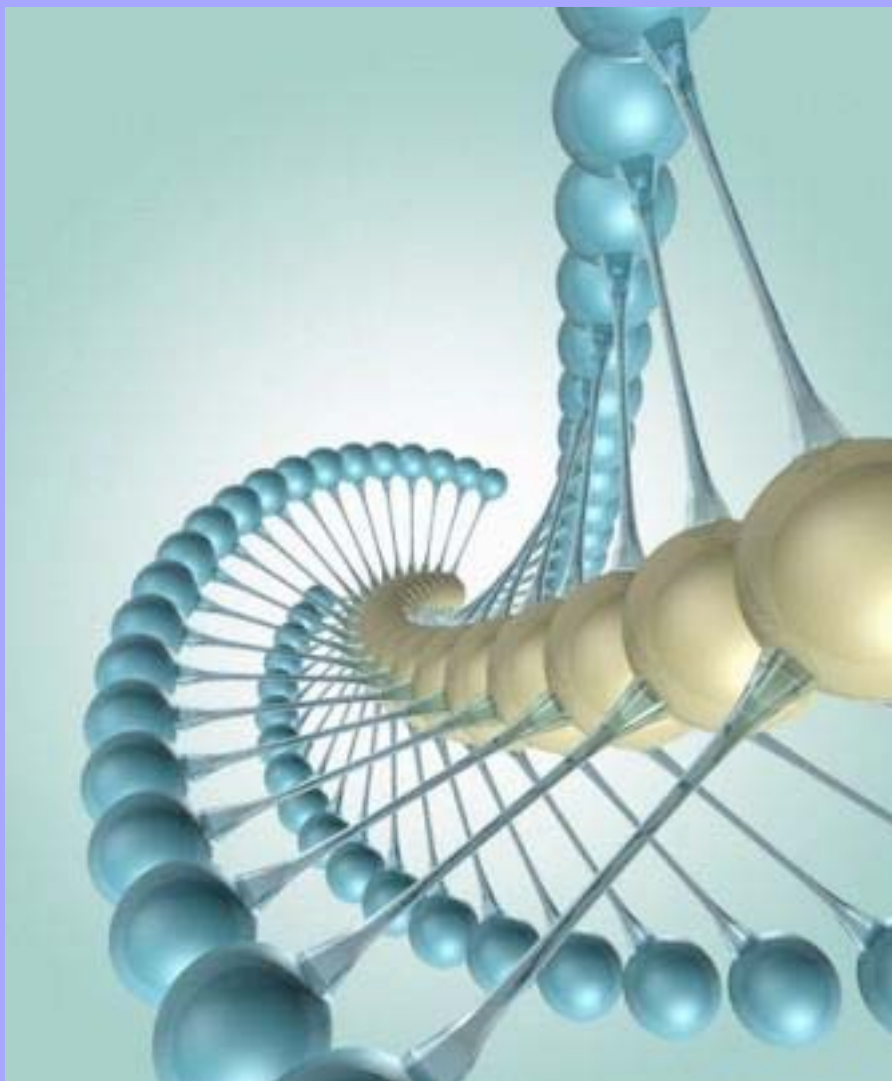
## Медно-никелевый сплав

фото В.Н. Витер





# Наука и Образование





## Список «научных» публикаций компьютера – несостоявшееся пополнение

В.Н. Витер

Начнем с истории – истории, которая произошла совсем недавно. В сентябре 2008 года редакция газеты «Троицкий вариант» проделала любопытный эксперимент. В «Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов» была направлена «научная» статья **«Корчеватель: алгоритм типичной унификации точек доступа и избыточности»<sup>1</sup>**, полностью



humeseeds.com

сгенерированная компьютером. «Авторами» статьи были две компьютерные программы. Первая из них создала английский вариант текста, а вторая перевела его на русский язык. Подробности описаны в ТрВ № 13. Эксперимент оказался более успешным, чем можно было ожидать. Помимо того, что само слово «Корчеватель» стало в научной среде нарицательным, скандал привел к вполне ощутимым административным мерам: журнал исключили из ВАКовского списка.

Совсем недавно эта же газета сообщила, что еще один журнал из «списка ВАК», а именно - **«Вестник Томского государственного университета (философия, социология, политология)»**, опубликовал статью В.Б.Родос «Дарвинизм», написанную компьютером.

<http://www.vechnayamolodost.ru/pages/zdorovyjskepsis/satanaidarvinizm18.html>

Одни только короткие выдержки из этой «научной публикации» впечатляют:

«1. Сатана. Надо было начать разговор о Дарвине прямо с Сатаны. Прямее

<sup>1</sup> [http://www.scientific.ru/trv/2008/013/korchevatel\\_as\\_in\\_inpaid.html](http://www.scientific.ru/trv/2008/013/korchevatel_as_in_inpaid.html)



дорога» (с.89);

«Скажу по секрету: зубы, их первое появление и превращение в челюсть лично для меня – самый непроходимый момент, опровержение дарвинизма. И сами дёсна. Они же из другого вещества, нежели мясо, которым набито наше тело. Это вещество твердое, почти как кость, а когда зуб вырвут, оно рыхлое и кровь течет. Как это все на эволюционном пути в рот существам залетело и там закрепилось? Эволюционно. Не было, не было, а потом постепенно стало. Ерунда, чепуха. Детский лепет» (с. 104);

«Полз-полз какой-то червячок беспозвоночный, и в миллиардном поколении у него мутация: внутри хрящ окостенел, будущий, сразу скажу, позвоночник. Я уже не о том невозможном, как он своему сыночку, доченьке этот костыль внутри себя по наследству передаст – абсолютно невозможно. Я о нём самом – уроде. Ведь с этим протезом внутри себя он уже и ползать не сможет и боюсь, что спариваться тоже» (с.105);

«Какие-то "учёные" (огурцы мочёные)...Что про этих футурологов мочёных сказать? Дарвинисты!» (с. 107);

«И боюсь даже произнести слово «мозг». Два килограмма весом несимпатичного вещества. Похож на кучу дерьма. Но не пахнет, думает!» (с. 108);

«И чего я такой бешеный? Что это я так разволновался из-за дарвинизма? Тоже мне цацу нашёл. Ну, не цаца, а бяка, что ж печалиться о том?» (с. 111);

«3. Дарвинизм и библия. Эту главу я написал, и было в ней около двух страниц, и стер» (с.95).

Ну и так далее.

Настораживали только две вещи:

- в публикации газеты ТрВ утверждалось, что подобные материалы были разосланы в 50 ВАК'овских журналов, и только один из них «клюнул».

- также было сказано, что «Рособрнадзор совместно с Комиссией РАН по борьбе с лженаукой создали специальную рабочую группу, которой было поручено провести



*аналогичные проверки (путем рассылки «для публикации» сгенерированных компьютером квазинаучных текстов) всех научных журналов списка ВАК, являющихся академическими или университетскими изданиями».*

С каких это пор чиновники стали интересоваться качеством наших научных изданий? Не на словах, а на деле? Лить крокодильи слезы – это на них похоже, зато чтобы они сделали хоть какой-то реальный шаг – фантастика.

Еще труднее было поверить, что из 50 журналов опубликовал новую «Ерунду» только один. Ведь журналов, которые работают по принципу «платите, а мы все опубликуем» более чем достаточно.

Создалось впечатление, что авторы очередного «розыгрыша» чего-то не договаривают...

Приведенные выдержки из статьи «Дарвинизм» отбили у большинства читателей желание ознакомиться с ней в полном варианте. Но не у всех. Оказалось, что хоть текст и представляет собой бред высшей категории, в нем есть логические связи, которые проходят через всю статью. Этого невозможно ожидать от текста, написанного компьютерными программами, по крайней мере - современными.

Кроме того, на сайте «подзалетевшего» журнала по http адресу, где был pdf-файл с текстом статьи, появилось гневное заявление редакции:

<http://sun.tsu.ru/mminfo/000063105/phil/02/image/02-089.pdf>

Оказывается, что «Вестник Томского государственного университета (философия, социология, политология)» никогда не был ВАК'овским, а статья написана не компьютерной программой, а живым человеком – Валерием Борисовичем Родосом.

Не понятно только осознает ли редакция «Вестника...», что их заявление ничего не меняет. Вернее, понятно – не осознает. От того, что «научный» журнал опубликовал откровенный бред, написанный не компьютером, а человеком его репутация не выиграет. Зато теперь исчезла последняя соломинка - раньше можно было бы говорить: ну посмотрели (вернее, совсем не смотрели) – с кем не бывает. Теперь, когда редакция кинулась защищать эту статью (и «честное» имя ее автора), соломинка исчезла – ну что же – приятного плавания в болоте. В качестве моральной поддержки





для «Вестника Томского государственного университета (философия, социология, политология)» отметим, что большинство наших «научных» журналов плавают там же.

Обращает на себя внимание другое. Действия ученых-энтузиастов, их инициатива и мужество не могут не вызывать восхищения. Но, к сожалению, мы имеем дело с ситуацией, когда «не краник надо менять, а всю систему».

Подобный тест способен отсеять только «самые выдающиеся» из бесполезных журналов. Редакции других изданий просто станут осторожнее. Журналы, как и раньше, продолжат публиковать низконаучные и псевдонаучные статьи. Просто теперь они будут немного лучше замаскированы.

Выход один – ввести объективные и независимые критерии оценки качества журналов. Во всем мире для этой цели используется индекс цитируемости (Impact Factor). Он подсчитывается на основе количества ссылок на статьи в данном издании. Для участия в рейтинге журнал должен удовлетворять ряду простых требований. В частности, статьи, представленные для публикации, должны в обязательном порядке проходить рецензию. Далеко не все отечественные журналы являются рецензируемыми. Яркий пример нарушения этого требования – *Доклады РАН* и *Доповіді НАН України*. Благодаря полному отсутствию рецензирования (нужна только виза академика) в упомянутые издания публикуют немало явных лженаучных статей. Подобные журналы нельзя назвать научными.

Вместо каких-либо «списков ВАК» диссертантам следует засчитывать публикации *в любых журналах*, Impact Factor которых (по итогам прошлого года) превышает определенную величину, хотя бы - 0.200. Эта система является саморегулирующейся. Если редакция какого-либо издания не будет бороться с потоком низконаучных и лженаучных статей, индекс цитируемости данного журнала резко упадет – и проблема решится автоматически.

Не трудно понять, что такой подход очень не выгоден Высшей Аттестационной Комиссии – ведь он фактически лишает ВАК значительной части власти. Куда выгоднее оставить все по старому, постоянно плакаться о падении уровня наших журналов, а заодно и сохранить административную власть. Ведь сейчас журналы вносятся в «список ВАК» одним росчерком пера, и таким же росчерком из него исключаются.

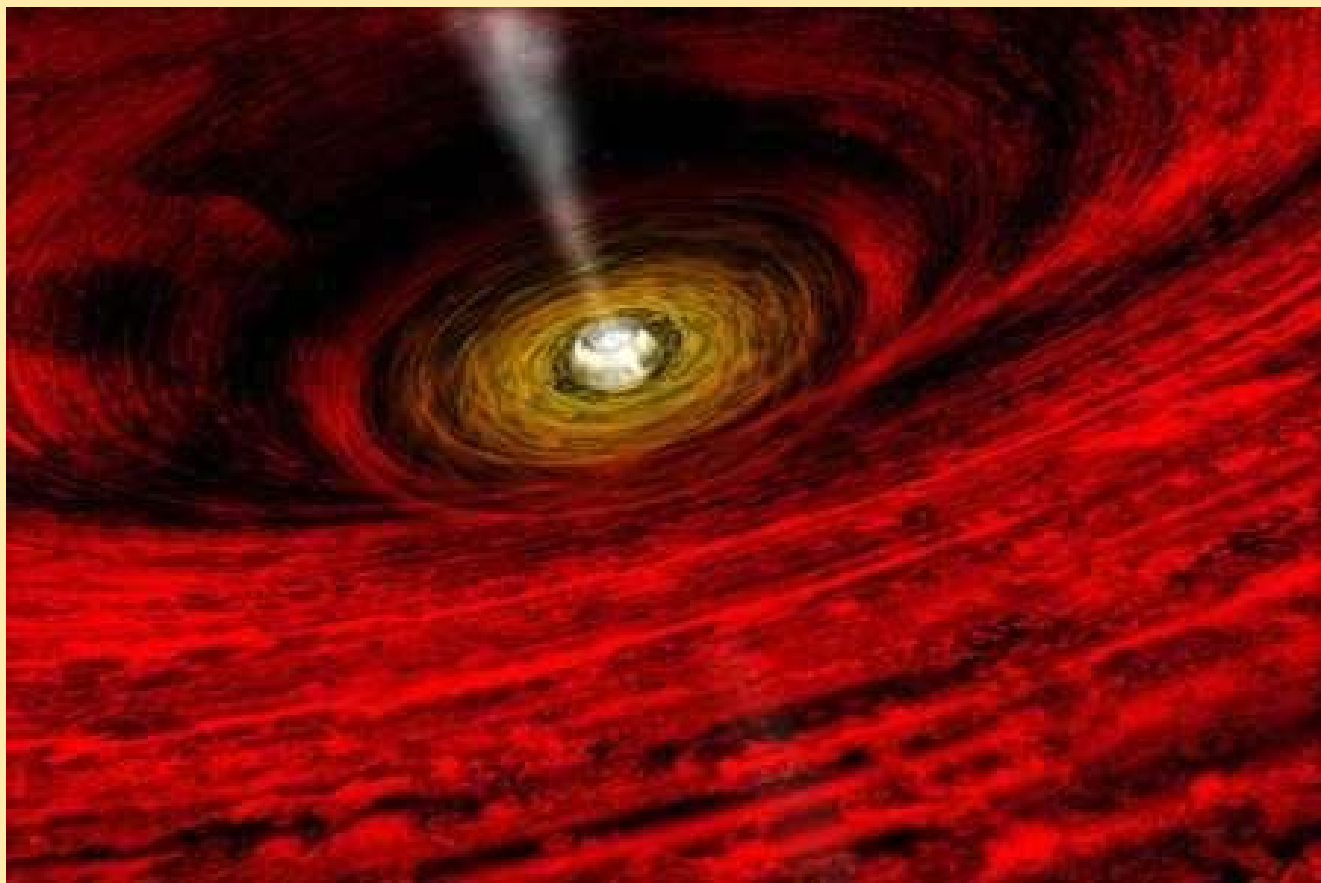


photoportal.com.ua

**Еще много пеньков осталось...**



# Научный Юмор





## Камень жизни

Ярослав Гашек



**В** лето от рождества Христова 1460-е игумен Штальгаузенского монастыря в Баварии возносил тайные молитвы всевышнему и всемогущему подателю разума о ниспослании духа святого, который помог бы ему, игумену Леонардусу, отыскать философский камень и эликсир жизни.

Перед ним пылал огонь, нагревавший пузатую реторту, где, шипя, варилось какое-то снадобье, а рядом стояли тигли, которым предстояло принять в свои недра окончательно растопившееся вещество, чтобы можно было выпарить твердый осадок.

Игумен Леонардус умиленно взывал к милосердному господу, моля его взглянуть на своего смиренного служителя, который, не покидая путей благодати, не обращаясь за советом к дьяволу и не призывая на помощь нечистую силу, ищет философский камень и жизненный эликсир.

А из соседней трапезной доносился исступленный вопль монахов, оглашавших строгие готические своды хоровым чтением: «Pater noster, qui est in coelis»<sup>1</sup>.

Дружно скандируя каждый слог, они старались перекричать друг друга, голодные и сердитые, так как игумен ради их же спасения сильно ограничил их всех, кроме самого себя, в пище и питье.

Открыв дубовые двери в трапезную, отец Леонардус с просветленным лицом произнес:

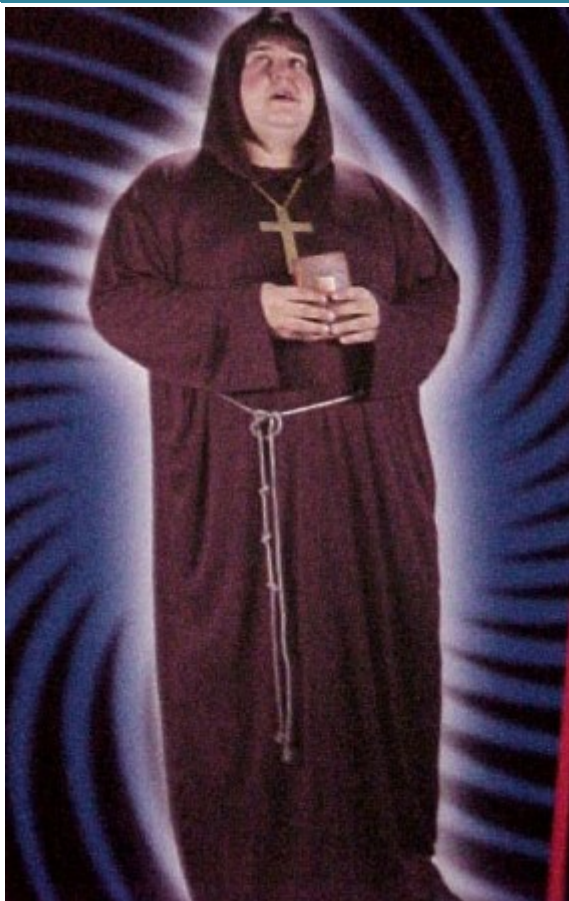
— Молитесь до захода солнца!

Потом вернулся в свою алхимическую лабораторию, преклонил колени на скамеечке перед распятием и, словно в экстазе, стал молиться:

— Господи боже, спаситель мой, ниспошли луч света на раба твоего, просвети его мысли, чтобы найти ему жизненный эликсир, во спасение христианам, и философский камень. И укажи мне, господи, не грех ли будет опустить ныне в эликсир сей пепел от сожженного еретика, который держал у себя черного кота, ходившего на двух ногах и сожженного нами вместе с его одержимым бесовской силой хозяином в честь и славу твою в день храмового праздника у ворот штальгаузенских. А я поступлю по воле твоей.

<sup>1</sup> «Отче наш, иже еси на небесах...» (лат.).





thedailyprofaner.com

Бог не послал знамения. И отец Леонардус сварил пепел сожженного еретика-чародея вместе с пеплом его кота. Потом, тихо вторя завываниям монахов, читающих в соседней трапезной «Отче наш», вылил содержимое реторты в тигли, поставил их на таган и с сердечным, благодатным умилением принялся выпаривать осадок.

Снова спустился сумрак, и отец Леонардус пошел в трапезную, предоставив огню в каменном очаге кипятить клокочущую и шипящую массу.

В трапезной он проникновенным, отечески ласковым голосом сказал монахам несколько слов о божьем милосердии, а затем отпустил их отдыхать, приказав им всем, прежде чем возлечь на свои жесткие ложа,

подвергнуть грешную плоть взаимному душеспасительному бичеванию. Наконец, преклонив колени перед неугасимой лампадой, зажег факел и вышел во двор.

Он пошел осматривать монастырское хозяйство, этот милый игумен-хлопотун. Навестить поросят в хлеву: как они себя чувствуют? Вчера они выглядели очень плохо.

Отец Леонардус подозревал, что монахи, тяготясь наложенным на них постом, добрались до каши из отрубей, предназначенной свинкам, и питают ею свои грешные утробы, гневя бога и обкрадывая бедных тварей. За последнее время свинки заметно похудели. Это были уже не прежние славные круглые бочонки, такие розовые, аппетитные, что отец Леонардус пел во славу их псалмы, воздавая хвалу создателю. Этих милых божьих созданий было сорок — ровно столько, сколько монахов. Значит, если сорок монахов съедали с ненавистью пищу, приготовленную для сорока свиней, как же можно было ждать, чтобы бедняжки весело похрюкивали на дворе святой обители, оживляя отголосками живой жизни и молодости угрюмую монастырскую тишину.

Пламя факела озарило бедные создания красным светом. Узнав своего пестуна, они захрюкали так печально, что у доброго игумена сжалось сердце.

— В каком виде, о братья, предстаете вы предо мной? — скорбно воскликнул







старец, глядя на их исхудалые тела; он прослезился и вздохнул.

Потом, увидав пустые корыта, послал проклятие по адресу монахов и пошел звонить в колокол.

Когда монахи опять собрались в трапезной, он обратился к ним с такою речью:

— Вы бичуете бренные тела свои, а сами обкрадываете свиней и нарушаете посты? Бог накажет вас. На колени, негодяи!

Как бы вознесенный над толпой, с лицом, озаренным лучами неугасимой лампы, он воскликнул:

— Покайтесь, жалкие свиньи!

И под пение монахов, затянувших «Misericordia!» («Помилуй нас!»), спустился в погреб, где, скрипнув зубами, испил чару вина.

Вернувшись в трапезную, он объявил монахам, что пошлет их пешком в Рим, к папе Иннокентию III — просить прощения у главы христианского мира.

Потом велел идти спать.

А сам пошел в темную каморку, где производил свои опыты, и, сунув факел в очаг, стал рассматривать оставшееся после выпаривания вещество. Оно было тяжелое, с металлическим блеском.

Отец Леонардус побледнел. Нет, это не философский камень: в старинной книге, принадлежавшей сожженному чародею, сказано, что философский камень должен быть прозрачен и невесом. А ведь землю для своих опытов он взял с того холма возле Штальгаузена, где прежде была каменоломня и в великую пятницу, говорят, появляется светлое сияние.

Он упал на колени и заплакал. Устремив взор на распятие, и ударив себя в грудь, промолвил смиренно:

— Вижу, боже, спаситель мой, что я не достоин твоих милостей!

Потом взял оказавшийся в тиглях зернистый порошок, вынес его во двор и там высыпал.

После этого монахи еще несколько дней постились и худели, так как заботливый игумен, хлопоча о душевном их спасении, следил, чтобы они не трогали каши, предназначенной свиньям.

А свиньи удивительно раздобрели. Трудно даже себе представить, чтобы можно было так быстро разжесться после такой длительной голодовки. И чем больше худели монахи, тем быстрее поправлялись свиньи. Это просто бросалось в глаза.

И вот однажды отец Леонардус увидал, что свиньи чего-то ищут во дворе, что-то



жуют. Подошел поближе: оказывается, они подлизывают получившийся вместо философского камня и выброшенный им во двор порошок.

Он вошел в часовню и пал на колени. Ему сразу стало ясно, что господь смилостивился над ним и он открыл камень жизни — не жизненный эликсир и не философский камень, а питательное средство, животворящий, бодрящий экстракт.

В тот же день он пошел с несколькими монахами на служивший лобным местом холм возле Штальгаузена за землей, необходимой для добычи камня жизни.

Когда этого камня был приготовлен порядочный запас, игумену Леопардусу стало жаль своих бедных, исхудалых монахов. Ему захотелось, чтобы они тоже потолстели, как свиньи: он велел добавить в предназначенную для них черную кашу истолченного в порошок камня жизни и, лакомясь поросенком, с радостью наблюдал, как охотно они ее поедают.

К утру все сорок монахов скончались в страшных мучениях, и отец Леонардус остался один.

Камень жизни был не что иное, как сурьма. Ее открыл в 1460 году игумен Штальгаузенского монастыря в Баварии Леонардус, назвав ее в шутку по-латыни «антимонием» (то есть средством «против монахов»).

Сам отец Леонардус и в дальнейшем всю жизнь разводил свиней, которым сурьма не только не вредит, но от которой они толстеют,— так что по желанию германского императора ему был пожалован графский титул.



**Сурьма**

[catalogmineralov.ru](http://catalogmineralov.ru) [periodictable.ru](http://periodictable.ru) и [splavtorg.ru](http://splavtorg.ru)





## Здание и барометр



Сэр Эрнест Резерфорд, президент Королевского Общества и лауреат Нобелевской премии по физике, рассказывал следующую историю, служащую великолепным примером того, что не всегда просто дать единственно правильный ответ на вопрос.

Некоторое время назад коллега обратился ко мне за помощью. Он собирался поставить самую низкую оценку по физике одному из своих студентов, в то время как этот студент утверждал, что заслуживает высшего балла. Оба, преподаватель и студент, согласились положиться на суждение третьего лица, незаинтересованного арбитра; выбор пал на меня. Экзаменационный вопрос гласил:

**"Объясните, каким образом можно измерить высоту здания с помощью барометра".**

Ответ студента был таким: "Нужно подняться с барометром на крышу здания, спустить барометр вниз на длинной веревке, а затем втянуть его обратно и измерить длину веревки, которая и покажет точную высоту здания".

Случай был и впрямь сложный, так как ответ был абсолютно полным и верным! С другой стороны, экзамен был по физике, а ответ имел мало общего с применением знаний в этой области.

Я предложил студенту попытаться ответить еще раз. Дав ему шесть минут на подготовку, я предупредил его, что ответ должен демонстрировать знание физических законов. По истечении пяти минут он так и не написал ничего в экзаменационном листе. Я спросил его, сдается ли он, но он заявил, что у него есть несколько решений проблемы, и он просто выбирает лучшее.

Заинтересовавшись, я попросил





молодого человека приступить к ответу, не дожидаясь истечения отведенного срока. Новый ответ на вопрос гласил: "Поднимитесь с барометром на крышу и бросьте его вниз, замеряя время падения. Затем, используя формулу  $L = (a \cdot t^2)/2$ , вычислите высоту здания".

Тут я спросил моего коллегу, преподавателя, доволен ли он этим ответом. Тот, наконец, сдался, признав ответ удовлетворительным. Однако студент упоминал, что знает несколько ответов, и я попросил его открыть их нам.

"Есть несколько способов измерить высоту здания с помощью барометра", начал студент. "Например, можно выйти на улицу в солнечный день и измерить высоту барометра и его тени, а также измерить длину тени здания. Затем, решив несложную пропорцию, определить высоту самого здания."

"Неплохо", сказал я. "Есть и другие способы?"

"Да. Есть очень простой способ, который, уверен, вам понравится. Вы берете барометр в руки и поднимаетесь по лестнице, прикладывая барометр к стене и делая отметки. Сосчитав количество этих отметок, и умножив его на размер барометра, вы получите высоту здания. Вполне очевидный метод."

"Если вы хотите более сложный способ", продолжал он, "то привяжите к барометру шнурок и, раскачивая его, как маятник, определите величину гравитации у основания здания и на его крыше. Из разницы между этими величинами, в принципе, можно вычислить высоту здания. В этом же случае, привязав к барометру шнурок, вы можете подняться с вашим маятником на крышу и, раскачивая его, вычислить высоту здания по периоду прецессии."

"Наконец", заключил он, "среди множества прочих способов решения данной проблемы лучшим, пожалуй, является такой: возьмите барометр с собой, найдите управляющего и скажите ему: "Господин управляющий, у меня есть замечательный барометр. Он ваш, если вы скажете мне высоту этого здания".

Тут я спросил студента - неужели он действительно не знал общепринятого решения этой задачи. Он признался, что знал, но сказал при этом, что сыт по горло школой и колледжем, где учителя навязывают ученикам свой способ мышления.

Студент этот был Нильс Бор (1885-1962), датский физик, лауреат Нобелевской премии 1922 г.

(elite-games.ru)



## Законы Мерфи

Андрей Повный



Закон Мерфи (англ. Murphy's law) — универсальный философский принцип, состоящий в том, что если высока вероятность того, что какая-нибудь неприятность может случиться, то она обязательно произойдёт.



Так называемый закон Мерфи был впервые сформулирован и использован на авиабазе Эдвардс в 1949 году. Этот закон назван так в честь его создателя - капитана Эдварда Мерфи, бывшего в то время инженером на проекте MX981 ВВС США. Целью проекта было определение максимальной перегрузки, которую способен выдержать человеческий организм.

Эдвард Мерфи, автор знаменитого Закона Мерфи, готовит к эксперименту опытную модель кресла-катапульты. В один прекрасный день капитан обнаружил критическую ошибку, допущенную одним из техников при монтаже экспериментального оборудования, и сказал в его адрес фразу, ставшую прототипом закона Мерфи - "Если что-то можно сделать неправильно, этот человек так и сделает!".

Руководитель проекта, составлявший список различных правил и законов, добавил это высказывание в свой список и озаглавил его "Закон Мерфи".

Сразу после этого начали появляться все новые и новые "законы Мерфи", не имеющие уже никакого отношения ни к самому капитану Мерфи, ни к проектам ВВС, ни даже к технике вообще.



**Из законов Мерфи:**

\*\*\*

Отрезанный кусок провода всегда короче, чем нужно

\*\*\*

Небрежно спланированный проект требует в три раза больше времени, чем ожидалось, а тщательно спланированный - только в два.

\*\*\*

Если всё идет хорошо, вас вскоре ждут серьезные осложнения.

\*\*\*

Если дела идут хуже некуда, вскоре выяснится, что это не так.



\*\*\*

Если кажется, что всё в порядке, вы просто что-то просмотрели.

\*\*\*

Если всё не работает, придётся прочитать документацию.

\*\*\*

Если вам непонятно какое-то слово в технической документации, игнорируйте его, смысл от этого не пострадает.





\*\*\*

Не важно, много ли вы работаете, вы всё равно работаете недостаточно.

\*\*\*

То, чего вы не делаете, всегда важнее того, что вы делаете.

\*\*\*

Не существует ничего невозможного для человека, который не собирается ничего делать сам.

\*\*\*

Хорошо смеется тот, кто смеется по собственному желанию



\*\*\*

Следствие Вейнберга

Квалифицированный специалист — это человек, который удачно избегает маленьких ошибок, неуклонно двигаясь к какому-нибудь глобальному заблуждению.

\*\*\*

Закон восстановления Дрейзена

Время улучшения ситуации обратно пропорционально времени ее ухудшения.

Примеры:



1. На склеивание вазы уходит больше времени, чем на то, чтобы ее разбить.
2. Чтобы похудеть, надо больше времени, чем поправиться на столько же.

\*\*\*

Первый закон Скотта

Неважно, что что-то идет неправильно. Возможно, это хорошо выглядит...

\*\*\*

Первый закон Финэйгла

Если эксперимент удался, что-то здесь не так...

\*\*\*

Аксиома Кана

Если ничто другое не помогает, прочтите, наконец, инструкцию!

\*\*\*

Третий закон Финэйгла

В любом наборе исходных данных самая надежная величина, не требующая никакой проверки, является ошибочной.

\*\*\*

Закон Букера

Даже маленькая практика стоит большой теории.

\*\*\*

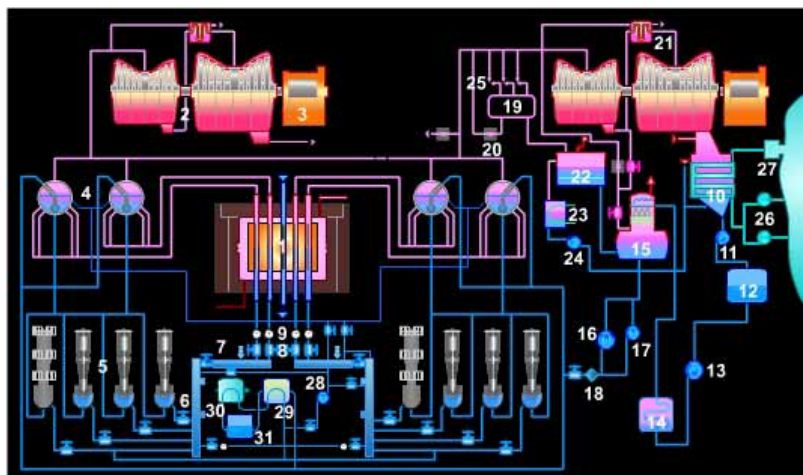
Законы Клипштейна

1. Допустимые отклонения будут накапливаться, чтобы причинить максимум трудностей при сборке.
2. Система обеспечения надежности выведет из строя другие системы.
3. Прибор, защищаемый быстродействующим плавким предохранителем, сумеет



защитить этот предохранитель, перегорев первым.

4. Ошибка выявится только после завершения окончательной проверки прибора.



\*\*\*

Закон Уатсона

Надежность оборудования обратно пропорциональна числу и положению лиц, за ним наблюдающих.

\*\*\*

Закон Лоуэри

Заело деталь — надави на нее. Если она сломалась — ничего: все равно надо было ее заменять.

\*\*\*

Закон Шмидта

Если достаточно долго портить машину — она сломается.

\*\*\*

Постулат Хорнера

Опыт растет прямо пропорционально выведенному из строя оборудованию.

\*\*\*



Правило точности Рэя

Измеряй микрометром. Отмечай мелом. Отрубай топором.

\*\*\*

Закон силы Энтони

Не тратьте силы, возьмите молоток побольше!

\*\*\*

Принцип запасных частей

Во время поиска небольших запасных частей, упавших с рабочего места, вероятность их обнаружения прямо пропорциональна размеру детали и обратно пропорциональна ее значению для завершения работ.

\*\*\*

Первый закон ремонта

Нельзя починить то, что не сломано.

\*\*\*

Первое правило умного ремонта

Ничего не выбрасывай!

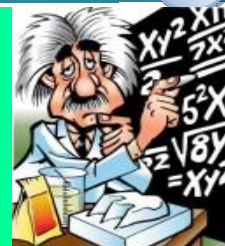


(electromost.by, фото cardriver.ru и laes.ru)





## Разное



### Физик и математик

Дано:

Чайник, водопровод, плита.

Задание:

Вскипятить в чайнике воду.

*Физик:* зажигает огонь, наливает воду в чайник и ставит его на плиту.

*Математик:* поступает аналогично физику.

\*\*\*

Поменяем условия задачи - в чайник уже налита вода.

*Физик:* зажигает огонь и ставит чайник на плиту.

*Математик:* выливает из чайника воду, и говорит, что задача сводится к предыдущей.

\*\*\*

Снова поменяем условия: на плите горит огонь, а в чайник уже набрана вода.

*Физик:* ставит чайник на плиту.

*Математик:* выливает из чайника воду, гасит огонь и констатирует, что задача сводится к предыдущей.

\*\*\*

И наконец: на плите горит огонь, в чайник набрана вода, и он уже стоит на плите.

*Физик:* ждет, пока чайник закипит.

*Математик:* снимает чайник с плиты, выливает из него воду, гасит огонь и говорит: таким образом, мы свели задачу к уже решенной.





## РАЗНОСТОРОННИЙ АНАЛИЗ ФЕНОМЕНА ТЕЛЕВИДЕНИЯ

*"...есть пятый буддийский способ смотреть телевизор, высший и самый тайный..."*

Телеящик, также широко известный в узких кругах как «дебилоскоп», объект крайне неоднозначный. Мнения о телеящике, рассматривающие его как абсолютное зло или же – напротив – как абсолютное благо, в равной степени далеки от истины и не отвечают современным требованиям научной объективности.



Поэтому нам представляется совершенно необходимой выработка принципиально нового методического подхода к изучению телеящика. Такая попытка и будет представлена в настоящей работе.

В основу нашего анализа телеящика положен геометрический подход, согласно которому объект настоящего исследования представляет собой параллелепипед. В связи с этим, в нём выделяют 6 поверхностей: переднюю, верхнюю, нижнюю, заднюю и две боковых. Каждая поверхность имеет свои строго специфические свойства и функции, исходя из которых можно определить их роль относительно пользователя как «положительную» либо «отрицательную».

Итак, предлагаем вашему вниманию нижеследующую характеристику каждой из шести поверхностей телеящика:

**Передняя поверхность.** Как можно предположить исходя из названия, именно этой поверхностью телеящик в подавляющем большинстве случаев обращён к пользователю. Имеет ряд как отрицательных, так и положительных свойств:

Отрицательные:

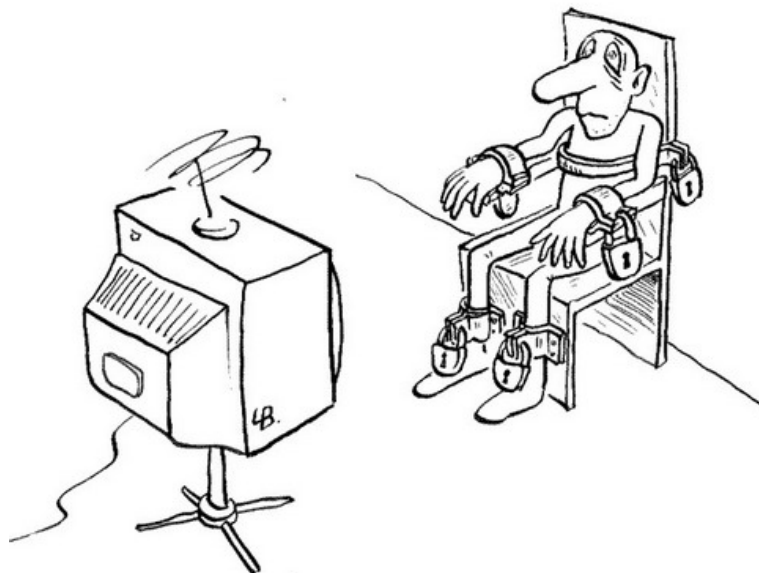
- 1) Аккумулирует пылевые частицы вследствие электростатического притяжения.
- 2) Показывает телепередачи и обеспечивает их звуковое сопровождение

3) Является источником электромагнитного излучения радиочастот, безвредность которых для человеческого организма окончательно не доказана.



Положительные:

1) После освещения флуоресцентного слоя внутренней поверхности кинескопа, он непродолжительное время красиво светится в темноте.



Задняя поверхность. Часто имеет ребристый вид из-за имеющихся там узких параллельных углублений или щелевидных отверстий, служащих для отведения излишнего тепла. Вследствие таких особенностей формы, пыль, попавшая туда, особенно тяжело подвергается извлечению. Тем не менее, удалённое и частично скрытое положение данной поверхности в помещении делает процедуру пылеудаления менее значимой для пользователя.

Практического значения для пользователя не имеет.

Боковые поверхности. Присутствуют в количестве 2-х штук, зеркально симметричных по сагиттальной плоскости. Частично выполняет функции задней поверхности. Практическое значение аналогично.

Нижняя поверхность. Непосредственно прилежит к верхней плоскости объекта, служащего подставкой для телеящика. В ранних моделях нижняя поверхность имела небольшие выступы, именуемые «ножками», которые плотно соприкасались с поверхностью подставки, при этом между остальной нижней поверхностью телеящика и верхней поверхностью подставки образовывался зазор, в который можно было поместить различные достаточно тонкие предметы: главным образом программу



телепередач и разнообразную продукцию печатных СМИ. Однако, практически во всех современных моделях телеящиков их нижняя поверхность целиком прилежит к подставке без зазора и поэтому лишилась прежнего значения для пользователя.



Верхняя поверхность. По той роли, которую играет данная поверхность для пользователя, она уступает, пожалуй, только Передней. Как и Боковые поверхности, частично выполняет функции Задней и отчасти имеет ту же структуру.

При этом, если сравнить её способности к пыленакоплению с другими поверхностями, то она значительно превосходит Заднюю, т.к. к тем же особенностям структуры добавляется её перпендикулярное расположение относительно вектора силы тяжести. Что же касается сравнения с аналогичной способностью Передней поверхности, этот вопрос приобретает двоякий характер: явление пыленакопления можно характеризовать двумя величинами: ёмкостью и скоростью пыленакопления. Таким образом, становится очевидным, что по первому показателю – ёмкости пыленакопления – Верхняя поверхность превосходит Переднюю по упоминавшейся выше причине – положению относительно вектора силы тяжести (мы рассматриваем телеящик в выключенном состоянии), а вот по второму – скорости пыленакопления Верхняя поверхность значительно уступает Передней вследствие отсутствия электростатического притяжения.

Но всё-таки важнейшим положительным качеством рассматриваемой поверхности является возможность размещать на ней большое количество разнообразных предметов. Масса размещаемых объектов ограничена только прочностью структур, образующих Верхнюю поверхность. Объём – произведением площади данной поверхности на расстояние от неё до потолка, с учётом значений трения покоя между объектами и поверхностью, и между разными объектами, расположенными один на другом.





**Резюме.** Таким образом, применяя геометрический подход, мы установили относительную полезность каждой из шести поверхностей, которые можно расположить в порядке убывания отрицательных и возрастания положительных свойств:

1. Передняя
2. Задняя
3. Боковые (2)
4. Нижняя
5. Верхняя

Использование приведённого анализа позволяет, дифференцированно подходя к телеящику, добиться наиболее эффективного использования его положительных свойств, сведя к минимуму последствия от действия отрицательных.

Для этого можно применять ранее неоднократно описанный в литературе метод ручного прекращения электропитания телеящика.



(elite-games.ru, рис. chyglazov.blogspot.com)



**ТАРАКАНЫ: ГИГИЕНИЧЕСКОЕ НОРМИРОВАНИЕ**

**Таракан** – биологический фактор, опосредованно действующий на организм человека через продукты питания. С одной стороны, под действием тараканов происходит уменьшение массы продуктов питания, с другой – привнесение в них нехарактерных веществ и микроорганизмов. Если первый аспект имеет больший интерес с точки зрения экономики, то второй является более актуальным для гигиенической науки.

При проведении сравнения тараканов с другими биологическими факторами, в частности, мышами и крысами, становится очевидным, что его удельная активность гораздо меньше, однако распространенность до недавнего времени была нередко на несколько порядков выше.



world.lib.ru

Министерство Здравоохранения РФ в 1993 г. установило предельно допустимую концентрацию для этого фактора, равную 3 КОЕ/м<sup>3</sup> (колониеобразующих единиц на кубический метр) жилого помещения. В последнее время, благодаря применению современных средств активного химического и химико-биологического воздействия, а также увеличению цен на продукты питания удалось достичь снижения этого показателя до 1 КОЕ/м<sup>3</sup> на большинстве территорий РФ.

(elite-games.ru)



floranimal.ru



**Хорошо там, где...**

Россия. Зима. Мальчик играет в снежки, кидает их в стену. Промахивается и попадает в окно. Окно со звоном разбивается, из дверей выбегает дворник и бежит за мальчиком. В конце концов дворник запыхался, остановился и думает: “Холодно, грязно, мне бы сейчас к моему любимому писателю Эрнесту Хемингуэю, на Кубу, в вечное лето, в тепло, половить бы рыбу.

Куба. Эрнест Хемингуэй сидит в лотке, обливается потом на пекущем солнце. Думает: “Господи! Жара, ничего не ловится. Мне бы сейчас к моему любимому писателю, Андре Моруа, в Париж, в весну, любовь.

Париж. Андре Моруа сидит в борделе, одной рукой обнимает красавицу, другой держит бокал шампанского и думает: “Господи! Пьянство, разврат; мне бы сейчас к моему кумиру, Андрею Платонову, в Россию, в зиму, в духовность.

Россия. Зима. Бежит мальчик, за ним опять гонится дворник, Андрей Платонов... и кричит: «Догоню – убью!».



[prisvechah.narod.ru](http://prisvechah.narod.ru)



**Короткие истории**

Вступительная лекция в техническом ВУЗе.

Профессор говорит:

- Для начала я вам объясню кто такой инженер. Итак, представьте себе завод, куда каждый день привозят машину спирта для технических нужд. Стоит огромный бак, куда заливают спирт. Около бака сидит учетчица, которая выдает спирт строго по накладной (у бака есть краник). Вечером остатки спирта сливаются через тот же краник. Ставлю вопрос, как украсть спирт с завода?

Обалдевшие студенты начинают выдвигать версии...

- А теперь ответ, - говорит наш профессор - инженеры поставили в бак ведро. В результате ведро наполнялось, когда утром заливали бак, а после того как спирт сливался, ведро вытаскивалось и распивалось. А теперь давайте будем учиться быть инженерами...

\*\*\*

У научного сотрудника родились близнецы. Одного он крестил, а другого оставил в качестве контроля.

\*\*\*

Темы докторских диссертаций (расшифровка):

1. "Неприменение несмычковых инструментов лицами духовного звания "

(Для чего попу гармонь)

2. "Проблемы транспортировки жидкостей в сосудах с переменной структурой плотности "

(Как носить воду в решете)

3. "Влияние рассеянного немонахроматического излучения в диапазоне длин волн... низкой интенсивности на углеродистые стали марок... "

(Воздействие лунного света на рельсы)





4. "Проблемы повышения мелкодисперсионности оксида диводорода механическим путем "

(Толочь воду в ступе)

5. "Исследование турбулентных потоков жидкости в керамических сосудах... "

(Унитаз с улучшенной смываемостью)

\*\*\*

Кому-то может показаться, что я ничего не делаю, но на клеточном уровне я очень занят!

\*\*\*

Советские биологи сделали неожиданное открытие. Как оказалось, магнитное поле оказывает сильное влияние на жизнедеятельность лягушки. При напряжении поля более чем 4 тесла, лягушки переставали квакать. Увеличение напряжённости поля достигалось путём уменьшения зазора между полюсами магнита.

\*\*\*

Сын подходит к отцу.

- Папа, что такое рестигнация дистурбных гертронов?

- Где ты это прочитал?

- Я это написал.

\*\*\*

На закон о том, что если смешать килограмм повидла и килограмм... хм... дерьма, получится два килограмма дерьма:

Математик:

Закон не верен! Логично предположить: если к этим 2 кг дерьма добавить еще 1 кг повидла, получится 3 кг дерьма. И так до бесконечности! Постепенное добавление повидла только увеличивает количество дерьма.



Но если пойдем с другой стороны и добавим к 1.000.000 кг повидла 1 кг дерьма... Ясно, что получится 1.000.001 кг повидла.

Это уже входит в противоречие с первым тезисом и доказывает ошибочность закона.

Идем дальше. Логично предположить, что добавление к 999.999 кг повидла 1 кг дерьма приводит к получению 1.000.000 кг повидла. К 999.998 повидла 1 кг дерьма – 999.999 кг повидла. И так далее.

Значит, мы имеем функцию двух переменных (повидла и дерьма), которая имеет два максимума. Между ними обязательно должен быть минимум!!! Минимум - это точка, где добавление 1 кг повидла делает бооольшую кучу дерьма повидлом.

Отсюда следует, что дерьмо является существенно более сильным реагентом!

Химик:

рассуждение математика было принято во внимание.

Опытным путем было доказано, что оно верно. Дерьмо превратилось в повидло при добавлении 234 кг повидла, а привкус дерьма окончательно исчез только при добавлении 1456 килограмма повидла.

\*\*\*

Один кибернетик создал машину для предсказания будущего. И задал ей вопрос:

- Что я буду делать через час?

Машина работала трое суток наконец выдала:

- Будешь сидеть и ждать моего ответа.

\*\*\*

Создали ученые суперкомпьютер (этот компьютер по идее должен был на любые вопросы ответить), ну и задают значит ему вопрос:

- Есть ли Бог?

Компьютер подумал немного, пожужжал и отвечает:



- Недостаточно информации, подсоедините меня ко всем другим мощнейшим компьютерам планеты.

Ученые повздыхали, а делать нечего, подсоединили. Опять спрашивают:

- Есть ли Бог?

Компьютер опять подумал пожужжал и отвечает:

- Недостаточно информации. Подсоедините меня ко всем компьютерам планеты вообще.

Ученым трудно было это сделать, но они все-таки подсоединили суперкомпьютер ко всем компьютерам планеты вообще. Опять задают тот же вопрос. Компьютер пожужжал и говорит:

- Недостаточно информации. Подсоедините меня ко всем электронным сетям, ко всем приборам на процессорах, и т.п.

Ну ученые разбились в лепешку, но и это сделали. Опять задают:

- Есть ли Бог?

Компьютер:

- Теперь есть.

\*\*\*

Русские ученые создали шахматный суперкомпьютер под кодовым названием "Иван-дурак ". Не такой мощный, как его западные аналоги, он обладает свойством - ему всегда везёт.

\*\*\*

ВПК сворачивает свои программы по созданию оружия с элементами искусственного интеллекта - опытный образец "умной" бомбы так и не удалось ВЫПИХНУТЬ из самолета.

\*\*\*

Большую экономию металла надеются получить сотрудники НИИШпала, которые



разработали новую конструкцию железнодорожного рельса. Новый рельс отличается от старого тем, что он на 15 сантиметров короче.

\*\*\*

В Новосибирске успешно пущен в ход конвейер по производству труб различного диаметра. Первая труба различного диаметра сошла с конвейера в прошлый четверг.

\*\*\*

Выгнали одного студента с физфака. Чтобы не идти в армию, он быстренько поступил в духовную семинарию. Идет лекция по закону Божьему, а парень по студенческой привычке спит на задней парте. Лектор увидел такое дело, подошел к нему и спрашивает:

- Скажи мне, сын мой, что есть Божья Сила

Студент вскакивает, и ничего не соображая, отвечает:

- Божья Сила есть произведение Божьей Массы на Божье Ускорение

- Не правильно, сын мой. Божья Сила есть производная Божьего Импульса по Божьему Времени.

\*\*\*

Научный факт:

Если бутерброд намазать с двух сторон, он начнет кататься по полу, переворачиваясь со стороны на сторону.

\*\*\*

Математик идет по улице, думает о своем. Вдруг видит указатель: "Ка-мерный театр ". Интересно стало, решил посмотреть. Через некоторое время выходит:

- "Ка " равно трем.

\*\*\*

В гостинице пожар. На первом этаже проснулся Химик, выскочил в коридор,





сорвал со стены огнетушитель и потушил пламя.

На втором этаже проснулся Физик-Теоретик, выглянул в коридор, вернулся в номер, подсчитал скорость распространения пламени в данных условиях, вернулся и потушил огонь оптимальным количеством пены за наименьшее количество времени.

На третьем этаже проснулся Математик, выглянул в коридор, увидел пламя, потом увидел на стене огнетушитель, заявил: "Решение существует!" и спокойно пошёл спать.

\*\*\*

Преподаватель по теории вероятностей на первой вступительно-обзорной лекции любил под ее конец приводить такой пример жизненно-бытовой вероятности. Он говорил, обращаясь к аудитории:

- Ну вот какова, по-вашему, вероятность того, что за дверью стоит белая лошадь?

Аудитория изощрялась в выдумывании очень маленьких дробей. Но преподаватель говорил:

- Никакой!

И демонстративно открывал дверь в коридор. Конечно, никакой там лошади не было, и лекция на этой торжественной ноте заканчивалась.

Так повторялось из года в год. И вот один, не слишком закомплексованный, выпуск решил пошутить. Добыли белого пони и всеми правдами и неправдами протащили его в здание университета. Дождавшись конца пары и традиционной фразы, что вероятность нахождения белой лошади за дверью равна нулю преподаватель распахнул дверь, а там... БЕЛАЯ ЛОШАДЬ!

С тех пор он стал приводить в пример розового индийского слона.

\*\*\*

Поднимать ящик нужно выше, потому что сила притяжения обратно пропорциональна расстоянию. Чем выше — тем легче.

(Прапорщик с продовольственного склада учил на военных сборах таскать



металлический ящик с картошкой)

\*\*\*

Над химиком, физиком и математиком провели эксперимент: посадили в изолированную комнату, поставили туда ящик с пищей и дали ручку и блокнот. Через несколько часов решили посмотреть результаты.

Входят в комнату к химику. Он сидит довольный и сытый. "Как вы это сделали?" - спрашивают его. "Да я тут ручкой поковырялся, вот здесь блокнотом поддел и ящик открылся".

Физик пребывает в аналогичном состоянии, блокнот весь исписан. На вопрос отвечает так: "Я вычислил точку, ударил по ней и ящик распался".

Математик злой и голодный, блокнот весь исписан, лихорадочно что-то пишет на стене. Смотрят в начало записей: "Предположим, что ящик открыт..."

\*\*\*

Рассказывают, что однажды Эйнштейн, направляясь на лекцию, разговорился с водителем такси. Водитель, узнав, кого он везет, сказал: - Да я ваши лекции уже столько раз слышал по радио, что могу не хуже вас прочесть! Задетый Эйнштейн предложил таксисту поменяться ролями, на что последний и согласился. Придя в аудиторию, таксист действительно блестяще прочел лекцию. Когда же ему задали какой-то вопрос, он указал рукой на вошедшего вместе с ним Эйнштейна: - Ваш вопрос настолько прост, что на него сможет ответить даже мой шофер!

\*\*\*

Одного знакомого физика попросили помочь 15 летней девочке решить подготовительные задачки по физике для поступления в Физмат школу. И была там такая задачка:

Поезд едет со скоростью... в него попадает пуля и пробивает обе стенки вагона. Одно отверстие смещено относительно другого на 3 см, ширина вагона 2,7 метра. Какова скорость пули?

Он решил задачку- получилось 900 м/с, Снизу он подписал - винтовка М16, патрон



Ремингтон 0.223, расстояние выстрела 50 метров, калибр пули 5,56x45, масса пули 3.6 гр

\*\*\*

Идут по институту два профессора, беседуют. Мимо пробегает студент и чуть не сбивает с ног корифеев. Профессор:

-Молодой человек, как вам не стыдно. Мы с коллегой беседовали о важных вещах, а вы нам помешали! Вы прервали ход научной мысли. А понимаете ли вы, что, возможно, в этот самый момент могло свершиться великое открытие?!

Студент краснеет, бледнеет, лепечет извинения.

-Ладно, юноша, идите... На чем мы остановились, коллега?

-Так вот, коллега, закидываю я вторую удочку и жду, когда же, наконец, клюнет карась...

\*\*\*

Перед святым, физиком и математиком ставят задание: Прыгнуть с 10-ти метровой вышки в бассейн размером 1x1x1 метр.

Святой помолясь, прыгает, и волею Бога своего удачно ныряет и выныривает.

Физик измеряет температуру воды и воздуха, вычисляет направление и силу ветра, напряженность полей, и пр. Делает необходимые поправки, прыгает - нормально, вынырнул.

Математик очень долго считает, исписывает блокнот, затем тетрадь, начинает писать на вышке. Наконец выпрямился, быстро пробежал глазами записи, подошел к краю вышки, прыгнул... и вверх улетел! Знак перепутал.

\*\*\*

Начала термодинамики в самой простой формулировке

Нулевое: ты участвуешь в игре.

Первое: ты не можешь выиграть.



Второе: ты не можешь сыграть вничью.

Третье: ты не можешь выйти из игры.

\*\*\*

Пишут как-то Ландау и Лифшиц "Электродинамику сплошных сред", ну и в одной главе получали какую-то сумасшедшую формулу с использованием максвелловского тензора напряжений в анизотропной среде. А на следующий день Лифшиц говорит:

- Слушай, я вчера три листа выкладок в трамвае потерял. Что делать?

- Да ладно, - говорит Ландау, - напишем, как обычно: "откуда очевидно..."

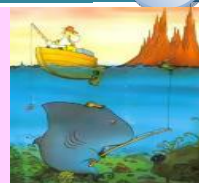
$$\begin{aligned}
 (u^\alpha)' &= \alpha \cdot u^{\alpha-1} \cdot u' & (\arcsin(u))' &= \frac{1}{\sqrt{1-u^2}} \cdot u' \\
 (\alpha \sqrt[n]{u})' &= \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{\alpha \sqrt[n]{u^{\alpha-1}}} \cdot u' & (\arccos(u))' &= \frac{-1}{\sqrt{1-u^2}} \cdot u' \\
 (a^u)' &= a^u \cdot \ln a \cdot u' & (\operatorname{arctg}(u))' &= \frac{1}{1+u^2} \cdot u' \\
 (e^u)' &= e^u \cdot u' & (\operatorname{arcctg}(u))' &= \frac{-1}{1+u^2} \cdot u' \\
 (\log_a |u|)' &= \frac{1}{u \cdot \ln a} \cdot u' & (\operatorname{sh}(u))' &= \operatorname{ch}(u) \cdot u' \\
 (\ln |u|)' &= \frac{u'}{u} & (\operatorname{ch}(u))' &= \operatorname{sh}(u) \cdot u' \\
 (\lg |u|)' &= \frac{1}{u \cdot \ln 10} \cdot u' & (\operatorname{th}(u))' &= \frac{1}{\operatorname{ch}^2(u)} \cdot u' \\
 (\sin(u))' &= \cos(u) \cdot u' & (\operatorname{cth}(u))' &= \frac{-1}{\operatorname{sh}^2(u)} \cdot u' \\
 (\cos(u))' &= -\sin(u) \cdot u' & & \\
 (\operatorname{tg}(u))' &= \frac{1}{\cos^2(u)} \cdot u' & & \\
 (\operatorname{ctg}(u))' &= \frac{-1}{\sin^2(u)} \cdot u' & \left( \operatorname{th} \alpha = \frac{\operatorname{sh} \alpha}{\operatorname{ch} \alpha}, \operatorname{cth} \alpha = \frac{\operatorname{ch} \alpha}{\operatorname{sh} \alpha} \right)
 \end{aligned}$$

(elite-games.ru)





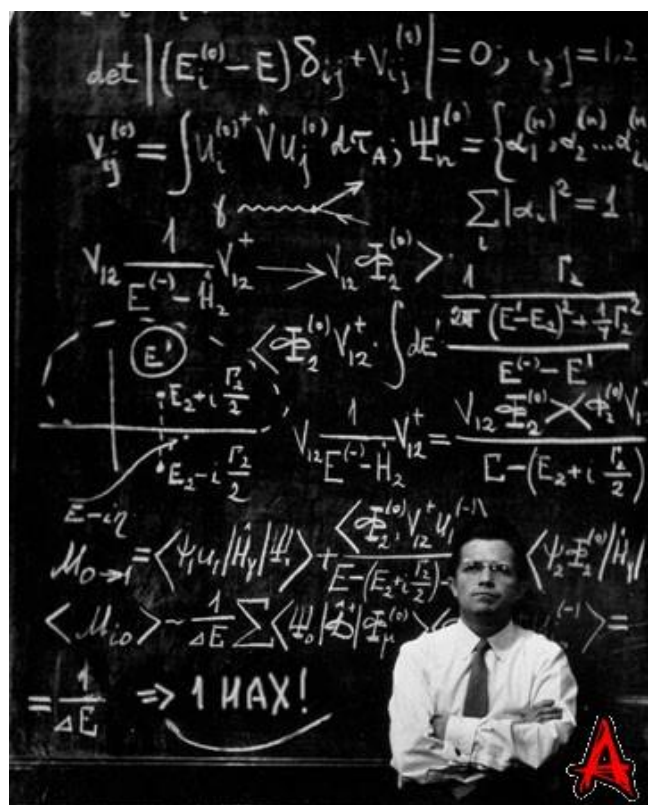
## Веселые картинки



### Есть ли вода на Марсе?



### Как показали наши расчеты...





Программа FineReader 9.0 проверяет правописание

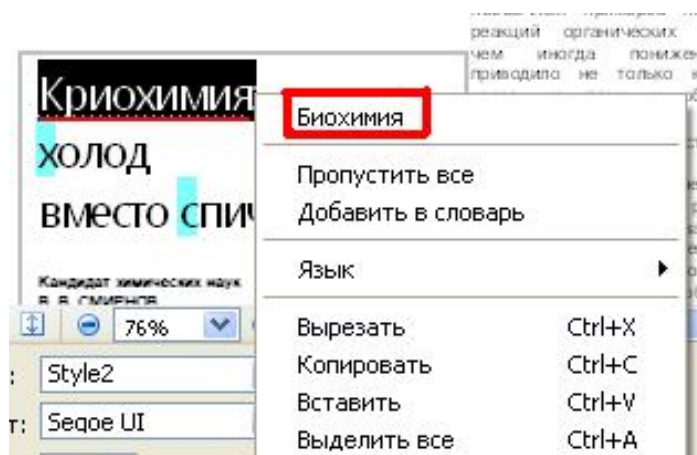


рис. В.Н. Витер

Чудеса перевода (программа Promt 8.0)

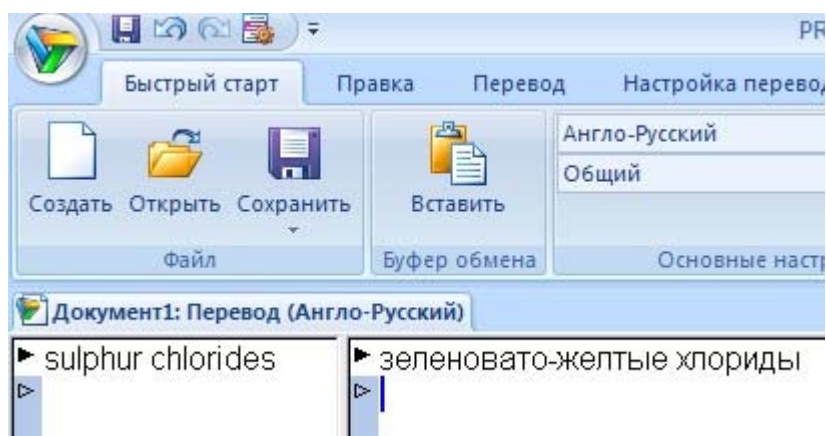


рис. В.Н. Витер

Всегда следуйте инструкции!



kotorov.ru



У нас ничего не жалеет для образования и науки...



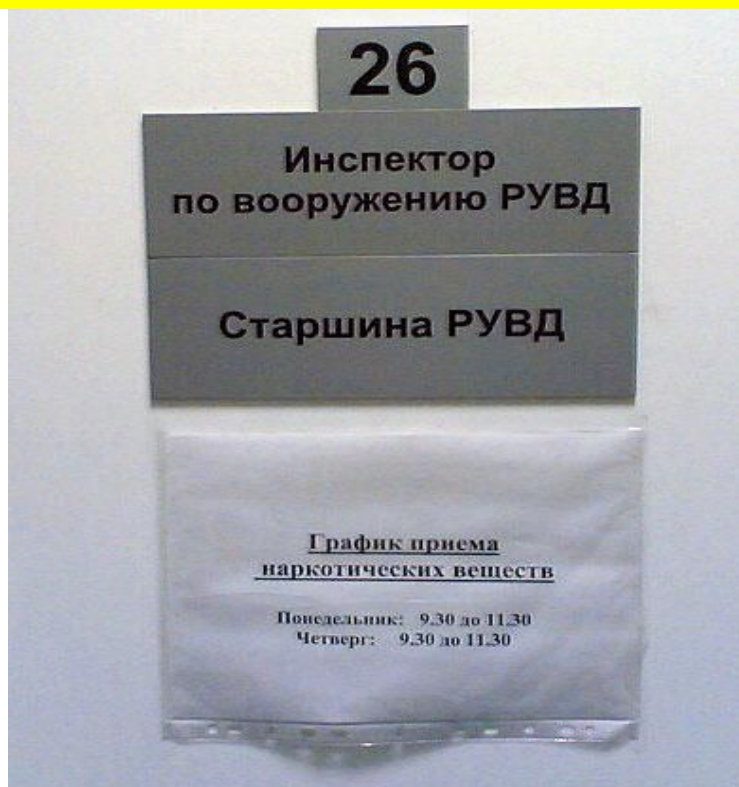
... и эта забота приносит свои плоды







No comments



Live4Fun

Отныне на баллонах с хлором пишут «аммиак»,  
или о грамотности журналистов

## 49 баллонов с хлором обнаружили в Тайшете



В Тайшете на заводе по ремонту дорожно-строительных машин обнаружили 49 баллонов с хлором. Взрывоопасные резервуары нашли работники предприятия. По некоторым данным, баллоны могли использоваться

лет 15 назад для хлорирования воды в заводском бассейне

[http://vesti.irk.ru/novost\\_dnya/2008/03/14/29446/](http://vesti.irk.ru/novost_dnya/2008/03/14/29446/)

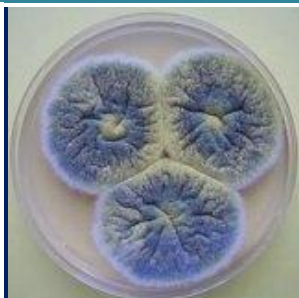
<http://chemistryandchemists.narod.ru/>





# Литпортал





## Темнота и плесень

Станислав Лем



1

- Это уже последняя? - спросил мужчина в дождевике.

Носком ботинка он сталкивал с насыпи комья земли вниз, на дно воронки, где гудело ацетиленовое пламя и виднелись согнувшиеся фигуры с огромными бесформенными головами. Ноттинсен отвернулся, чтобы вытереть слезившиеся глаза.

- Черт возьми, куда-то запропастились мои темные очки. Надеюсь, последняя? Я еле на ногах держусь. А вы?

Мужчина в лоснящемся плаще, по которому стекали мелкие капли воды, спрятал руки в карманы.

- Я привык. Не смотрите, - добавил он, заметив, что Ноттинсен опять поглядывает в глубь воронки. Земля дымилась и шипела от пламени горелок. - Если бы хоть уверенность была, - проворчал Ноттинсен. Он щурился. - Если здесь происходит такое, то представляете себе, что там творилось, - он кивнул в сторону шоссе, где над развороченными краями кратера поднимались тоненькие струйки пара, голубоватые от вспышек невидимого пламени.

- Его наверняка уже не было тогда в живых, - сказал мужчина в дождевике.



[laps.fri.uni-lj.si](http://laps.fri.uni-lj.si)



Он вывернул наизнанку оба кармана и вытряхнул из них воду. Дождь моросил не переставая.

- Он даже не успел испугаться и ничего не чувствовал.

- Испугаться? - переспросил Ноттинсен. Он хотел взглянуть на небо, но сейчас же спрятал голову в воротник. - Он?! Тогда вы его не знали. Ну, конечно, вы его не знали, - сообразил он. - Работа над изобретением продолжалась четыре года, и в течение четырех лет это могло произойти с ним каждую секунду.

- Так почему же ему разрешили над этим работать? - Мужчина в мокром плаще взглянул исподлобья на Ноттинсена.

- Не верили, что получится, - мрачно ответил Ноттинсен.

Синие ослепительные язычки пламени продолжали лизать дно воронки.

- Неужели? - произнес собеседник. - Я... имею некоторое представление о здешней стройке. - Он взглянул туда, где в нескольких сотнях метров слабо дымился кратер. - Она влетела в копеечку...

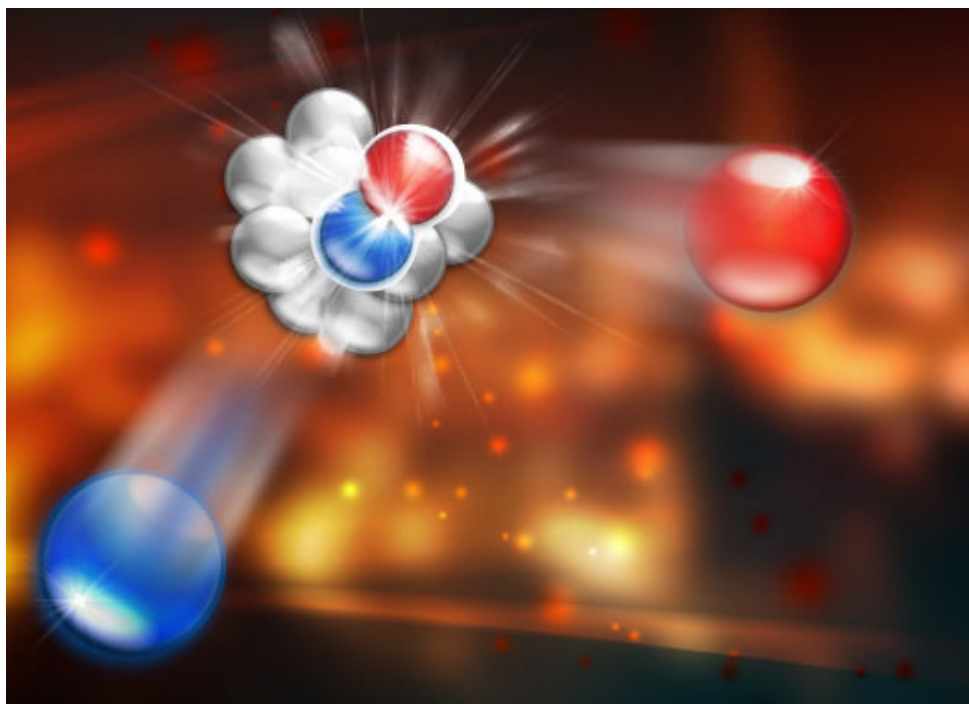
- Тридцать миллионов, - поддакнул Ноттинсен, переступая с ноги на ногу. Ему казалось, что ботинки промокают. - Ну и что же? Ему бы дали триста или три тысячи, если бы были уверены...

- Это имело какое-то отношение к атомам, правда? - спросил мужчина в плаще.

- Откуда вы знаете?

- Слышал. И даже видел столб дыма.

- Взрыв?



ilab.org



- Кстати, почему строили в таком отдаленном месте?

- Такова была его воля, - ответил Ноттинсен. - Поэтому он и работал один - четыре месяца с того момента, как ему удалось... - Ноттинсен взглянул на собеседника и добавил, наклоняясь: - Это было бы страшнее атомов. Страшнее! - повторил он.

- Что же может быть страшнее конца света?

- Можно сбросить одну атомную бомбу и этим ограничиться, - сказал Ноттинсен. - Но одна Вистерия... хватило бы одной! И никакая сила не могла бы ей противостоять. Эй, там! - крикнул он, наклонившись над воронкой. - Не торопитесь! Не отводите пламя! Каждый дюйм надо как следует прокалить!

- Меня это не касается, - произнес мужчина в плаще. - Но... если она столь могущественна, чем тут поможет этот слабый огонь?

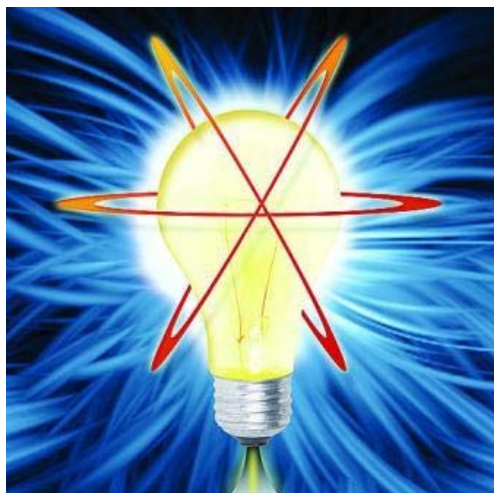
- Вам известно, что должно было получиться? - с расстановкой произнес Ноттинсен.

- Я в этом не разбираюсь. Альдермот сказал, чтобы я помог вам местными силами, что это были... что он работал над какими-то атомными бактериями. Нечто в этом роде.

- Атомная бактерия, - Ноттинсен рассмеялся, но тут же замолчал. Откашлялся и произнес: - Вистерия Космолитика - так он это называл. Микроорганизм, уничтожающий материю и получающий таким путем жизненную энергию.

- Где он его взял?

- Это производное управляемых мутаций. То есть он исходил из существующих бактерий, постепенно подвергая их воздействию все возрастающих доз радиации, пока не получил Вистирию. Она существует в двух



picturethis.pnl.gov

состояниях - в виде спор безвредна, как мука, ею можно посыпать улицы. Но если Вистерия оживает и начинает размножаться - тогда конец.

- Да, Альдермот говорил мне, - сказал мужчина в плаще.

- Что?

- Что бактерии будут размножаться и пожирать все - стены, людей, железо.

- Верно.





- И что это уже невозможно будет остановить.

- Да.

- Но к чему тогда такое оружие?!

- Вот поэтому его и нельзя было пока применять. Вистер работал над способом остановки этого процесса, над его обратимостью. Понимаете?



Мужчина сначала посмотрел на Ноттинсена, потом вокруг - ряды концентрических воронок, окруженных земляными валами, таяли вдаль в сгущающихся сумерках, кое-где над ними еще поднимался пар - и ничего не ответил.

- Будем надеяться, что ничего не уцелело, - сказал Ноттинсен. - Не думаю, чтобы он решился на какой-нибудь безумный поступок, не имея уверенности, что сможет опять... - произнес он, не глядя на товарища.

- Много этого было? - отозвался тот.

- Спор? Это как сказать. В несгораемом шкафу было шесть пробирок.

- В его кабинете на третьем этаже? - спросил мужчина.

- Да, там теперь воронка, в которой поместились бы два дома, - произнес Ноттинсен и вздрогнул. Посмотрел вниз на мигающее пламя и добавил: - Кроме воронок надо будет прокалить весь участок, все в радиусе пяти километров.

Завтра утром приедет Альдермот. Он мне обещал мобилизовать воинские части, нашим людям одним не справиться.

- Какие ей нужны условия, чтобы начать? - осведомился мужчина.

Ноттинсен смотрел на него с минуту, как бы не понимая вопроса.

- Чтобы активизироваться? Темнота. В несгораемом шкафу горел свет, были припасены специальные аккумуляторные батареи на случай перебоя в снабжении электроэнергией - восемнадцать ламп, каждая с отдельной, независимой друг от друга цепью.

- Темнота и больше ничего?

- Темнота и какая-то плесень. Присутствие этой плесени было необходимо. Она вырабатывала какие-то биологические катализаторы. Вистер не изложил этого подробно в своем докладе подкомиссии - все бумаги и материалы он хранил внизу в



mycoweb.narod.ru

своей комнате.

- Видно, он не ожидал, - сказал мужчина.
- А может быть, как раз напротив, - неопределенно буркнул Ноттинсен.
- Вы думаете, что свет погас? Но откуда взялась плесень? - спросил мужчина.
- Совсем не так! - Ноттинсен удивленно посмотрел на него. - Это не они. Это... они размножаются без всякого взрыва. Спокойно. Думаю, он что-то делал с этим большим паратреном в подземном помещении - речь шла о том, чтобы найти способ, позволяющий остановить их развитие и, не зная его, быть наготове на случай...
- Войны?
- Да.
- И что он там делал?
- Неизвестно. Это имело какое-то отношение к антиматерии. Ведь Вистерия уничтожает материю. Синтез антипротонов - образование силового поля - деление - таков ее жизненный цикл.

Некоторое время они молча смотрели на работавших внизу людей.

Огоньки на дне воронки гасли один за другим. В серо-голубых сумерках люди карабкались вверх, таща за собой гибкие змеи проводов, - огромные, в асбестовых



science.howstuffworks.com

масках, по которым стекал дождь.

- Пошли, - отозвался Ноттинсен. - Ваши люди на шоссе?

- Да, не беспокойтесь. Никто не пройдет.

Дождь становился все мельче - порой казалось, что на лицах и одежде оседают только мелкие капельки тумана.

Они шли полем, обходя исковерканные, перекрученные и обгорелые стволы деревьев, валявшиеся в высокой траве.

- Даже сюда занесло. - Мужчина,

шагавший рядом с Ноттинсеном, оглянулся. Однако все было покрыто серым, сгущающимся туманом.

- Завтра в это время все будет кончено, - сказал Ноттинсен.

Они подходили к шоссе.

- А... ветер не мог разнести это дальше?

Ноттинсен взглянул на него.

- Не думаю. Вероятнее всего, само давление, образовавшееся при взрыве, обратило их в прах. Ведь то, что здесь лежит, - он взглянул на поле, - это останки деревьев, а они росли в трехстах метрах от здания. От стен, аппаратуры, даже от фундамента ничего не осталось. Ни пылинки. Мы ведь все просеивали сквозь сетки, вы были при этом.

- Да, - подтвердил мужчина в плаще, не глядя на собеседника.

- Вот видите. То, что мы делаем, - это на всякий случай, чтобы иметь полную уверенность.

- Вот это было бы оружие, верно? Как оно называлось? Как вы говорили? - Вистерия Космоликта. - Ноттинсен тщетно пытался поднять размокший воротник дождевика. Ему становилось все холоднее. - Но в управлении оно значилось под шифром - они там любят шифры - "Темнота и плесень".

## 2

В комнате было холодно. По стеклам стекали капли дождя. Гвоздь выпал, одеяло с одной стороны провисло, и потому была видна часть грязной дороги за садом и пузыри на лужах. Который час? Он определил время по серому небу, теням в углах



комнаты и тяжести в груди. Потом долго кашлял. Прислушался, как трещат суставы, когда он натягивал брюки. Разогрел чай, отыскав чайник и пакетик с заваркой под грудой бумаг на письменном столе. Ложечка валялась на полу у окна. Он шумно прихлебывал горячую жидкость, терпкую и бледную. Разыскивая сахар, он обнаружил среди книг кисточку для бритья со следами засохшего мыла, запропастившуюся три дня назад. А может, четыре? Он исследовал большим пальцем подбородок - щетина еще кололась.

Кипа газет, книг и белья угрожающе накренилась и наконец с мягким шелестом обрушилась за стол и исчезла, подняв облачко пыли, от которой защекотало в носу. Он чихал медленно, с передышками, и все его существо наполнялось какой-то живительной силой. Когда он последний раз отодвигал стол? До чего же нудная работа. Может, лучше пройтись? Идет дождь.

Он поплелся к письменному столу, ухватился за край у самой стены и потянул. Стол дрогнул, заклубилась пыль.

Он толкал его изо всех сил, тревожась лишь о своем сердце. "Если даст о себе знать, перестану, - решил он. - Не должно". Все, что упало за стол, вдруг потеряло для него интерес, важна была только проверка своих сил. "А я еще довольно крепок", - думал он с удовлетворением, видя, как ширится темная щель между столом и стеной. Торчавший там предмет скользнул вниз и, звякнув, скатился на пол.

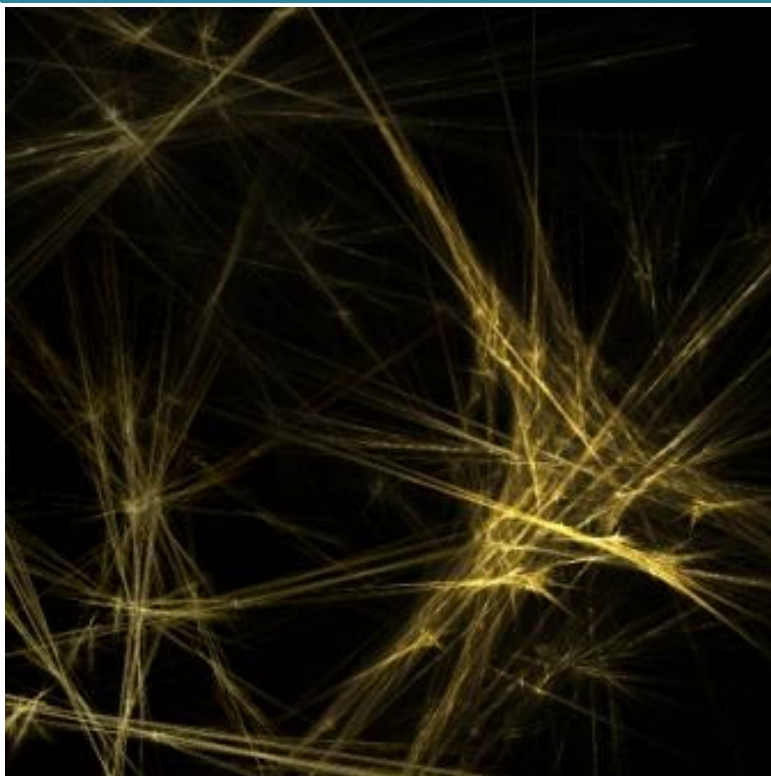
Может, это вторая ложка, нет, скорее гребешок, с интересом подумал он. Только гребешок не издал бы такого металлического звука. Может, сахарные щипцы?

Между потрескавшейся штукатуркой и черной стенкой стола зияло темное пространство шириной с ладонь. По опыту он знал, что теперь начнется самое трудное, так как ножка стола непременно застрянет в широкой щели пола. Так и есть - попала. Некоторое время он возился с неподатливым грузом.

Топором, топором эту дохлятину, подумал он с наслаждением, ощущая, как в груди закипает бодрящее гневное чувство. Он дергал стол, хоть и знал, что это бесполезно. Стол следует наклонить и, раскачав, стронуть с места, так как ножка со стороны стены короче и выскакивает. Лучше, чтобы не выскочила, предостерегал рассудок, потом придется подкладывать книги, в поте лица выпрямлять гвозди, молотком вколачивать ножку в гнездо. Но он слишком ненавидел эту упрямую машину, которую столько лет напихивал бумагами.

- Скотина! - простонал он, теряя власть над собой, - взмокший, преследуемый запахом пыли и пота, напрягся и снова стал возиться с неповоротливым грузом,





opposite.blog.tut.by

как обычно обольщаясь пленительной надеждой, что овладевшая им ярость сама по себе поднимет и сдвинет эту почерневшую рухлядь без особых усилий с его стороны.

Ножка выскочила из щели и придавила пальцы. К злобе примешалась жажда мести. Подавив крик боли, он уперся спиной в стену и толкал теперь стол коленями и руками. Черная брешь росла, в нее можно было бы уже протиснуться, но человек в

исступлении все продолжал толкать; первый луч света озарил свалку, открывшуюся за столом, который остановился с предсмертным скрипом.

Человек опустился на груды книг - он и не заметил, как они во время возни очутились на полу. Он посидел с минуту, чувствуя, как на лбу высыхает пот. Что надо было вспомнить - ах да, сердце не отозвалось. Это хорошо.

Был виден только вход в эту образовывавшуюся в густом мраке за столом пещеру, и перед ним валялись мягкие, легкие как пух "летающие кошки". Так он называл серые космы и клубки пропыленной паутины, скапливавшиеся под старыми шкафами, в недрах диванов, проплесневевшие, замшелые и насквозь пропыленные.

Человек не торопился исследовать содержимое отвоеванного закоулка. Что там может быть? Он испытывал удовольствие, хоть и не помнил, зачем отодвигал стол. Грязное белье и газеты лежали теперь посреди комнаты - вероятно, он машинально отшвырнул их туда пивком, когда отодвигал стол. Человек стал на четвереньки и осторожно сунул голову в полумрак. Этим он окончательно заслонил свет, и ничего не смог разглядеть. В ноздри набилась пыль. Он снова расчихался, но уже со злостью.

Человек отступил назад, долго сморкался и решил отодвинуть стол дальше, еще дальше - так далеко он его никогда не отодвигал. Он ощупал заднюю, угрожающе потрескивавшую стенку, примерился, приналег, в стол с неожиданной легкостью



выехал почти на середину комнаты, опрокинув ночной столик. Чайник упал. Человек гул его ногой.

Потом он вернулся к обнаруженному кладу. От малейшего движения с едва заметных плиток паркета, заваленных какими-то предметами, поднимались облака пыли. Человек принес лампу, поставил ее рядом на умывальник, включил и обернулся. Стена за столом сплошь заросла бахромой паутины, местами толстой, как веревка. Из пожелтевшей газеты он скрутил жгут и принялся сгребать им все, что попадалось под руку, в одну кучу. Работал он, низко наклонившись, стараясь не дышать, в облаках пыли - нашел кольцо от занавески, крюк, обрывок ремня, пряжку, скомканный, но чистый лист почтовой бумаги, пустую спичечную коробку, начатую палочку сургуча. Остался только угол у самой стены между плитусами, заваленный заплесневевшим мусором и как бы поросший сероватыми волосками. Опасливо он ткнул туда носком туфли и насмерть перепугался. Большой палец ноги, торчавший из дырявой туфли, наткнулся на что-то маленькое, упругое. Он стал искать, но ничего не нашел.

Померещилось, подумал он.

Человек пододвинул к столу стул - не трехногий, тот он предпочитал не трогать, а другой, на котором стояла миска, - миску он столкнул, и она с грохотом покатила по полу, он улыбнулся сел и стал изучать найденные за столом вещи.

Он осторожно сдул серый покров пыли. Латунное кольцо заблестело, как золотое, попробовал надеть его на палец - оказалось велико. Ржавый и погнутый крюк с приставшим к острию комком извести он поднес к самому носу. Крюк этот, судя по всему, изведаль немало невзгод на своем веку: загнутый конец был сплюснен - кто-то, видно, сорвал на нем свою злость, от ударов осталась бахрома заусениц, уже изъеденная ржавчиной, и теперь она рассыпалась в прах от прикосновения. Затупившееся острие, вероятно, наткнулось на что-то твердое в стене - вырванное с корнем из своего гнезда, оно напоминало зуб. Человек озабоченно потрогал одиноко торчавший из десны обломок зуба, как бы выражая этим жестом свое сочувствие крюку.

Остальные находки он бросил в ящик и повернул абажур лампы.

Перегнувшись через стол, он смотрел вниз на пол - в желтом свете лампы чернела стена, заросшая отвратительной косматой плесенью, а от стола, поблескивая, тянулись сонно колыхавшиеся разорванные паутинки. Посредине адресом и маркой вверх валялся на паркете запыленный старый конверт, а под ним,



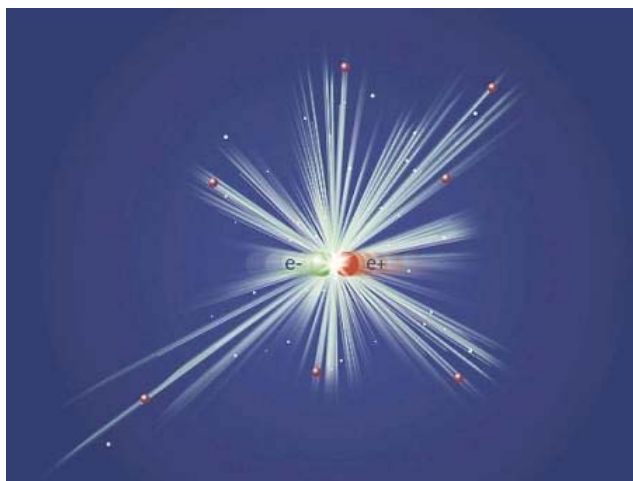
приподымая край, лежало что-то совсем маленькое, величиной с орех.

Он подумал: мышь - и к горлу подступил спазм отвращения. Затаив дыхание и не глядя, он подтянул к себе тяжелое бронзовое пресс-папье. Сердце замерло от ожидания и страха, что не успеет, что сию же минуту отвратительный зверек серой стрелкой метается из-под конверта. Однако ничего не произошло - конверт со слегка приподнятым краем продолжал спокойно лежать, освещенный лампой, и только паутинки мерно дрожали, как живые. Он наклонился еще ниже и, уже лежа на столе, с силой швырнул пресс-папье, которое мягко шлепнуло по конверту, как бы прижимая к земле что-то упругое, подскочило и в облаке серой пыли глухо стукнуло об пол.

Тогда в каком-то порыве отвращения и отчаяния, не помня себя, человек принялся исступленно бросать на конверт все, что было под рукой: толстые тома немецкой истории, словари, обитую серебряной жестью шкатулку для табака; он бросал, пока до самых сонно колыхавшихся паутинок не поднялась беспорядочная куча, в недрах которой - он каким-то непостижимым образом улавливал это по стуку падавших предметов - ему упрямо сопротивлялось нечто живое, упругое.

В припадке страха (он инстинктивно чувствовал, что, если не убьет этого, - придет возмездие), кряхтя от напряжения, он приволок широкий литой колосник и, раскидав ногой кучу книг, с нечеловеческим усилием метнул его в приподнятый краешек письма.

Что-то как бы нехотя скользнуло по его ногам, он опять почувствовал то же, что и прежде - живое, теплое прикосновение, - и с паническим воплем, который, казалось, разрывал горло, опрометью бросился к дверям. В передней было гораздо светлее, чем в комнате. Человек судорожно ухватился за дверную ручку, стараясь побороть приступ головокружения. Потом окинул взглядом приоткрытую дверь. Он собирался



zms.desy.de

с силами, чтобы вернуться в комнату, и тут появилась черная точка.

Человек ничего не заметил, пока не наступил на нее. Она была меньше булавочной головки, походила на зернышко, пылинку или крошечный кусочек сажки, который ленивое дуновение ветерка несло над самым полом. Нога не коснулась пола, она скользнула,



вернее, проехала, словно он наступил на невидимый упругий мячик, тут же отскочивший в сторону. Теряя равновесие, человек в каком-то отчаянном танце рухнул на дверь в больно ударился локтем. Всклипывая от досады, он медленно встал с пола.

- Ничего, дорогой, ничего, - бормотал он, поднимаясь с колен. Посапывая, попробовал пошевелить ногой - цела. Теперь он стоял у порога и в отчаянии лихорадочно оглядывался по сторонам. Вдруг над самым полом в проеме приоткрытой двери в сад, откуда слышался монотонный шум дождя, он заметил черную точку. Она слегка подрагивала в углу, между порогом входной двери и щелью в половицах, постепенно замирая. Он склонялся над нею все ниже, пока не согнулся почти вдвое, и все смотрел на черную точку, которая вблизи показалась ему продолговатой.

Это паучок, с такими тоненькими ножками, я их просто не вижу, решил человек. Мысль о нитевидных ногах этого существа наполнила его отвращением и робостью. Он вытащил из кармана платок и замер. Затем накрыл им ладонь, чтобы поймать паучка, и нерешительно отвел руку назад. Наконец опустил край свободно свисавшего платка и поднес его к черному паучку.

Испугается и убежит, подумал он, и все будет в порядке.

Черная точка не убегала. Кончик платка не дотронулся до нее, а согнулся над нею на расстоянии толщины пальца, точно встретил невидимое препятствие. Человек бессильно ударял по воздуху платком, который мялся и закручивался. Наконец, расхрабрившись (у него захватывало дух от собственной предприимчивости), достал из кармана ключ и ткнул им черную точку.

Рука почувствовала опять это упругое сопротивление, ключ завертелся в пальцах, а черная точка взвилась в воздух и нервно заплясала у самого его лица, постепенно снижаясь, пока снова не замерла в углу между порогом и полом. Он и испугаться как следует не успел, так быстро все произошло.

Медленно щурясь, как подле разбрызгивающей жир сковородки, на которой поджаривается грудинка, человек накрыл черную точку развернутым платком. Ткань легко опустилась и вздулась, словно под ней лежал мяч для игры в пинг-понг. Он осторожно собрал уголки платка, свел их вместе и связал - круглый предмет был пойман. Человек дотронулся до него сперва концом ключа, потом пальцем.

Шарик был упругим по природе, при нажиме пружинил, но чем сильнее на него давили, тем большее сопротивление он оказывал. Шарик был легкий, по крайней мере



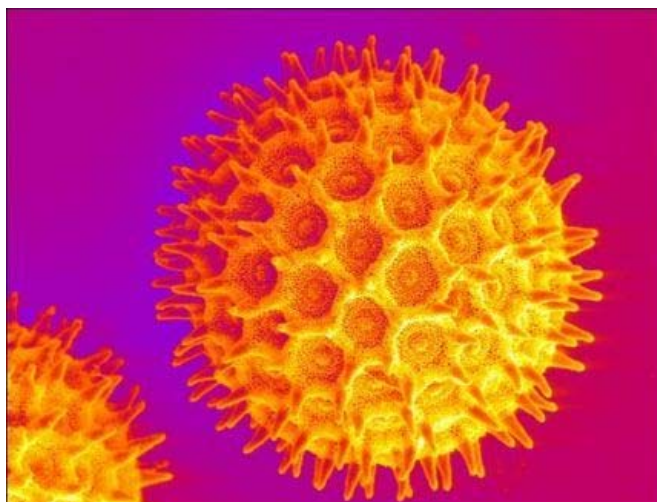


человек не почувствовал, что платок сделался тяжелее. Человек выпрямился и, опираясь свободной рукой о стену, заковылял на онемевших ногах в комнату.

Сердце его учащенно билось, когда он клал узелок под лампу на очищенную от хлама крышку стола. Он зажег свет, поискал очки, потом, поразмыслив, решил не щадить сил и уже во втором по счету ящике нашел лупу - величиной с блюдце, в вороненой оправе с деревянной ручкой. Он подтащил стул, отшвырнув с дороги беспорядочно разбросанные раскрытые книги, и начал осторожно развязывать узелок. Он еще раз прервал свое занятие, встал и в хламе у окна разыскал стеклянный треснутый колпак для сыра, накрыл им платок, оставив снаружи только уголки, и принялся тянуть за них, пока он не развернулся, весь в пятнах и затеках.

Человек ничего не видел. Он все ниже склонял голову и вздрогнул от неожиданности, прикоснувшись носом к холодному стеклу колпака.

Черную точку удалось разглядеть лишь через лупу - она походила на маленькое пшеничное зернышко. На одном конце его виднелась более светлая сероватая выпуклость, а на другом - два зеленых пятнышка, едва различимые даже с помощью лупы. А может быть, свет, преломившись в толстом стекле колпака, придавал им этот оттенок? Осторожно дергая за уголки, человек вытащил платок. Это продолжалось с минуту. Тогда у него родилась новая идея. Он передвинул колпак к самому краю стола и в щель, образовавшуюся между стеклом и деревом, ввел внутрь на длинной проволоке заранее приготовленную спичку, которой он в последний момент чиркнул о коробок.



pit.dirty.ru

Сначала казалось, что спичка погаснет, затем, когда она разгорелась ярче, он не смог переместить ее в нужном направлении, но наконец и это удалось. Желтоватый язычок пламени приблизился к черной точке, висевшей на высоте двух сантиметров над поверхностью стола, и вдруг тревожно замигал. Человек подвинул спичку чуть



дальше - и пламя охватило какой-то шарообразный предмет. Спичка горела еще с минуту и, уронив искорку, погасла, только уголек мерцал еще "мгновение.

Человек вздохнул, опять отодвинул колпак под абажур и долго, не двигаясь, всматривался в черную точку, которая едва шевелилась внутри колпака.

- Невидимый шарик, - пробормотал он, - невидимый шарик.

Человек был почти счастлив, даже не подозревая об этом. Следующий час ушел на то, чтобы поместить под колпак чайное блюдце, наполненное чернилами. Целая система палочек и проволочек понадобилась для того, чтобы переместить исследуемый предмет к блюдцу. Поверхность чернил слегка прогнулась в одном месте, там, где с нею должна была соприкоснуться нижняя часть шарика. Больше ничего не случилось. Попытка окрасить шарик чернилами не удалась.

В полдень его стало одолевать смутное чувство голода - он доел овсянку и остатки раскрошившегося кекса из полотняного мешочка, выпил чаю. Вернувшись к столу, он не сразу нашел черную точку и вдруг испугался. Забыв об осторожности, он поднял колпак и, как слепой, широко расставив руки, стал лихорадочно ощупывать стол.

Шарик сразу же прильнул к руке. Он сжал пальцы и сел, преисполненный благодарности, умиротворенный, что-то тихонько мурлыча. Невидимый шарик согревал его руку. Человек чувствовал исходящее от него тепло и все смелее играл этим невесомым предметом, перекатывая его с руки на руку, пока взгляд ни привлекло что-то блестящее в пыли у печки, среди сора, который высыпался из опрокинутого мусорного ведра. Это была смятая станиолевая обертка от шоколада. Он сейчас же принялся заворачивать в нее свой шарик. Это оказалось вопреки ожиданию совсем легким делом. Он оставил только с противоположных концов два отверстия, проделанные булавкой, чтобы, глядя на свет, можно было убедиться, что маленький черный узник находится на месте.

Когда наконец ему пришлось выйти из дому, чтобы купить чего-нибудь съестного, он накрыл шарик стеклянным колпаком, прижал его и для пущей важности со всех сторон обложил книгами.

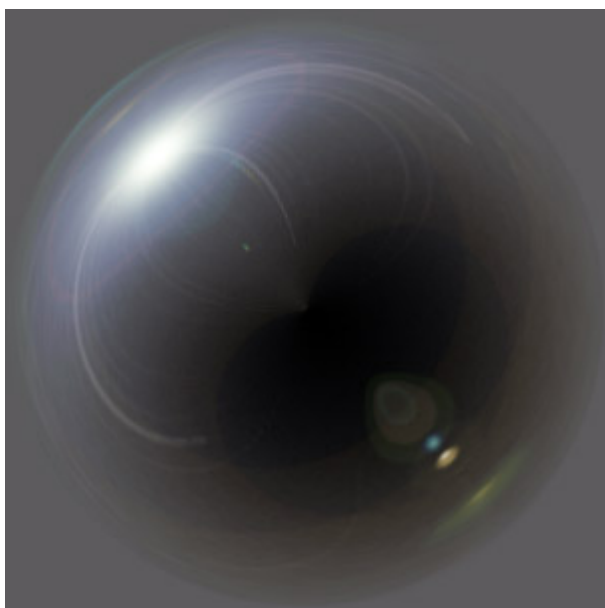
Для него настали прекрасные времена. Иногда он проделывал с шариком какие-нибудь эксперименты, однако чаще лежал в постели, перечитывая любимые места в старых книгах. Свернувшись под одеялом, чтобы было теплее, он вытаскивал руку только для того, чтобы перевернуть страницу, и, поглощенный подробным описанием смерти товарищей Амундсена во льдах или мрачней исповедью Нобиле о



случаях людоедства после катастрофы, постигшей его полярную экспедицию, он порой обращал взор на мирно блесевший под стеклом шарик, который незначительно менял положение, спокойно перемещаясь от одной стенки колпака к другой, словно подталкиваемый какой-то невидимой силой.

Ходить за покупками и готовить обед не хотелось, поэтому он уплетал кексы, а если было немного дров, пек в золе картошку. По вечерам он погружал шарик в ведо или пытался кольнуть его чем-нибудь острым, затупил о него бритву, но не получил никаких результатов - и это продолжалось до тех пор, пока он не начал терять покой. Человек задумал нечто грандиозное: хотелось притащить из подвала старые тиски и сжать в них шарик до маленькой точки в центре, но это было связано с таким беспокойством (бог знает, сколько времени придется рыться в старых железках и хламе, и вдобавок он сомневался, поднимет ли тиски, которые три года назад отнес вниз); таким образом, эта мысль так и осталась неосуществленной.

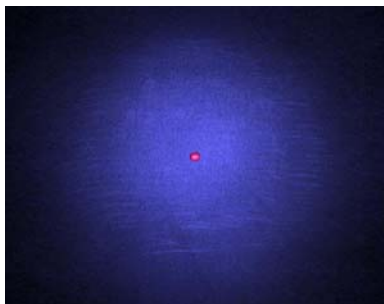
Однажды он долго нагревал шарик на огне, но добился лишь того, что прожег дно еще совсем новой кастрюльки. Станиоль потемнел и истлел, но сам шарик нисколько не пострадал. Человек уже начинал терять терпение и подумывал о сильнодействующих средствах, все более убеждаясь в том, что шарик невозможно уничтожить. Эта стойкость доставляла ему удовольствие, но однажды он обнаружил то, что, собственно, должен был заметить гораздо раньше.



gzarchive.msk.ru

Станиолевая обертка (новая, ибо прежняя от разных экспериментов разлезлась в клочья) лопнула сразу в нескольких местах, и в просветах показалось содержимое. Шарик рос! Человек задрожал, когда наконец осознал это; поместив его без обертки под лупу, он долго исследовал шарик сквозь двойное стекло, которое выкопал в нижнем ящике стола, и наконец удостоверился, что не ошибся.

Шарик не только рос, но и менял форму. Он уже не был совсем круглый - выпятились как бы два полюса, а черная точка вытянулась так, что ее было видно даже невооруженным глазом. За



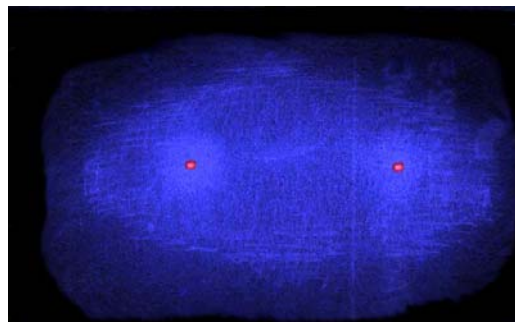
шероховатой головкой у двух зеленых пятнышек появилась слабо поблескивавшая черточка, которая медленно вращалась, и это было труднее уловить, чем движение часовой стрелки, но по прошествии ночи у него не осталось в этом ни малейшего сомнения. Шарик вытянулся, как яйцо с двумя одинаково утолщенными концами. Черная точка в центре заметно набрякла.

На следующую ночь его разбудил короткий, но громкий звук, как будто на морозе лопнуло толстое стекло. Еще звенело в ушах, когда он выскочил из постели и босиком побежал к столу. Ослепленный, он стоял, закрыв рукой лицо, и в отчаянии дожидался, когда глаза привыкнут к темноте. Колпак был цел. На первый взгляд ничего в нем не изменилось. Человек искал черную продолговатую ниточку и не находил. Наконец увидел ее и ужаснулся - настолько она укоротилась. С опаской он поднял колпак, и что-то прижалось к его ладони. Низко наклонившись, он приблизил лицо к пустой поверхности стола и наконец увидел.

Их было два - теплые, словно только что вынутые из горячей воды. И в каждом темнело маленькое ядрышко, черная матовая точка. Его охватило неизъяснимое блаженство, умиление. Он дрожал не от холода, а от возбуждения. Положив их на ладонь, теплых, как цыплята, и осторожно, чтобы не сдуть почти невесомых на пол, стал согревать своим дыханием. Потом завернул каждый в станиоль и спрятал под колпак. Долго стоял над ними, тщетно стараясь придумать для них что-либо еще, и наконец с учащенно бьющимся сердцем вернулся в постель, несколько раздосадованный собственным бессилием и вместе с тем спокойный и растроганный почти до слез.

- Крошки мои, - бормотал он, забываясь блаженным и здоровым сном.

Месяц спустя шарики уже не помещались под стеклянным колпаком. А еще через месяц он потерял им счет. Как только черное зернышко достигало обычных размеров, шарик начинал вздуваться на полюсах. Только раз ему удалось подстеречь момент деления, который всегда наступал ночью. Звук, раздавшийся из-под колпака, оглушил его на несколько минут, но более поразила вспышка, подобно крошечной молнии озарившая на мгновение темную комнату. Он не





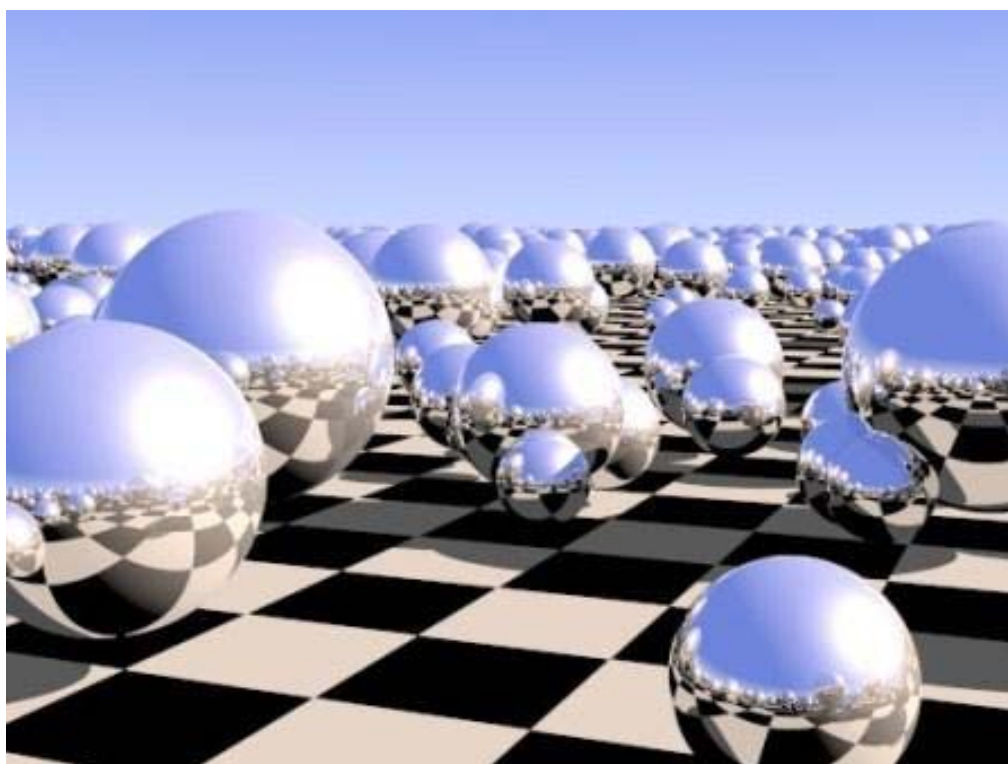


понимал, что происходит, но, лежа в кровати, почувствовал, как дрогнул пол, и тут уразумел, что в крошечных шариках таится неизмеримая мощь. Им овладело чувство, какое возникает перед подавляющими своим величием явлениями природы, - словно на мгновение перед ним открылся зияющий провал водопада или затряслась земля под ногами. С коротким звоном, эхо которого еще, казалось, поглощали стены дома, ему на какую-то долю секунды открылась и сейчас же исчезла мощь, ни с чем не сравнимая. Испуг быстро прошел, а утром все это показалось ему кошмарным сновидением.

На следующую ночь он постарался вести наблюдение в темноте. И впервые тогда заметил, как одновременно с глухим звуком и воздушной волной вспышка зигзагом разрезала набухшее яйцо и мгновенно пропала - казалось, ее и вовсе не было.

Человек не помнил даже, был ли в ту зиму снег, так редко он покидал дом, разве только затем, чтобы дойти до магазина за поворотом дороги. К весне комната кишела шариками. Он уже не пытался, их заворачивать в станиоль, да и где взять его столько. Они болтались всюду, попадали под ноги, бесшумно сыпались с книжных полок, где особенно хорошо были видны, когда залеживались, припудренные тонким слоем пыли, которая мягко обрисовывала их контуры.

И вечно что-нибудь приключалось с ними (он выуживал шарики из овсянки, из молока, находил в пакете с сахаром, они как невидимки выкатывались из посуды,



.imagico.de



варились в супе); их обилие начинало подсказывать ему новые идеи и слегка тревожить.

Неудержимо разрастающаяся орава мало о нем заботилась. Его бросало в дрожь при мысли, что какой-нибудь шарик выскочит в сени и дальше, в сад, где его могут найти дети. Тогда человек установил перед порогом частую проволочную сетку, а через некоторое время, чтобы выйти на улицу, ему уже надо было выполнить целый сложный ритуал - он поочередно выворачивал все карманы, заглядывал за отвороты брюк, для большей уверенности по нескольку раз отряхивал их, двери открывал и закрывал медленно, чтобы сквозняк не унес невзначай какой-нибудь шарик. И чем больше их было, тем сложнее было с ними управляться.

Ему докучало по-настоящему только одно большое неудобство подобного сожительства, изобилующего переживаниями: их была такая уйма, что они размножались почти непрерывно, и мощный звенящий звук раздавался иногда пять-шесть раз в течение одного часа. Из-за того, что они будили его по ночам, он стал отсыпаться днем, когда царила тишина. Порой эта нарастающая, неумная плодовитость внушала ему безотчетную тревогу, все труднее было двигаться, на каждом шагу из-под ног удирали невидимые упругие шарики, разбегались во все стороны. Он знал, что скоро будет бродить в них по колено, словно в воде. Над тем, как они жили, чем питались, он не задумывался.

Хотя конец зимы выдался холодный, с частыми заморозками и метелями, он давно уже не топил печь. Скопление шариков равномерно излучало теплоту.

Давно в комнате не было так уютно, как сейчас, когда по следам, оставленным в пыли, можно было догадаться, как забавно они подпрыгивали и катались, словно ими только что играли котята.

Чем больше было шариков, тем легче узнавались их повадки. Можно было заключить, что они не любят друг друга, во всяком случае, не терпят слишком близкого соседства с себе подобными: всегда между двумя ближайшими шариками оставалась тоненькая воздушная прослойка, которую нельзя было уничтожить даже значительными усилиями. Особенно это бросалось в глаза, когда обернутые станиолем шарики он подносил один к другому. Со временем он стал убирать лишние шарики - сваливал их в жестяную ванночку, где под слоем пыли они лежали, как куча крупнозернистой лягушечьей икры, время от времени сотрясаемые изнутри, когда какое-нибудь прозрачное яйцо делилось на два новых.

Надо признаться, что иногда им овладевали самые удивительные прихоти.



topnews.ru

Например, он долго боролся с собой - так ему хотелось проглотить одного из своих подопечных. Кончилось тем, что он решил взять его в рот. Человек осторожно поворачивал шарик языком, чувствуя небом и деснами мягкую упругость его боков, излучающих слабое тепло.

На другой день после этого случая он заметил на языке кровоподтек. Но не связал эти два факта. Все чаще случалось, что шарики попадали в постель, и он не мог взять в толк, почему

наволочки и пододеяльники, прекрасно до этого ему служившие, расползались, словно вдруг истлели. В конце концов от простыни остались одни клочья - дыр было больше, чем полотна, а он все еще ничего не понимал.

Однажды ночью он проснулся от жгучей боли в ноге. Включив свет, он увидел на коже несколько красных пятен. Потом обнаружил, что их гораздо больше, - они напоминали ожог. Невидимые шарики прыгали по всей постели, когда он снова лег. Эта картина возбудила его подозрительность - их ядрышки мельтешили, как блошки.

- Черт возьми, неужели вы отца родного кусаете?! - шепнул он укоризненно и оглядел комнату.

Матово поблескивали разбросанные повсюду шарики; они покрывали весь стол, лежали на полу, на полках, в кастрюлях и горшках, даже в чашке с остатками чая что-то подозрительно мерцало. Мгновенно заколотилось сердце от непостижимого страха. Дрожащими руками он отряхнул одеяло, пододеяльник, потряс, высоко подняв, подушку, сбросил все шарики на пол, еще раз озабоченно осмотрел красноватые припухлости на икрах, закутался в одеяло и погасил свет.

Комната то и дело оглашалась звуком, похожим на металлический голос фанфар, прерываемый внезапным ударом, - будто захлопывалась крышка сундука.

"Не может быть! Не может быть!" - подумал он.

- Выброшу вас. Выгоню всех до единого вон на улицу, - заявил он вдруг шепотом; слова застревали в пересохшем горле. Безмерная обида давила его, выжимала из



глаз слезы.

- Неблагодарные скоты! - шептал он, прислонившись к стене, и так, полусидя, полулежа, заснул.

Утром человек проснулся совершенно разбитый, с ощущением, что произошло несчастье, катастрофа. В отчаянии он искал мутными глазами следы вчерашних ожогов, напрягал память, потом вдруг очнулся, вылез из кровати и, поставив лампу на стул, приступил к тщательному исследованию пола.

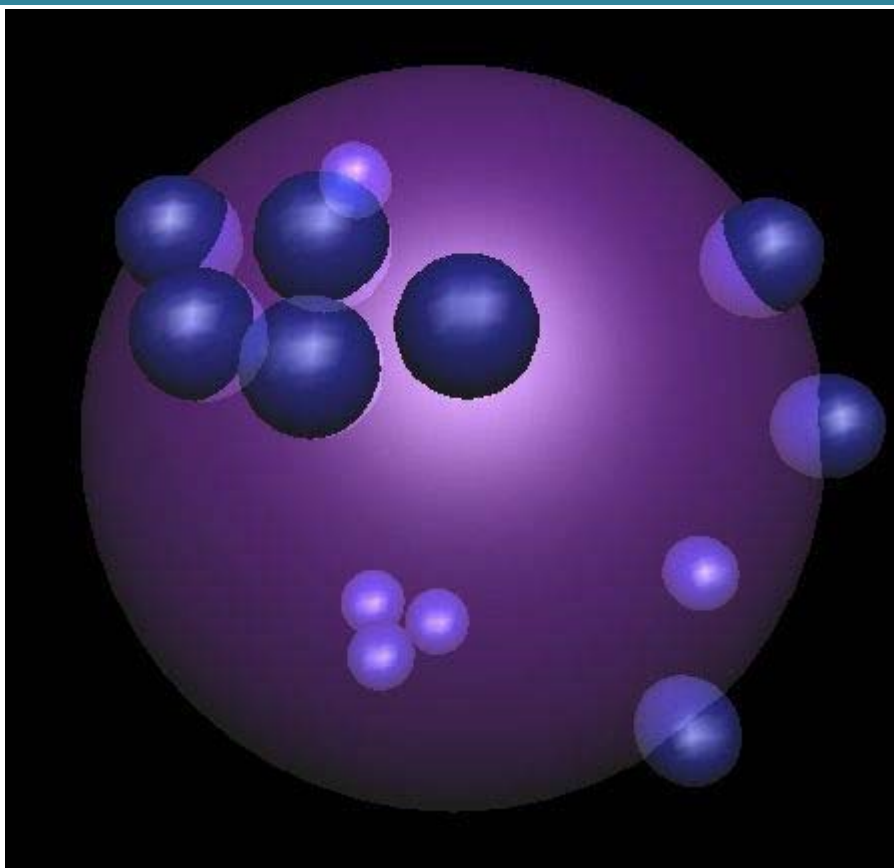
Сомнений не было, на нем отчетливо виднелись следы как от укусов, точно кто-то обрызгал доски невидимой кислотой. Такие же следы, хоть и в меньшем количестве, оказались на письменном столе. Особенно пострадали кипы старых газет и журналов - почти все верхние листы были продырявлены как решето. Эмалированные кастрюли также покрылись изнутри эрозией. Он долго смотрел в оцепенении на комнату, потом принялся собирать шарики. Ведрами носил их в ванну, она наполнилась выше краев, а комната по-прежнему была заполнена ими. Они перекатывались у стен, он чувствовал их тревожное тепло, когда они касались его ног. Шарики были повсюду - матовые груды на полках, на столе, в банках, по углам - целые горы.



morphographic.com

Он возился, напуганный и сбитый с толку, целый день сметал шарики с места на место, наконец заполнил ими частично старый пустой комод и вздохнул с облегчением. Ночью канонада гремела громче обычного. Деревянный ящик комода превратился в огромный резонатор, изрыгающий глухой чудовищный гул, как будто невидимые узники били изнутри колоколами в его стены. На другой день шарики





femto.cs.uiuc.edu

стали уже пересыпаться через предохранительную сетку у двери. Он перенес матрац, одеяло и подушку на письменный стол, и там устроил себе постель. Уселся на нее, поджав ноги. Надо было сразу же принести тиски, мелькнула у него мысль, а теперь что? Выбросить их ночью в реку?

Решил, что так будет лучше всего, однако произнести вслух эту угрозу побоялся. Никто другой их не получит, а себе он оставит несколько штук - не больше. Несмотря ни на что, он был к ним привязан, только теперь к привязанности примешивался страх. Он утопит их... как котят!

Подумал о тачке (иначе не управишься с переноской), но едва он попытался сдвинуть ее с места, как тачка застряла в старом котловане у стены. Ни с чем поплелся домой. Он был слаб, очень слаб. Пришлось отложить. Он решил побольше есть.

Ночь была ужасной. Утомленный, он, несмотря ни на что, уснул. Первый же металлический звук разбудил его, он приподнялся в темноте, а вся комната озарялась короткими зигзагами, вспышки вырывали из тьмы то часть стены, то запыленную полку, то вытертый коврик у кровати, отражались в подрагивающей стеклянной посуде. Вдруг тусклое мерцание пробилось сквозь пододеяльник - значит, и там спряталась какая-то хитрая бестия! Он вытряхнул ее с отвращением.



ok4me2.net

Это кошмарное размножение напоминало пейзаж, озаряемый вспышками молний, с той только разницей, что вместо раскатов грома после маленькой вспышки слышался звон, от которого подрагивали стекла. Человек уснул, прислонившись к стене. На рассвете он снова проснулся и слабо вскрикнул - волна голубых брызг освещала комнату, заливала ее; бесчисленные зигзаги уже почти достигали поверхности стола, который вдруг, сильно качнувшись, отодвинулся от стены, - делаясь,

невидимый шарик оттолкнул его. От этого толчка - он осознал его неумолимую силу - человека бросило в холодный пот. Он смотрел на комнату вытаращенными глазами, бормоча что-то, и опять забылся, окончательно обессилев.

Проснувшись утром, человек почувствовал себя скверно, так скверно, что едва спустился на пол, чтобы выпить остатки холодного горького чая. Его затрясло, когда он погрузился до пояса в мягкую невидимую массу, - шариков было так много, что он едва мог передвигаться и с огромным трудом добрал до стола. Комната наполнилась тяжелым, нагретым воздухом, будто топилась невидимая печь. С ним произошло нечто странное: он скользнул на пол, но не упал - поддержала эластичная упругая масса, и ее прикосновение заполнило его невыразимой тревогой, такое оно было нежное, мягкое, в голову пришла страшная мысль - не проглотил ли он шарик вместе с овсянкой, самый мельчайший, и нынешней ночью во внутренних...

Хотелось убежать. Выйти. Выйти! Не мог открыть дверь. Она приоткрылась на несколько сантиметров, потом эластичная масса, упруго подавшись вперед, задержала ее и не пустила дальше. Он боялся дергать дверь и чувствовал, что у него начинает кружиться голова. Надо выбить стекло, подумал он, но сколько потом возьмет стекольщик?

Дрожа, проложил себе дорогу к письменному столу, влез на него, тупо глядя на комнату, - шарики серым зернистым туманом, еле различимым безмолвным облаком окружали его со всех сторон. Он был голоден, но слезть не решался. Несколько раз неуверенно, глухо вскрикнул с закрытыми глазами:

- На помощь! На помощь!

Человек уснул, когда начало смеркаться. В сгустившемся сумраке комната ожила от вспышек и все более мощных раскатов. Освещаемая изнутри масса росла,

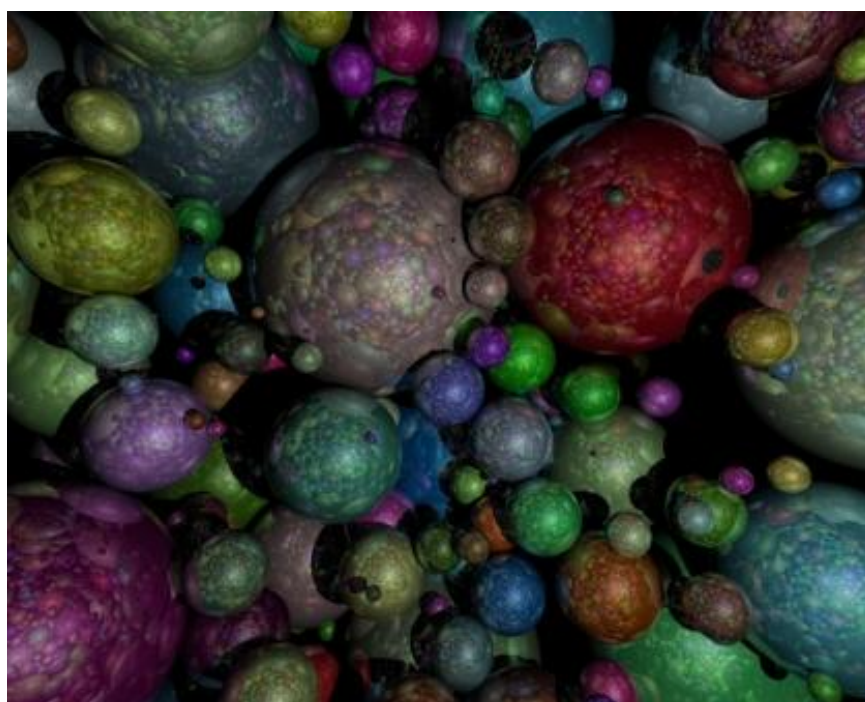


пенилась, медленно вздымалась вверх, колебалась, словно кто-то слегка ее встряхивал. С полок, расталкивая книги, выскакивали и, вычерчивая голубые жирные параболы, разлетались горячие подрагивающие шарики. Один скатился сверху ему на грудь, другой коснулся щеки, третий припал к губам, огромное скопище их облепило матрац вокруг его наполовину облысевшего черепа, они вспыхивали прямо перед его полуоткрытыми глазами, но он уже не просыпался.

На следующую ночь, в третьем часу утра, по дороге в город проезжал грузовик. Он вез молоко в двадцатигаллоновых бидонах. Шофер, утомленный долгой ездой, клевал носом над баранкой. Это было самое тяжелое время, когда просто невозможно побороть сонливость. Вдруг он услышал донесшийся издали раскатистый гул. Машинально притормозил, увидел за деревьями ограду, в глубине - темный сад, в нем одноэтажный домик, окна которого озарялись вспышками.

"Пожар!" - подумал шофер, съехал на обочину, резко затормозил и подбежал к калитке, чтобы разбудить жильцов.

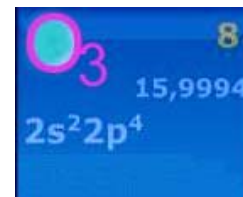
Он уже пробежал половину заросшей травой тропинки, когда увидел, что из окон с остатками разбитых стекол вырывается не пламя, а пенящийся, непрерывно звенящий и искрящийся поток и кипящей массой разливается у стен. По его рукам и лицу заскользило что-то мягкое, словно тысячи невидимых крыльев ночных бабочек. Он подумал, что это сон, когда увидел вокруг на траве и кустах вспышки голубоватых огоньков; левое чердачное оконце засветилось, напоминая широко открытый огромный кошачий глаз, входная дверь затрещала и с грохотом раскололась - и он бросился бежать, все еще видя перед собой гору мерцающей икры, которая с раскатистым гулом разваливала дом.



arbitrary.name



## *О журнале Химия и Химики*



Основные направления журнала:

- **увлекательные статьи**
- **занимательные опыты по химии с подробным описанием и фотографиями**
- **полезные материалы для профессиональных химиков**
- **обсуждение проблем науки и образования**
- **научный юмор**
- **литературные произведения с поучительным смыслом**

- Материалы, публикуемые в журнале, берутся из любых доступных и легальных источников.
- Журнал полностью некоммерческий. Любая реклама на страницах журнала отсутствует.
- При использовании материалов журнала не забывайте делать ссылки.
- Редакция не обязательно разделяет точку зрения автора и не несет ответственности за содержание опубликованных материалов.
- Следующие выпуски журнала будут выходить по мере накопления материала без строгого соблюдения периодичности.

Адрес для переписки: [chemistryandchemists@gmail.com](mailto:chemistryandchemists@gmail.com).

Редакторы:

**В.Н. Витер**

Окончательный вариант номера: *Киев, 02.05.2009*

**А.В. Зубко**