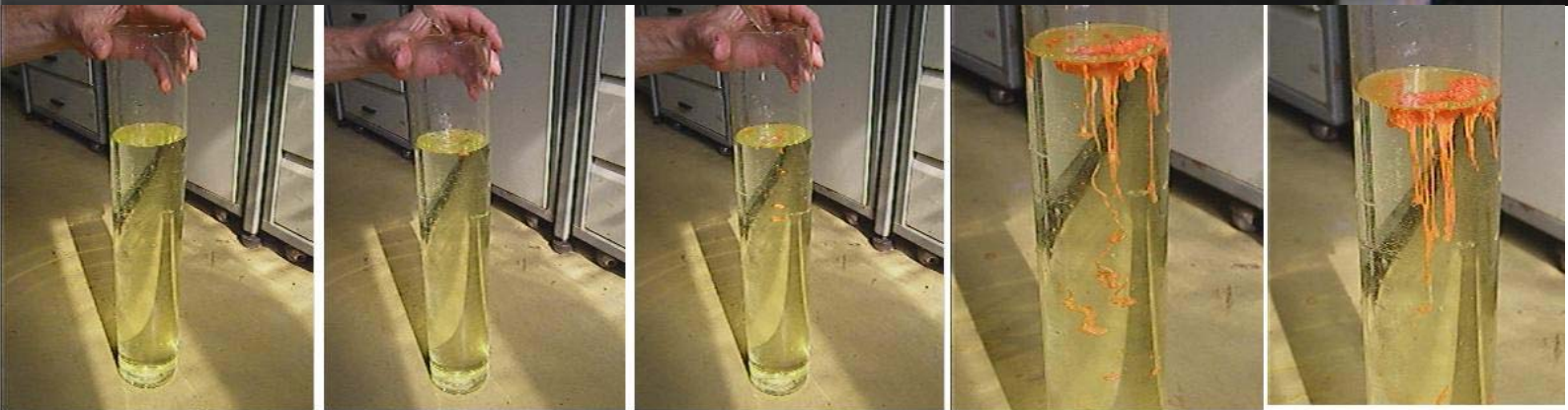


ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

# ХИМИЯ и ХИМИКИ

№ 2 (2008)



для переписки: [chemistryandchemists@gmail.com](mailto:chemistryandchemists@gmail.com)  
домашняя страница: <http://chemistryandchemists.narod.ru/>

| <b>СОДЕРЖАНИЕ</b>  |     |
|--|-----|
| <b>О ХИМИИ И НЕ ТОЛЬКО</b>   |     |
| СИНТЕЗ-ГАЗ КАК АЛЬТЕРНАТИВА НЕФТИ.   | 2   |
| Ч. I. ПРОЦЕСС ФИШЕРА-ТРОПША И ОКСО-СИНТЕЗ                                  | 2   |
| Ч. II. МЕТАНОЛ И СИНТЕЗЫ НА ЕГО ОСНОВЕ                                     | 10  |
| МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ПЛАСТМАСС   | 16  |
| ИПРИТ  | 50  |
| ЭТО НЕ ДОЛЖНО ПОВТОРИТСЯ<br>(химическая война в иллюстрациях)              | 58  |
| <b>ПРАКТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>  |     |
| ФОСФОР   | 62  |
| ОЧИСТКА ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ   | 80  |
| ДВОЙНЫЕ АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ  | 86  |
| РАБОЧЕЕ МЕСТО ХИМИКА (фоторепортаж)  | 92  |
| <b>ЮНЫМ ХИМИКАМ</b>  |     |
| ОЛИМПИАДНЫЕ ЗАДАЧИ   | 94  |
| <b>ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОГО ОБРАЗОВАНИЯ</b>                                   |     |
| ПЯТОЕ ПРАВИЛО АРИФМЕТИКИ   | 97  |
| ИНОГДА САМОЕ ТРУДНОЕ — УВИДЕТЬ ОЧЕВИДНОЕ!                                  | 105 |
| ПРЕПОДАВАНИЕ ХИМИИ: ВЗГЛЯД НАУЧНОГО РАБОТНИКА.                             | 112 |
| ЦИТАТЫ   | 115 |
| <b>ЮМОР</b>  |     |
| СУПЕРУДОБРЕНИЕ   | 116 |
| ЛЕКЦИЯ О ЖИДКОМ ВОЗДУХЕ  | 116 |
| КЛАССИКА и КЛАССИКИ  | 118 |
| ОСНОВНОЙ ЗАКОН ЭКОНОМИКИ   | 118 |
| ЧЕРНЫЙ ЮМОР.<br>Аннотация по применению Цианистого калия® (Kalii cyanidum) | 119 |
| РАЗНОЕ   | 121 |
| <b>ВЕСЕЛЫЕ КАРТИНКИ</b><br>(Гугл знает лучше, что именно Вам нужно!)       | 122 |
| <b>ЛИТПОРТАЛ</b>   |     |
| ПРО ФЕДОТА-СТРЕЛЬЦА  | 123 |
| <b>ОБРАЩЕНИЕ К ЧИТАТЕЛЯМ</b>   |     |
|  | 147 |

адрес для переписки: [chemistryandchemists@gmail.com](mailto:chemistryandchemists@gmail.com)  
домашняя страница: <http://chemistryandchemists.narod.ru/>

## О ХИМИИ И НЕ ТОЛЬКО

## СИНТЕЗ-ГАЗ КАК АЛЬТЕРНАТИВА НЕФТИ.

Ч. I. ПРОЦЕСС ФИШЕРА-ТРОПША И ОКСО-СИНТЕЗ

Э.А. Караханов

Статья посвящена использованию синтез-газа в качестве альтернативного нефти сырья для производства искусственного жидкого топлива, углеводородов (синтез Фишера-Тропша) и альдегидов (гидроформилирование или оксо-синтез). Обсуждаются механизмы рассматриваемых реакций

## ВВЕДЕНИЕ

История знает немало примеров, когда в силу острой необходимости рождались новые оригинальные подходы к решению давно существующих жизненно важных проблем. Так, в предвоенной Германии, лишенной доступа к нефтяным источникам, назревал жесткий дефицит топлива, необходимого для функционирования мощной военной техники. Располагая значительными запасами ископаемого угля, Германия была вынуждена искать пути его превращения в жидкое топливо. Эта проблема была успешно решена усилиями превосходных химиков, из которых прежде всего следует упомянуть Франца Фишера, директора Института кайзера Вильгельма по изучению угля.

В 1926 году была опубликована работа Ф. Фишера и Г. Тропша "О прямом синтезе нефтяных углеводородов при обыкновенном давлении", в которой сообщалось, что при восстановлении водородом монооксида углерода при атмосферном давлении в присутствии различных катализаторов (железо - оксид цинка или кобальт - оксид хрома) при 270°C получаются жидкие и даже твердые гомологи метана.

Так возник знаменитый синтез углеводородов из монооксида углерода и водорода, называемый с тех пор синтезом Фишера-Тропша. Смесь CO и H<sub>2</sub> в различных соотношениях, называемая синтез-газом, легко может быть получена как из угля, так и из любого другого углеродсодержащего сырья.

Следует отметить, что к моменту разработки синтеза Фишера-Тропша существовал другой способ получения жидкого топлива - не из синтез-газа, а непосредственно из угля прямой гидрогенизацией. В этой области значительных успехов добился также немецкий химик Ф. Бергиус, который в 1911 году получил из угля бензин. Справедливости ради подчеркнем, что синтез Фишера-Тропша возник не на пустом месте - к тому времени существовали научные предпосылки, которые базировались на достижениях органической химии и гетерогенного катализа. Еще в 1902 году П. Сабатье и Ж. Сандеран впервые получили метан из CO и H<sub>2</sub>. В 1908 году Е. Орлов открыл, что при пропускании монооксида углерода и водорода над катализатором, состоящим из никеля и палладия, нанесенных на уголь, образуется этилен.

Промышленность искусственного жидкого топлива достигла наибольшего подъема в годы второй мировой войны. Достаточно сказать, что синтетическое топливо почти полностью покрывало потребности Германии в авиационном бензине. После 1945 года в связи с бурным развитием нефтедобычи и падением цен на нефть отпала необходимость синтеза жидких топлив из CO и H<sub>2</sub>. Наступил нефтехимический бум. Однако в 1973 году разразился нефтяной кризис - нефтедобывающие страны ОПЕК (Организация стран - экспортеров нефти - Organization of Petroleum Exporting Countries) резко повысили цены на сырую нефть, и мировое сообщество вынуждено было осознать реальную угрозу истощения в обозримые сроки дешевых и доступных нефтяных ресурсов. Энергетический шок 70-х годов возродил интерес ученых и промышленников к использованию альтернативного нефти сырья, и здесь первое место, бесспорно, принадлежит углю. Мировые запасы угля огромны, они, по различным оценкам, более чем в 50 раз превосходят нефтяные ресурсы, и их может хватить на сотни

лет. Нет никаких сомнений, что в обозримом будущем использование синтез-газа будет играть ключевую роль не только и не столько для производства "угольных" топлив (здесь трудно пока конкурировать с нефтяным топливом), но прежде всего для целей органического синтеза. В настоящее время в промышленном масштабе по методу Фишера-Тропша получают бензин, газойль и парафины только в Южной Африке. На установках фирмы "Sasol" производят около 5 млн т в год жидких углеводородов.

Отражением интенсификации исследований по синтезам на основе CO и H<sub>2</sub> является резкое возрастание публикаций, посвященных химии одноуглеродных молекул (так называемая C<sub>1</sub>-химия). С 1984 года начал издаваться международный журнал "C1-Molecule Chemistry". Таким образом, мы являемся свидетелями наступающего ренессанса в истории углехимии. Рассмотрим некоторые пути превращения синтез-газа, приводящие к получению как углеводородов, так и некоторых ценных кислородсодержащих соединений. Важнейшая роль в превращениях CO принадлежит гетерогенному и гомогенному катализу [1-3].

### ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА

Первым способом получения синтез-газа была газификация каменного угля, которая была осуществлена еще в 30-е годы XIX века в Англии с целью получения горючих газов: водорода, метана, монооксида углерода. Этот процесс широко использовался во многих странах до середины 50-х годов XX века, а затем был вытеснен методами, основанными на использовании природного газа и нефти. Однако в связи с сокращением нефтяных ресурсов значение процесса газификации снова стало возрастать.

В настоящее время существуют три основных промышленных метода получения синтез-газа.

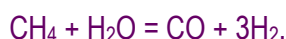
1. Газификация угля. Процесс основан на взаимодействии угля с водяным паром:



Эта реакция является эндотермической, равновесие сдвигается вправо при температурах 900-1000°C. Разработаны технологические процессы, использующие парокислородное дутье, при котором наряду с упомянутой реакцией протекает экзотермическая реакция сгорания угля, обеспечивающая нужный тепловой баланс:

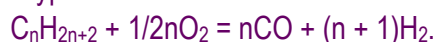


2. Конверсия метана. Реакция взаимодействия метана с водяным паром проводится в присутствии никелевых катализаторов (Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при повышенных температурах (800-900°C) и давлении:



В качестве сырья вместо метана может быть использовано любое углеводородное сырье.

3. Парциальное окисление углеводородов. Процесс заключается в неполном термическом окислении углеводородов при температурах выше 1300°C:



Способ применим к любому углеводородному сырью, но наиболее часто в промышленности используют высококипящую фракцию нефти - мазут.

Соотношение CO : H<sub>2</sub> существенно зависит от применяемого способа получения синтез-газа. При газификации угля и парциальном окислении это соотношение близко к 1 : 1, тогда как при конверсии метана соотношение CO : H<sub>2</sub> составляет 1 : 3. В настоящее время разрабатываются проекты подземной газификации, то есть газификации угля непосредственно в пласте. Интересно, что эта идея была высказана Д.И. Менделеевым более 100 лет назад. В перспективе синтез-газ будут получать газификацией не только угля, но и других источников углерода вплоть до городских и сельскохозяйственных отходов.

## МОНООКСИД УГЛЕРОДА, КАРБОНИЛЫ МЕТАЛЛОВ И ПРАВИЛО 18 ЭЛЕКТРОНОВ

Многочисленные синтезы на базе монооксида углерода и водорода представляют громадный как практический, так и теоретический интерес, так как позволяют из двух простейших веществ получать ценнейшие органические соединения. И здесь определяющую роль играет катализ переходными металлами, которые способны активировать инертные молекулы CO и H<sub>2</sub>. Активация молекул - это перевод их в более реакционноспособное состояние. Особо следует отметить, что в превращениях синтез-газа широкое развитие получил новый тип катализа - катализ комплексами переходных металлов или металлокомплексный катализ (см. статью О.Н. Темкина [4]).

Так ли инертна молекула CO? Представления об инертности монооксида углерода носят условный характер. Еще в 1890 году Монд получил из металлического никеля и монооксида углерода первое карбонильное соединение металла, летучую жидкость с температурой кипения 43°C - Ni(CO)<sub>4</sub>. Интересна история этого открытия, которое можно отнести к случайным. Монд, исследуя причины быстрой коррозии никелевых реакторов в производстве соды из NaCl, аммиака и CO<sub>2</sub>, нашел, что причиной коррозии является наличие в CO<sub>2</sub> примесей монооксида углерода, который реагировал с никелем с образованием тетракарбонила Ni(CO)<sub>4</sub>. Это открытие позволило Монду в дальнейшем разработать способы очистки никеля через получение летучего карбонила никеля и последующего его термического разложения снова до никеля и CO. Через 25 лет также случайно был открыт карбонил железа - Fe(CO)<sub>5</sub>. Когда на фирме BASF вскрыли давно забытый стальной баллон с CO, на дне его обнаружили желтую жидкость - пентакарбонил железа, который постепенно образовался в результате реакции металлического железа с CO под повышенным давлением. Поскольку карбонилы металлов являются весьма токсичными соединениями, поначалу отношение к ним химиков было весьма прохладным, однако в дальнейшем были открыты удивительные свойства, в том числе каталитические, которые определили их широкое применение, особенно в химии монооксида углерода. Отметим, что многие металлы в мелкодисперсном состоянии могут непосредственно вступать в реакцию с монооксидом углерода, но таким способом получают только карбонилы никеля и железа. Карбонилы других металлов получают при восстановлении их соединений в присутствии CO при высоких давлениях.

Состав карбонильных комплексов переходных металлов можно предсказать на основании правила 18 электронов, согласно которому комплекс будет стабильным, если сумма валентных электронов металла и электронов, предоставленных лигандом, в нашем случае CO, будет равна 18, так как при этом электронная конфигурация соответствует устойчивой конфигурации атомов благородных газов (криптона).

Молекула монооксида углерода имеет неподеленные пары электронов, при этом пара электронов на углероде может быть предоставлена для образования связи с металлом по донорно-акцепторному типу. В качестве примера рассмотрим структуру карбонилы железа и никеля Fe(CO)<sub>5</sub> и Ni(CO)<sub>4</sub>. Атомы железа и никеля имеют соответственно 8 и 10 валентных электронов, и для заполнения электронной оболочки атома до конфигурации атома благородного газа криптона недостает 10 и 8 электронов, и поэтому при образовании карбонилы атому железа должны предоставить электронные пары пять молекул CO, а атому никеля - четыре.

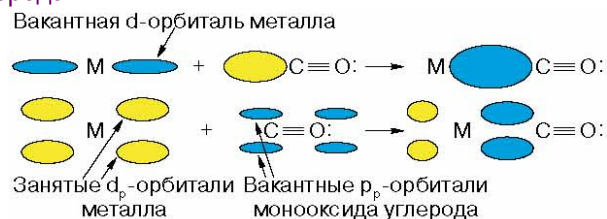
Переходные металлы, имеющие нечетное число валентных электронов, образуют биядерные карбонильные комплексы. Так, для кобальта, имеющего девять валентных электронов, до устойчивой электронной конфигурации не хватает девяти электронов. Одноядерные комплексы за счет принятия четырех пар от молекул CO будут иметь неспаренные электроны, и такие частицы радикального характера взаимодействуют друг с другом с образованием связи металл-металл, и в результате образуется димерный комплекс Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>.

Взаимодействие или координация монооксида углерода с металлом приводит к перераспределению электронной плотности не только на CO, но и на металле, что существенно влияет

на реакционную способность карбонильного комплекса. Наиболее распространен так называемый линейный тип координации CO:



При этом происходит не только s-взаимодействие за счет свободной пары электронов углерода, но и p-взаимодействие за счет передачи электронов с d-орбитали металла на энергетически доступные вакантные орбитали углерода:

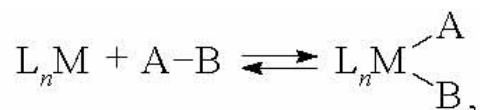


При описанном взаимодействии связь металл-углерод приобретает некоторую кратность и становится короче по сравнению с простой связью металл-углерод, а связь углерод-кислород удлинится по сравнению с тройными связями.

Помимо активации CO для протекания каталитических реакций необходима также активация водорода - другой реагирующей молекулы синтез-газа. Хорошо известно, что молекулярный водород активируют как металлы, так и многие комплексы переходных металлов, при этом происходит распад молекулы водорода и образуются гидридные комплексы переходных металлов.

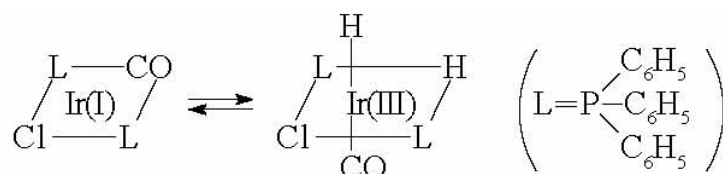
#### ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КЛЮЧЕВЫХ РЕАКЦИЯХ В КАТАЛИЗЕ

Отметим несколько важных ключевых реакций в металлокомплексном катализе. Это прежде всего реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования. Окислительное присоединение - это реакции присоединения нейтральных молекул A-B, например H<sub>2</sub> или галогена, к металлическому центру комплекса. При этом металл окисляется, что сопровождается повышением его координационного числа:



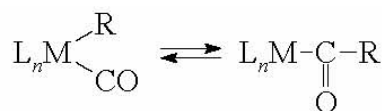
где L - лиганд. Такое присоединение сопровождается расщеплением связи A-B.

Очень важна реакция окислительного присоединения молекулы водорода, в результате которой происходит ее активация. Широкую известность получила открытая Васко и Дилуцио реакция окислительного присоединения водорода к плоскоквадратному комплексу одновалентного иридия. В результате степень окисления иридия возрастает от I до III:

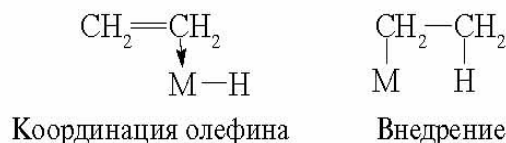


Реакция, обратная окислительному присоединению, называется восстановительным элиминированием, при этом степень окисления и координационное число металла уменьшаются на два.

Отметим также реакцию миграционного внедрения, которая заключается во внедрении ненасыщенных соединений по связи металл-углерод и металл-водород. Реакция внедрения CO является ключевой для многих процессов с участием синтез-газа:

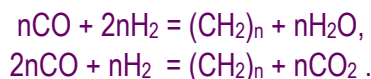


Внедрение олефина - важнейшая реакция среди каталитических превращений олефинов: гидрирования, гидроформилирования и др.



### СИНТЕЗ ФИШЕРА-ТРОПША

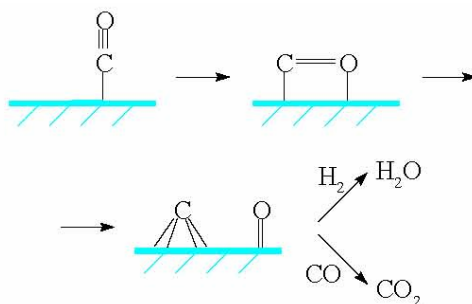
Синтез Фишера-Тропша может рассматриваться как реакция восстановительной олигомеризации монооксида углерода, при которой образуются углерод-углеродные связи, и в общем виде она представляет собой сложную комбинацию ряда гетерогенных реакций, которую можно представить суммарными уравнениями:



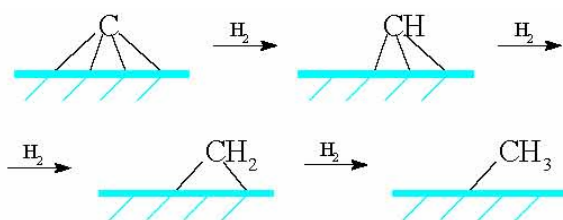
Продуктами реакции являются алканы, алкены и кислородсодержащие соединения, то есть образуется сложная смесь продуктов, характерная для реакции полимеризации. Первичными продуктами синтеза Фишера-Тропша являются  $\alpha$ - и  $\beta$ -олефины, которые превращаются в алканы в результате последующего гидрирования. Природа применяемого катализатора, температура, соотношение CO и H<sub>2</sub> существенно сказываются на распределении продуктов. Так, при использовании железных катализаторов велика доля олефинов, тогда как в случае кобальтовых катализаторов, обладающих гидрирующей активностью, преимущественно образуются насыщенные углеводороды.

В настоящее время в качестве катализаторов синтеза Фишера-Тропша в зависимости от поставленных задач (повышение выхода бензиновой фракции, увеличение выхода низших олефинов и др.) используются как высокодисперсные железные катализаторы, нанесенные на оксиды алюминия, кремния и магния, так и биметаллические катализаторы: железо-марганцевые, железо-молибденовые и др.

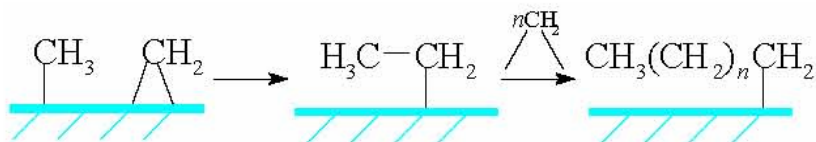
За 70 лет с момента открытия синтеза не утихают споры по поводу механизма реакции. В настоящее время рассматриваются три различных механизма. Первый механизм, называемый карбидным, впервые предложенный Фишером и Тропшем и в дальнейшем нашедший поддержку у других исследователей, предполагает образование C-C-связей в результате олигомеризации метиленовых фрагментов на поверхности катализатора. На первой стадии происходит адсорбция CO и образуется поверхностный карбид, а кислород превращается в воду или CO<sub>2</sub>:



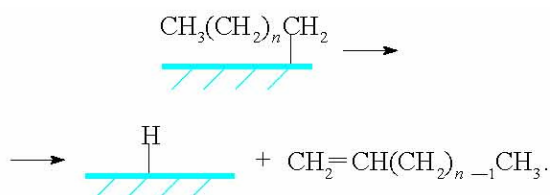
На второй стадии поверхностный карбид гидрируется с образованием фрагментов CH<sub>x</sub> (x = 1-3):



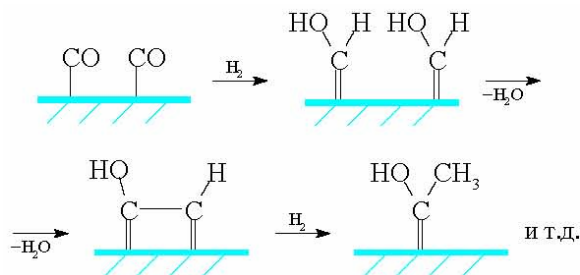
Удлинение цепи происходит в результате реакции поверхностных метила и метилена и далее путем внедрения метиленовых групп идет рост цепи:



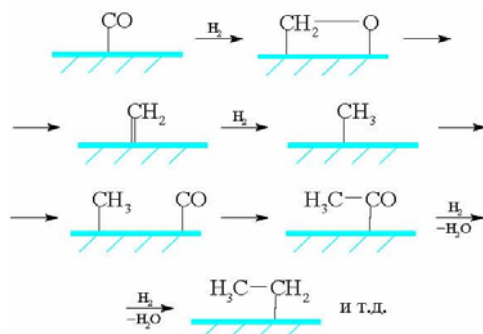
Стадия обрыва цепи происходит в результате десорбции алкена с поверхности катализатора:



Второй механизм, названный гидроксикарбеновым, предполагает также гидрирование координированного на металле СО с образованием поверхностных гидроксикарбеновых фрагментов, в результате конденсации которых и происходит образование С-С-связей:



Третий механизм, который можно назвать механизмом внедрения, предполагает образование С-С-связей в результате внедрения СО по связи металл-углерод (о способности СО к внедрению по связи металл-алкил говорилось выше):

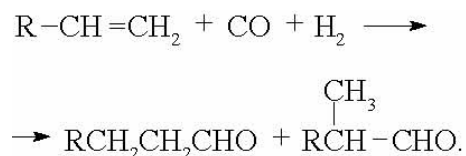




Накоплен достаточно богатый экспериментальный материал, свидетельствующий в пользу того или иного варианта механизма, однако приходится констатировать, что к настоящему моменту невозможно сделать однозначный выбор между ними. Можно предположить, что в связи с большой важностью синтеза Фишера-Тропша исследования в этом направлении будут интенсивно продолжаться и мы станем свидетелями новых воззрений на механизмы протекающих реакций.

### ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ

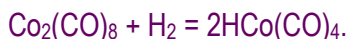
Одним из наиболее важных примеров промышленных процессов с участием синтез-газа является реакция гидроформилирования (оксо-синтез). В 1938 году Релен, исследуя механизм синтеза Фишера-Тропша, открыл эту замечательную реакцию, значение которой трудно переоценить. В этом процессе алкены в присутствии катализаторов, главным образом кобальтовых или родиевых, при давлениях свыше 100 атм и температурах 140-180°C взаимодействуют с синтез-газом и превращаются в альдегиды - важнейшие полупродукты в производстве спиртов, карбоновых кислот, аминов, многоатомных спиртов и др. В результате реакции гидроформилирования получаются альдегиды с прямой и разветвленной цепью, содержащие на один атом углерода больше, чем в исходной молекуле:



Наиболее ценными являются нормальные альдегиды, тогда как альдегиды изо-строения можно рассматривать как нежелательные побочные продукты. Мировое производство альдегидов по процессу гидроформилирования достигает 7 млн т в год, при этом около половины приходится на н-масляный альдегид, из которого получают н-бутиловый спирт. Альдольной конденсацией с последующим гидрированием получают 2-этилгексанол, используемый для производства пластификаторов поливинилхлорида.

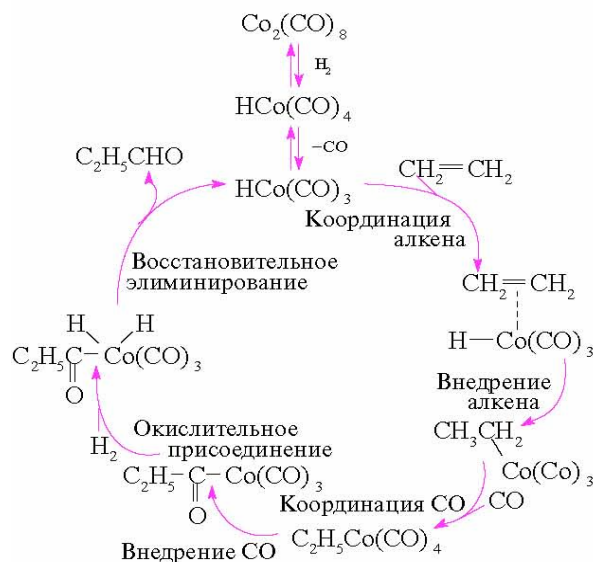
В качестве катализаторов гидроформилирования наиболее широко используются карбонилы кобальта, в последнее время описано применение родиевых катализаторов, которые позволяют проводить процесс в более мягких условиях.

Механизм гидроформилирования основан на комбинации фундаментальных процессов, описанных выше: координации и внедрения олефинов и CO, окислительного присоединения и восстановительного элиминирования. В качестве примера рассмотрим механизм гидроформилирования этилена с использованием катализатора - октакарбонилдикообальта  $Co_2(CO)_8$ . Показано, что само гидроформилирование катализируется растворимым гидрокарбонилем кобальта  $HCo(CO)_4$ , в который под действием водорода превращается  $Co_2(CO)_8$ :



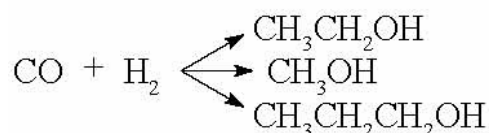
В результате диссоциации  $HCo(CO)_4 = HCo(CO)_3 + CO$  образуется координационно ненасыщенный интермедиат  $HCo(CO)_3$ , на котором и координируется этилен. Далее происходит внедрение этилена по связи Co-H и образуется этилкобальтовый комплекс, затем - координация и внедрение CO по связи Co-C с образованием ацилкобальтового комплекса. Окислительное присоединение водорода к кобальту и последующее восстановительное элиминирование приводят к

альдегиду, катализатор регенерируется, и процесс продолжается. Механизм гидроформилирования можно наглядно представить в виде каталитического цикла:



### ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Огромное значение имеет освоенный в 20-е годы процесс получения из синтез-газа метанола - важнейшего продукта химической промышленности. В то же время прямой синтез других кислородсодержащих соединений из синтез-газа также представляется весьма привлекательным. Описано применение синтез-газа для получения спиртов состава  $\text{C}_1\text{-C}_4$  (низших спиртов), из которых затем дегидратацией получают низшие олефины. В 70-е годы были предложены катализаторы сложного состава, состоящие из оксидов меди, кобальта, хрома, ванадия, марганца и солей щелочных металлов, которые позволили получить из синтез-газа спирты нормального строения состава  $\text{C}_1\text{-C}_4$  при температуре  $250^\circ\text{C}$  и давлении всего 6 атм:



В литературе описано образование из синтез-газа самых различных кислородсодержащих соединений, например: ацетальдегида, уксусной кислоты, этиленгликоля и др.

Все эти реакции представляются вполне реальными. К сожалению, эти способы в настоящее время не могут конкурировать с уже освоенными промышленными процессами, поскольку протекают в очень жестких условиях и с небольшой селективностью. Можно надеяться, что поиски новых эффективных методов промышленного использования синтез-газа будут интенсивно продолжаться, и нет сомнения, что у этой области большое будущее.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Катализ в  $\text{C}_1$ -химии / Под ред. Л. Кайма. Л.: Химия, 1987. 296 с.
2. Караханов Э.А. Что такое нефтехимия // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 2. С. 65-73.
3. Харитонов Ю.Я. Комплексные соединения // Там же. № 1. С. 48-56.
4. Темкин О.Н. Каталитическая химия // Там же. С. 57-65

## СИНТЕЗ-ГАЗ КАК АЛЬТЕРНАТИВА НЕФТИ.

### ЧАСТЬ II. МЕТАНОЛ И СИНТЕЗЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

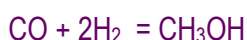
Э.А. Караханов

Рассмотрены пути синтеза органических соединений и жидкого топлива, основанные на использовании альтернативного нефти сырья. Показана ключевая роль метанола в решении данной проблемы. Описаны новые промышленные процессы.

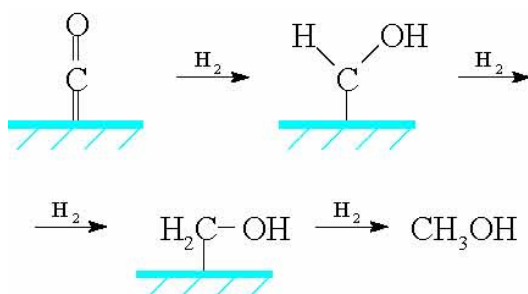
Метанол, один из основных продуктов многотоннажной химии, широко используется для получения множества ценных химических веществ: формальдегида, сложных эфиров, аминов, растворителей, уксусной кислоты. Мировое производство метанола превышает 20 млн т в год, и спрос на него постоянно растет, что связано с наметившейся тенденцией использовать метанол в новых областях, например для получения высокооктановых бензинов, топлива для электростанций, как сырья для синтеза белка и т.д.

С этапами изучения химии метанола связаны имена величайших химиков. Впервые метанол был обнаружен еще в середине XVII века Робертом Бойлем при изучении продуктов перегонки дерева, однако в чистом виде метиловый спирт, или древесный, получаемый этим способом, был выделен только через 200 лет: тогда впервые удалось очистить его от примесей сопутствующих веществ, прежде всего уксусной кислоты и ацетона. В 1857 году Марселен Бертло получил метанол омылением хлористого метила. Процесс сухой перегонки древесины долгое время оставался, пожалуй, единственным способом производства метанола. Сейчас он полностью вытеснен каталитическим синтезом из оксида углерода и водорода. Получение метанола из синтез-газа впервые было осуществлено в Германии в 1923 году фирмой BASF. Процесс проводился под давлением 100-300 атм на оксидных цинк-хромовых катализаторах ( $ZnO-Cr_2O_3$ ) в интервале температур 320-400°C, производительность первой промышленной установки доходила до 20 т/сут. Интересно, что в 1927 году в США был реализован промышленный синтез метанола, основанный не только на монооксиде, но и на диоксиде углерода. В настоящее время в результате развития и усовершенствования процесса получения метанола из синтез-газа используются реакторы большой мощности с производительностью до 2000 т метанола в сутки. Разработаны более активные катализаторы на основе оксидов цинка и меди, которые позволили смягчить условия синтеза - снизить давление до 50-100 атм, а температуру - до 250°C.

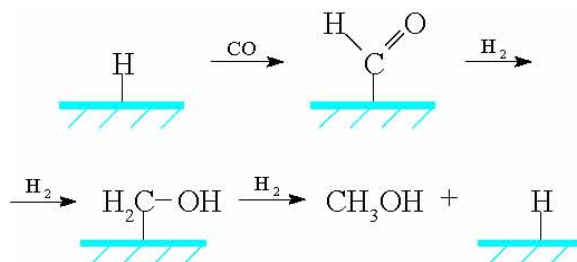
Суммарная реакция образования метанола:



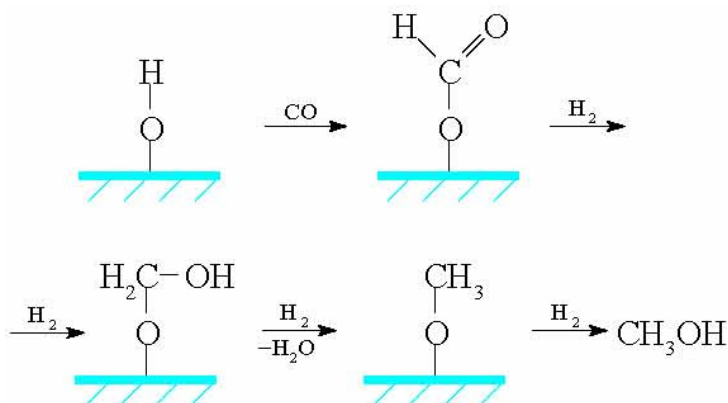
является сильно экзотермичной. Поскольку реакция протекает с уменьшением объема, повышение давления способствует увеличению конверсии синтез-газа. Было предложено несколько механизмов образования метанола. Один из них предполагает ряд последовательных стадий гидрирования хемосорбированного на катализаторе монооксида углерода, при этом образуются промежуточные поверхностные соединения:



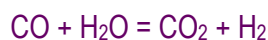
Второй механизм предполагает образование поверхностного гидрида, внедрение монооксида углерода в связь металл-водород с образованием поверхностного формильного производного, дальнейшее гидрирование которого приводит к образованию гидроксиметиленового производного, аналогичного приведенному в предыдущей схеме:



Согласно третьему механизму, CO внедряется в поверхностный гидроксил, при этом образуются промежуточные соединения, связанные с поверхностью катализатора через кислородный мостик. Последующее гидрирование образующегося формиата и дегидратация приводят к метанолу:



Следует отметить еще один экспериментально обоснованный механизм синтеза (А.Я. Розовский), согласно которому метанол образуется при восстановлении диоксида углерода. Монооксид углерода является лишь источником  $\text{CO}_2$ :

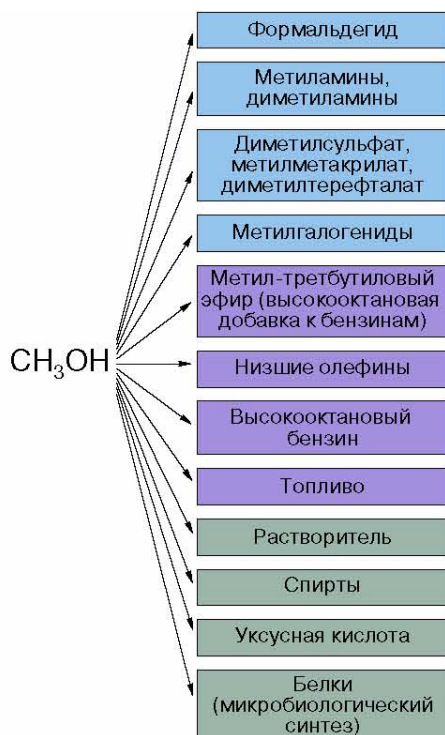


Как и во многих других случаях, однозначное установление истинных механизмов химических реакций представляет значительную трудность, и до сих пор в синтезе метанола имеются неразгаданные моменты.

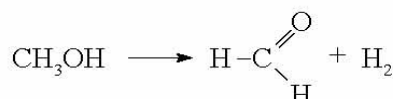
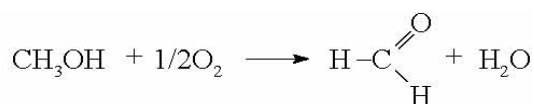
## СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ МЕТАНОЛА

Значительный рост темпов производства метанола связан, с одной стороны, со все расширяющимися сферами его применения и, с другой - с возрастающим дефицитом природного сырья (нефть, газ). Ниже показаны некоторые направления использования метанола.

Рассмотрим наиболее важные из них.

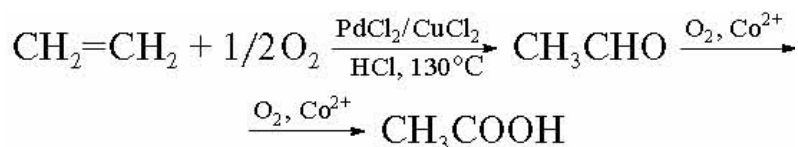


Получение формальдегида. Более 40% производимого метанола идет на получение формальдегида. Производство формальдегида в крупных масштабах обусловлено использованием его для получения ценных веществ, прежде всего формальдегидных смол, находящих широкое применение в промышленности полимеров: фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных и др. На это расходуется более 60% производимого формальдегида. Следует упомянуть использование формальдегида в качестве промежуточного вещества для получения изопрена, гексаметилентетрамина (уротропина), пентаэритрита и других ценных продуктов. Переработка метанола в формальдегид осуществляется двумя основными каталитическими способами: окислением его воздухом и дегидрированием:



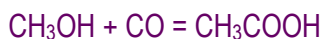
Окисление метанола в формальдегид проводится с использованием серебряного катализатора при температуре 650°C и атмосферном давлении. Это хорошо освоенный технологический процесс (BASF), и 80% формальдегида получается именно по этому методу. Недавно разработан более перспективный способ, основанный на использовании железо-молибденовых катализаторов. При этом реакция проводится при 300°C. В обоих процессах степень превращения составляет 99%. Процесс дегидрирования метанола, осуществленный на цинк-медных катализаторах при 600°C, пока не получил широкого развития, однако он является очень перспективным, поскольку позволяет получать формальдегид, не содержащий воды.

Уксусная кислота. Уксусная кислота - важнейший химический продукт, который широко используется в промышленности для получения сложных эфиров, мономеров (винилацетат), в пищевой промышленности и т.д. Мировое производство ее достигает 5 млн т в год. Получение уксусной кислоты до недавнего времени базировалось на нефтехимическом сырье. В Уокер-процессе этилен в мягких условиях окисляют кислородом воздуха до ацетальдегида в присутствии каталитической системы  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{CuCl}_2$ . Далее ацетальдегид окисляется до уксусной кислоты:



По другому методу уксусную кислоту получают при окислении н-бутана при температуре 200°C и давлении 50 атм в присутствии кобальтового катализатора.

Изящный Уокер-процесс - один из символов развития нефтехимии - постепенно замещается новыми методами, основанными на использовании угольного сырья. Разработаны способы получения уксусной кислоты из метанола:

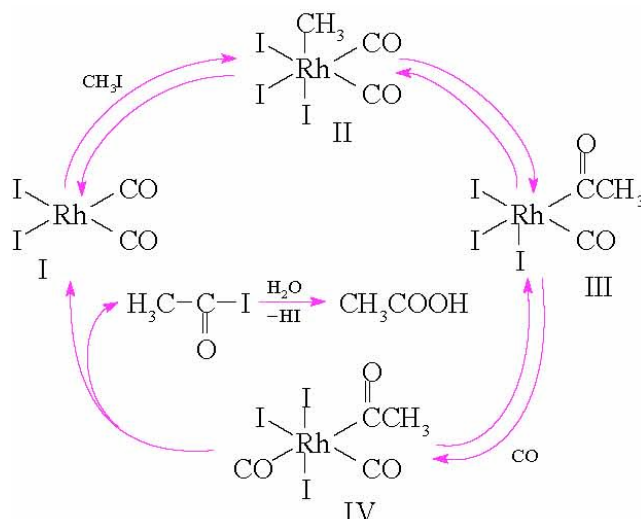


Эта реакция, имеющая большое промышленное значение, является прекрасным примером, иллюстрирующим успехи гомогенного катализа. Поскольку оба компонента реакции -  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CO}$  - могут быть получены из угля, процесс карбонилирования должен стать более экономичным по мере роста цен на нефть. Существуют два промышленных процесса карбонилирования метанола. В более старом методе, разработанном на фирме BASF, использовали кобальтовый катализатор, условия реакции были жесткими: температура  $250^\circ\text{C}$  и давление 500-700 атм. В другом процессе, освоенном фирмой "Monsanto", применяли родиевый катализатор, реакцию проводили при более низких температурах ( $150\text{-}200^\circ\text{C}$ ) и давлении (1-40 атм). Интересна история открытия этого процесса. Ученые компании исследовали гидроформилирование с использованием родийфосфиновых катализаторов. Технический директор нефтехимического отдела предложил использовать этот же катализатор для карбонилирования метанола. Результаты опытов оказались отрицательными, и это связали с трудностью образования связи металл-углерод. Однако, вспомнив лекцию консультанта компании о легком окислительном присоединении иодистого метила к металлокомплексам, исследователи решили добавить в реакционную смесь иодный промотор и получили блестящий результат, которому сперва не поверили. Подобное открытие было сделано также учеными конкурирующей компании "Union Carbide", те отстали всего на несколько месяцев. Команда по разработке технологии карбонилирования метанола всего через 5 месяцев интенсивной работы создала промышленный процесс Монсанта, с помощью которого в 1970 году было получено 150 тыс. т уксусной кислоты. Этот процесс стал предвестником той области науки, которая получила название  $\text{C}_1$ -химии.

Механизм карбонилирования был тщательно исследован. Иодистый метил, необходимый для осуществления реакции, получается по уравнению



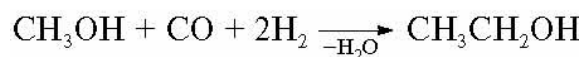
Каталитический цикл может быть представлен так:



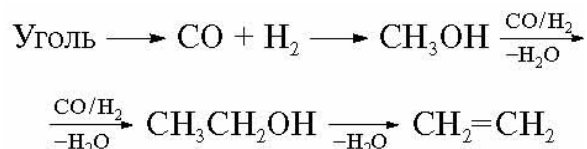
К плоскоквадратному комплексу  $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$ - (I) окислительно присоединяется иодистый метил с образованием шестикоординационного комплекса II, затем в результате внедрения  $\text{CO}$  по связи метил-родий образуется ацетилродиевый комплекс (III). Восстановительное элиминирование иодангидрида уксусной кислоты регенерирует катализатор, а гидролиз иодангидрида дает уксусную кислоту.

Гомологизация метанола. Гомологизацией называется реакция, в результате которой органическое соединение превращается в свой гомолог путем внедрения метиленовой группы. В 1940

году впервые была осуществлена катализируемая оксидом кобальта при давлении 600 атм реакция метанола с синтез-газом с образованием в качестве основного продукта этанола:



Впоследствии эта реакция, названная гомологизацией, вызвала огромный интерес у химиков. Ее привлекательность связана с возможностью получения этилена из угольного сырья по схеме:



Применение в качестве катализаторов карбонила кобальта  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  позволило понизить давление до 250 атм, при этом степень превращения метанола составила 70%, а основной продукт - этанол образовывался с селективностью 40%. Побочными продуктами реакции являются ацетальдегид и эфиры уксусной кислоты. В дальнейшем были предложены более селективные катализаторы на основе соединений кобальта и рутения с добавками фосфиновых лигандов и было установлено, что реакцию можно ускорить с помощью введения промоторов - иодид-ионов. В настоящее время удалось достичь селективности по этанолу 90%. Хотя механизм гомологизации до конца не установлен, можно считать, что он близок к механизму карбонилирования метанола.

### МЕТАНОЛ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЬ

Важнейшей проблемой в настоящее время является поиск альтернативных энергоносителей. Это связано не только с наступающим дефицитом нефтяного сырья, но и с проблемами экологии. Транспорт потребляет около 40% нефти, добываемой в мире. Использование углеводородного топлива в двигателях внутреннего сгорания сопровождается выбросами в атмосферу огромного количества вредных веществ: оксидов азота, монооксида углерода и др. Весьма привлекательным представляется возможность использования в качестве моторного топлива спиртов. При этом значительно уменьшаются вредные выбросы. Сама проблема использования спиртов в качестве топлива не нова, и в некоторых европейских странах в 20-30-е годы были изданы законы, предписывающие добавление спирта к бензину.

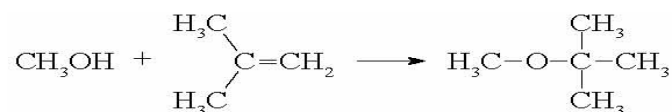
По некоторым физико-химическим свойствам (теплота сгорания, октановое число и др.) метанол приближается, а по такой важнейшей характеристике, как теплота испарения, даже превосходит лучшие углеводородные топлива. Однако высокая гидрофильность метанола, токсичность, агрессивность по отношению к некоторым металлам, небольшая теплоемкость сдерживают его применение для двигателей внутреннего сгорания. К тому же использование метанола в качестве чистого топлива требует значительного переоборудования двигателей. Более экономичным путем представляется поэтому переработка метанола в бензин. В 70-е годы сотрудники фирмы "Mobil" создали новый класс синтетических высококремнеземных цеолитов, названных ZSM-5. Использование этих цеолитов в качестве катализаторов открыло возможность превращения метанола в смесь алифатических и ароматических углеводородов при температуре 350-400°C и давлении 15 атм. Уникальная структура синтетических цеолитов (определенный размер пор и каналов) ограничивает число атомов углерода в полученной смеси углеводородов до 11 (фракция C5-C11), и эта смесь выкипает в пределах температур, характерных для бензиновой фракции.

Такой "метанольный" бензин, получаемый в процессе "Mobil", имеет октановое число 92-95 и обладает более высоким качеством по сравнению с бензином, получаемым по методу Фишера-

Тропша. Процесс образования бензина из метанола на катализаторе ZSM-5 протекает через стадию дегидратации метанола в диметиловый эфир, который далее превращается в смесь углеводородов (бензин), состоящую более чем на 50% из ценных высокоразветвленных парафинов:



В настоящее время серьезно рассматривается проблема использования метанола в качестве добавок к топливу для энергетических установок. Помимо использования метанола как горючего отметим его применение в качестве сырья для получения высокооктановых добавок к бензину, прежде всего метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ). Добавление небольших количеств этого антидетонатора позволяет использовать бензины без подмешивания к ним такого токсичного вещества, как тетраэтилсвинец. МТБЭ, промышленное производство которого в мире быстро растет, получают взаимодействием метанола с изобутиленом в присутствии кислых катализаторов:



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный материал позволяет заключить, что в будущем синтез-газ станет основным сырьевым ресурсом химической промышленности. Если цены на ископаемое сырье меняются в ряду нефть > природный газ > уголь, то их запасы располагаются в обратной последовательности. За последние годы в исследованиях в области синтезов на основе СО и Н<sub>2</sub> достигнуты впечатляющие успехи, тем не менее в некоторых случаях разработанные процессы требуют жестких условий - высоких температур и давлений, что ограничивает их широкое промышленное использование. Поэтому крайне актуальной становится задача создания новых активных и селективных катализаторов, позволяющих осуществлять реакции синтез-газа в мягких условиях. Химикам предстоит выполнить огромную работу не только по созданию новых катализаторов, но и по разработке новых процессов, повышающих ресурсо- и энергоотдачу. Нет сомнений, что фундаментальные исследования в этом направлении послужат основой для будущих открытий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. I. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 3. С. 69-74.
2. Катализ в С1-химии / Под ред. В. Кайма. М., 1983. 296 с.
3. Караваев М.М., Леонов Е.В., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. Технология синтетического метанола. М., 1984. 239 с.

(Соросовский образовательный журнал.)



## Металлизация пластмасс

Шалкаускас М. И., 1983г.

(печатается с небольшими сокращениями).

Обзор знакомит читателей со свойствами и областями применения металлизированных изделий из пластмасс, с основными направлениями их производства. Более подробно автор останавливается на химико-гальванической металлизации, занимающей одно из ведущих мест по объему производства и по совершенству получаемых изделий, а также позволяющей решать многие технические задачи удачным сочетанием положительных свойств пластмасс и металлов.

## ВВЕДЕНИЕ

Пластмассы и металлы — наиболее часто встречающиеся нам сегодня материалы. Одно время казалось, что они — конкуренты и пластмассы в будущем вытеснят металлы. Пластмассы действительно имеют много преимуществ по сравнению с материалами, освоенными ранее. Во-первых, их производство меньше энерго- и материалоемко, а во-вторых, их легко, удобно и с меньшими затратами труда можно перерабатывать в изделия. В-третьих, они обладают привлекательными эксплуатационными свойствами: коррозионной стойкостью, малой плотностью, большой разнообразностью видов (практически используют около 50 видов различных пластических масс). Но постепенно выяснилось, что пластмассы не являются заменителями металлов или других материалов, а выступают как самостоятельный материал, дополняющий другие материалы.

Стремясь полнее использовать положительные свойства как пластмасс, так и других материалов, из них делают композиционные материалы, иногда сокращенно называемые композитами. Композиционные материалы не просто сочетают свойства исходных компонентов, но проявляют и совершенно новые свойства. Кроме того, композиты часто не имеют недостатков исходных материалов. Они привлекательны и тем, что для их производства можно использовать малопригодное на первый взгляд сырье — стружку в деревоплите, щебень в бетоне, воздух в пенополистироле, — расширяя таким образом сырьевую базу материалопроизводства (рис. 1).

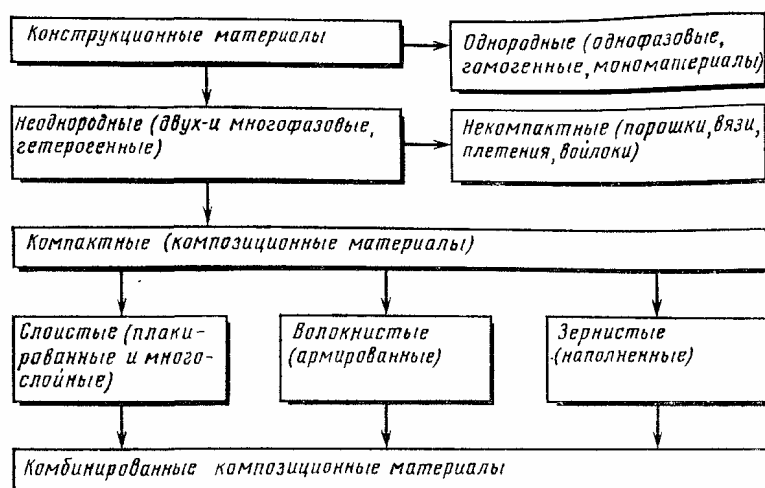


Рис. 1. Классификация конструкционных материалов

пластмассы? Что дает нам сочетание таких непохожих по свойствам материалов?

Из пластических масс изготавливают много различных композиционных материалов. Наиболее известны стеклопластики и слоистые пластики. Среди последних особое место занимают композиционные материалы из пластмассы и металла\*. Это металлопласты и металлизированные пластмассы. Первые получают, покрывая пластмассой металл, а вторые — металлом пластмассы.

Зачем же металлизировать

ЦЕЛИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ, ОСОБЕННОСТИ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ  
МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЛАСТМАСС

Покрытия, как и вообще поверхность твердого тела, имеет обособленные свойства, предопределяющие взаимодействие изделия с окружающей средой во время эксплуатации. Металлические покрытия на пластмассах как бы облагораживают их, упрочняют, делают их более стойкими к тепловым, световым, радиационным, механическим и другим воздействиям.

Таблица 1. Цели металлизации пластмасс.

| Цель                                   | Вид изделия  |
|--|--|
| Декоративная отделка                   | Панели, барельефы, рамки, игрушки, скульптуры                        |
| Уменьшение веса                        | Колпаки колес, решетки радиаторов, крышки, корпуса                   |
| Защита поверхности                     | Пепельницы, окантовка, прокладки, уплотнения, корпуса фотоаппаратов  |
| Увеличение износостойкости             | Печатающие головки, шестерни, защитные панели                        |
| Увеличение прочности                   | Подвески, рукоятки   |
| Экранирование и снижение проницаемости | Корпуса, отражатели, зубные протезы, светофильтры, защитные оболочки |
| Увеличение электропроводности          | Кабели, печатные платы, волноводы, мембраны микрофонов               |
| Соединение пайкой                      | Монтажные изделия, абразивные материалы                              |
| Запись информации                      | Магнитные барабаны, диски, ленты, карты, бессеребряная фотография    |
| Химическая модификация                 | Катализаторы, адсорбенты, электроды, трубопроводы, фильтры           |

Заменяя металлические изделия изделиями из металлизированных пластмасс, мы рациональнее используем металлы, употребляя их только в таком количестве и только там, где нам необходимы именно их металлические свойства. Использование металлизации еще более расширяет 300-тысячный ассортимент пластмассовых изделий, позволяет использовать их более целенаправленно. Цели металлизации пластмасс весьма разнообразны (табл. 1).

Металлизированные пластмассы своими физико-механическими и химическими свойствами, а также эксплуатационным поведением сильно отличаются как от пластмасс, так и от металлов (табл. 2).

Таблица 2. Эксплуатационное поведение пластмасс, металлов и металлизированных пластмасс

| Воздействие                  | Пластмассы                | Металлы       | Металлизированные пластмассы    |
|------------------------------|---------------------------|---------------|---------------------------------|
| Удар                         | Без изменений или трещины | Вмятины       | Вмятины, трещины или разрушения |
| Сжатие                       | Деформация или разрушение | Деформация    | Разрушение                      |
| Растяжение                   | »                         | »             | »                               |
| Тепло                        | Деформация                | Без изменений | Разрушение                      |
| Холод                        | Без изменений             | »             | »                               |
| Агрессивное химическое:      |                           |               |                                 |
| а) кислоты, щелочи           | Незначительные изменения  | Растворение   | Растворение покрытия            |
| б) органические растворители | Набухание или растворение | Без изменений | Без изменений                   |
| Время                        | Деструкция                | Коррозия      | Разрушение                      |

В целом же металлизированные пластмассы имеют ряд преимуществ по сравнению как с металлами, так и с пластмассами:

| <b>По сравнению с металлами</b>  | <b>По сравнению с пластмассами</b>  |
|--|---|
| Более дешевое сырье<br>Меньшая плотность (в 4— 9 раз)<br>Более простое изготовление<br>Проще получить гладкую поверхность<br>Проще изготовить детали сложной формы<br>Большая коррозиестойкость<br>Меньшая тепло- и электропроводность.<br>Меньшая звукопроницаемость<br>Большая вмятиноустойчивость | Более декоративный внешний вид<br>Более устойчивы к свету, растворителям и атмосферным воздействиям<br>Большая химическая устойчивость<br>Большая теплостойкость<br>Большая износостойкость<br>Хорошая поверхностная теплопроводность<br>Возможность соединения пайкой<br>Большая механическая прочность<br>Более широкие возможности отделки |

Все это значительно преобладает над немногочисленными недостатками

| <b>По сравнению с металлами</b>  | <b>По сравнению с пластмассами</b>  |
|--|---|
| Меньшая механическая прочность<br>Меньшая теплостойкость и морозостойкость (от -50 до +120°С)<br>Сложнее нанести гальванические покрытия | Процесс изготовления значительно сложнее<br>Опасность отслаивания тонких слоев металла<br>Обманчивый металлический вид, не соответствующий действительным свойствам изделия (легкость, малая теплопроводность, хрупкость) |

Несколько подробнее следует остановиться на своеобразном психологическом барьере, который нам приходится преодолевать при использовании изделий из металлизированных пластмасс и из других новых искусственных материалов. Ведь они, имея вид привычных нам вещей, обладают совершенно непривычными свойствами. Например, статуэтка - изделие из металлизированной пластмассы, - несмотря на солидный и внушительный вид старинной бронзы, имеет необычно малый вес. Или тонкая и длинная подвеска для полотенца не поддается изгибанию и неожиданно ломается, как хрупкое тело. Или прочный, на вид металлический ящик для аппаратуры вдруг разваливается при попытке сесть на него, так как изготовлен, оказывается, из металлизированной пластмассы. Такую «психологическую несовместимость» новых материалов со старыми представлениями следует учитывать как при конструировании изделий, так и при их эксплуатации, принимая заранее необходимые меры для предупреждения возможных в будущем недоразумений или даже аварийных ситуаций.

Благодаря большому разнообразию свойств и удобной для технологов переработке в изделия металлизированные пластмассы находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Изделия из металлизированных пластмасс можно классифицировать по областям применения, величине изделий, сложности формы и величине механических нагрузок во время эксплуатации (табл. 3). Свойства металлизированных пластмассовых изделий, на которых основано столь широкое их применение, в значительной степени зависят от способа нанесения металлического покрытия.

### СПОСОБЫ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

Способы металлизации проще всего классифицировать по технологическим приемам получения покрытия, вернее, по принципам, лежащим в основе этих приемов. Таким образом, среди известных

способов металлизации можно выделить три основных класса:

Таблица 3 Классификация изделий из металлизированных пластмасс

| Габариты | Форма   | Нагрузка | Применение                                 |                              |                      |                           |                         |
|----------|---------|----------|--|------------------------------|----------------------|---------------------------|-------------------------|
|          |         |          | Изготовление товаров народного потребления | Аппаратостроение             | Транспортостроение   | Химическая промышленность | Другие                  |
| Малые    | Простая | Малая    | Наконечники, бижутерия                     |                              |                      | Электроды, катализаторы   |                         |
|          |         |          | Пуговицы, крючки                           | Кнопки управления,           | Ручки                | Прокладки                 |                         |
|          | Сложная | Малая    | Надписи, решетки                           | Обрамления, фирменные        | Корпуса светильников | Насадки                   | Медицинские инструменты |
|          |         | Большая  | Пробки, фурнитура, игрушки                 | Шестерни, печатающие головки |                      | Уплотнители               | Зубные протезы          |
| Крупные  | Простая | Малая    | Скульптуры                                 | Антенны, отражатели          | Декоративные панели  | Трубопроводы              |                         |
|          |         |          | Подносы                                    | Корпуса                      | Колпаки              |                           |                         |
|          | Сложная | Малая    | Ткани, барельефы                           | Печатные платы, кабели       | Решетки радиаторов   | Фильтры                   |                         |
|          |         | Большая  | Корзины, клетки, ящики                     | Коммутаторы, волноводы       |                      |                           |                         |

механические способы металлизации, когда покрытие формируется заранее и только после этого крепится к покрываемой поверхности;

физические, когда металл вначале превращают в пар или жидкость, наносимые на покрываемую поверхность, где они опять превращаются в компактный твердый металл, образуя покрытие;

химические, когда металл образуется в ходе химической реакции и, оседая на покрываемую поверхность, дает металлическое покрытие.

Каждый способ металлизации отличается своими возможностями. У каждого свои требования к металлируемой пластмассе, свое оборудование. С течением времени прослеживается явная тенденция к применению таких способов металлизации, которые позволяют наносить на пластмассы все более тонкие покрывающие слои металлов. Если, используя самые первые, «старинные», способы механической металлизации пластмасс, для покрытия использовали миллиметровые металлические пластины, то современные способы химической и физической металлизации позволяют получать очень тонкие нанометровые слои, в предельных случаях выполняющие лишь роль пигмента, придающего изделию металлический вид.

Для того чтобы оценить возможности отдельных способов металлизации, остановимся на каждом из них.

**Механические способы металлизации** самые старые и наиболее простые. Как только люди научились

делать из металла пластины и листы, они стали покрывать ими боевые щиты, колесницы, орудия труда и т. д. Теперь и на пластмассы иногда надевают металлические щитки, прикрепляя их гвоздями, заклепками или шурупами. Металлические пластины можно крепить, обтягивая со всех сторон или огибая ими края изделия (рис. 2, 1-3). Этот способ довольно широко используется для металлизации пластмасс. Множество различных пуговиц, ручек, декоративных элементов из пластмассы покрыто металлом именно этим способом. На них надеты металлические колпачки, крышки, пластинки.

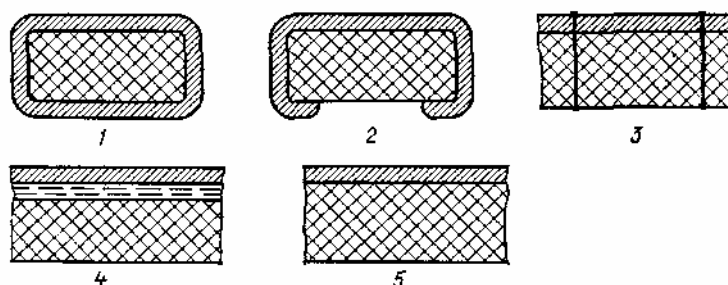


Рис. 2. Механические способы крепления металлического покрытия к пластмассе: 1 - обволакиванием, 2 - огибанием, 3 - заклепыванием, 4 - склеиванием, 5 - горячим тиснением или заливкой (сваркой)

Эти виды механической металлизации, хотя и трудоемки, но довольно удобны при изготовлении небольших деталей. Кроме того, в производстве таких изделий можно использовать пластмассы более низкого качества — вторичной, третичной или еще более многократной переработки. Основным недостаток этих методов — большой расход металла как на само целевое покрытие, так и на неизбежные и никому не нужные отходы. Кроме того, такие покрытия требуют обычных для металлических изделий трудоемких приемов отделки шлифованием и полировкой для получения продукции с хорошим товарным видом.

Среди изделий, получаемых путем механической металлизации, наиболее широко распространены фольгированные пластики. Их производят следующим образом. На листы стеклотекстолита, асботекстолита, гетинакса (рис. 2, 4) толщиной от 0,1 до нескольких миллиметров клеями БФ-4, БФР-4, ВС-10Г наклеивают металлическую, обычно медную, фольгу толщиной 35—50 мкм. Такие пластики используются в основном в электротехнике. Для нужд отрасли ежегодно изготавливают десятки миллионов квадратных метров таких фольгированных пластмасс. Их производство удваивается каждую пятилетку. В настоящее время в СССР выпускают около 15 марок фольгированных диэлектриков.

Из фольгированных слоистых пластиков изготавливают печатные платы, статоры и роторы электрических машин, коммутаторы и другие детали для электрооборудования и электронной аппаратуры.

Среди фольгированных металлом изделий особое место занимают изделия, фольгированные сусальным золотом, толщина которого всего около 0,1 мкм. Этим нехитрым способом издавна золотят различные художественные изделия, переплеты книг и церковные купола. Несмотря на небольшой расход золота (2 г/м<sup>2</sup>), для металлизации современных пластмасс он применяется исключительно редко. Пластмассу предпочитают металлизировать более доступными и дешевыми металлами.

На пластмассовых изделиях из термопластов путем горячего тиснения через специальную переводную металлизированную пленку можно нанести декоративные тонкие металлические покрытия из алюминия, меди, латуни. Этим способом издавна пользуются в полиграфии для получения декоративных рисунков и надписей на бумаге, тканях, коже, коленкоре и пластмассовых пленках. В последнее время горячее тиснение применяется и для декоративной отделки других изделий из пластмасс. Горячим тиснением можно получить как плоские, так и рельефные (выпуклые и вогнутые) рисунки. Процесс тиснения занимает немного времени (1—4 с) и осуществляется при помощи несложного оборудования. Оттиск образуется в результате местного придавливания (1—8 МПа) металлизированной переводной

фольги к покрываемой поверхности горячим (100—180 °С) жестким или эластичным штампом. Поверхность пластмассы размягчается, а слой металла прилипает к ней, отделяясь от пленки (рис. 2, 5).

Для металлизации горячим тиснением Московский завод полиграфической фольги выпускает более десятка различных марок фольги на тонкой (до 5 мкм) пленке полиэтилентерефталата. Фольга имеет довольно сложное строение. На полиэтилентерефталатную основу наносят разделительный воскосмоляной слой, затем защитный слой лака. Подготовленную таким образом пленку покрывают в вакууме тонким, до 0,01 мкм, слоем металла, а после этого грунтовочным лаковым покрытием, обеспечивающим прочную связь с металлизированным изделием при горячем тиснении. Для металлизации различных пластмасс фольгу покрывают различными грунтовочными лаками, что отмечается в ее технической характеристике.

На том же принципе прилипания частиц металла к размягченной поверхности пластмассы основан метод металлизации пластмасс в горячем псевдоожоженном слое металлического горошка. При этом получают матовые рыхлые покрытия. Метод остроумный, но еще не получил широкого применения. Чаще металлические порошки наносят на слой клея.

Для того чтобы механическим способом можно было крепить металлические покрытия и к не плоским поверхностям, в СССР более десяти лет назад был изобретен оригинальный способ металлизации\*. Он заключается в том, что на внутреннюю поверхность пресс-формы наносят гальваническое {медное или никелевое) покрытие требуемой толщины. Затем форму заполняют пластмассой, которая прочно сцепляется с металлом покрытия. Таким образом из формы извлекают уже готовое металлизированное изделие. Метод удобен в малосерийном производстве крупногабаритных изделий из пенопласта с точными внешними размерами. Таким способом можно изготавливать крупногабаритные и легковесные изделия — рефлекторы, антенны, термоизоляционные панели и тому подобные изделия.

Недостатком метода является довольно медленный процесс обычного гальванопластического формирования покрытия на пресс-форме и необходимость придания ему шероховатости для обеспечения прочного сцепления с пластмассой.

Несмотря на это в последнее время появились сообщения, что процесс гальванического формирования металлического покрытия пресс-формы можно ускорить до 50 мкм/мин, используя струйный метод подачи электролита в форму из нержавеющей стали. Американская фирма Беттелле — Колламбус надеется еще усовершенствовать процесс и получать металлизированные изделия за 30—40с. Стоимость таких изделий на 30 % ниже, чем изделий, получаемых химико-гальваническим способом, а для их производства можно использовать более широкий ассортимент пластмасс, в том числе и вторичное сырье.

Физические способы металлизации (рис. 3) более сложны, чем механические, и требуют специального оборудования. Правда, для самых простых способов физической металлизации окунанием или намазыванием жидким металлом или амальгамами, конечно, нет необходимости иметь какое-то сложное оборудование, но эти простые методы практически не используются. Для их осуществления нужны пластмассы, хорошо смачиваемые расплавами металлов и устойчивые к воздействию высоких температур. Эти способы физической металлизации применяют в основном для нанесения слоев металла на другие металлы (золота на бронзу, олова и цинка на сталь), на керамику и стекло.

Изобретенный в начале столетия способ металлизации обрызгиванием жидким металлом и сегодня успешно применяют для металлизации пластмасс и тканей. Алюминий, цинк, свинец, медь, никель, олово, а также различные их сплавы расплавляют в пламени газовой горелки, в электрической дуге или в потоке плазмы и сжатым воздухом или газом разбрызгивают на покрываемую поверхность. Частицы жидкого металла величиной около 60 мкм по пути к поверхности охлаждаются до 200—800 °С и вследствие кратковременности действия и дальнейшего быстрого охлаждения лишь оплавливают поверхность, прилипая к ней. При металлизации обрызгиванием обычно получают шероховатые и относительно толстые покрытия — 10—1000 мкм. Конечно, такие покрытия не во всех случаях

пригодны. Этим способом удобно металлизировать большие плоские поверхности, например, для

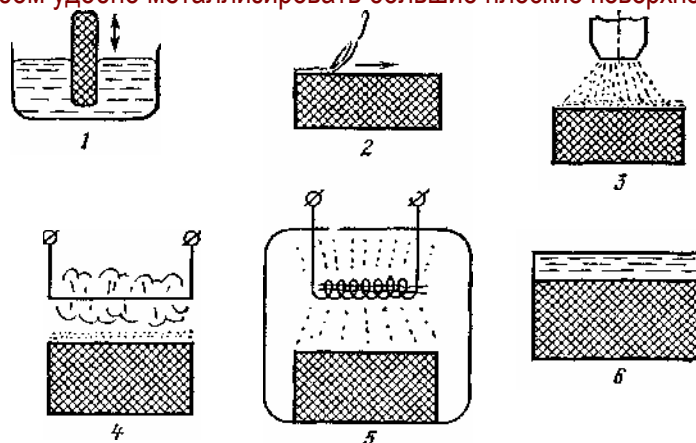


Рис. 3. Физические способы нанесения металлических покрытий:

1 — окунанием, 2—намазыванием, 3 — обрызгиванием, 4 — взрыванием, 5 — напылением (напариванием), 6 — окрашиванием

художественной отделки интерьеров, или крупногабаритные пластмассовые изделия для защиты их от вредных внешних воздействий.

Для металлизации обрызгиванием отечественная промышленность выпускает специальные аппараты: МГУ-2, МГУ-5 (газопламенные); УТЩ-4, УПН-6, УПН-8 (порошковые); МТИ-1-1 (тигельный); ЭМ-3, ЭМ-3А, ЭМ-6, ЭМ-9, ЭМ-10, ЭМ-12, ЭМ-14, МЭС-1-57 (электродуговые); МВЧ-1, МВЧ-2, МВЧ-3 (высокочастотные); УПУ-3М, УМП-5 (плазменные).

Своеобразным вариантом металлизации обрызгиванием является металлизация взрывом\*. Для этого через тонкую проволоку пропускается электрический ток такой большой силы, что проволока мгновенно нагревается до плавления и металл со взрывом разбрызгивается. Поставленная рядом металлируемая поверхность покрывается слоем металла. Такой метод мгновенной металлизации применяется довольно редко из-за отсутствия опыта и необходимой аппаратуры, однако его быстродействие и простота привлекают последователей и со временем он может получить более широкое распространение.

Наиболее широко в последнее время применяется напыление и напаривание металла в вакууме 0,06—1 Па. Эти методы называют также вакуумной металлизацией. Испарение металла из молибденового и графитового тигля или вольфрамовой спирали проводят в вакууме (~0,06 Па) для того, чтобы увеличить длину свободного пути для атомов металла и по возможности исключить столкновения с посторонними молекулами. При катодном напылении, когда металл распыляется бомбардировкой потока положительных ионов, можно работать и при менее глубоком вакууме (1 Па). Промежуточный интервал неглубокого вакуума используют при ионном внедрении, когда образовавшиеся в газовом разряде ионы металла ускоряются и, бомбардируя покрываемую поверхность, застревают в ней.

Технология металлизации в вакууме отличается универсальностью, безвредностью для окружающей среды и обслуживающего персонала. Однако для ее осуществления необходимо иметь довольно сложную аппаратуру и специально подготавливать поверхность пластмассы, а после металлизации наносить защитный слой лака. Таким образом, наносимый за 10—30с тонкий (0,01—0,1 мкм) слой металла, обычно алюминия, исполняет лишь роль своеобразного пигмента, и металлизированная поверхность не имеет металлических свойств.

Напылением, или вакуумной металлизацией, покрывают и маленькие и довольно крупные (длиной до 1 м детали), а также многометровые пленки и ткани, перематывая их в вакуум-аппарате из одного рулона в другой. В СССР для вакуумной металлизации созданы специальные аппараты УВ-1, УВ-5, УВ-6, УВ-7, УВ-9, УВ-12, УВ-21, УВ-22, УВ-26М, УВ-10МК, УВ-18М, УВ-27М, УВ-35, УВ-40, УВ-501, УВ-800 с

объемом рабочей камеры от нескольких литров до нескольких кубометров. В них напыляют алюминий, хром, никель, нержавеющую сталь и некоторые другие металлы. Ежегодно только в Европе вакуумной металлизацией декорируют более 25 тыс. т пластмасс.

В последнее время начато освоение процессов толстослойной (до 2 мкм) вакуумной металлизации твердыми металлами (хромом, никелем). Такие покрытия можно использовать и без защитного лака. Однако их наносят лишь на достаточно термостойкие пластмассы, выдерживающие температуру 150—200 °С. Нанесение подобных покрытий довольно дорогостоящая операция, и поэтому применяется она сравнительно редко.

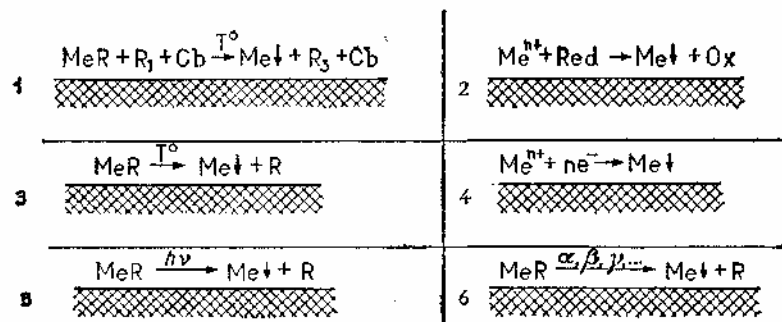


Рис. 4. Химические способы получения металлических покрытий; 1 — вжиганием, 2 — восстановлением, 3 — разложением, 4 — электролизом, 5 — фотолизом, 6 — радиолитом

Способами вакуумной металлизации изготавливают сувениры, пуговицы, колпачки для бутылок, рефлекторы карманных фонарей и фотовспышек, детали отделки салонов автомобилей, зеркала заднего вида, фурнитуру для мебели, ткани и нити. Кроме того, методы вакуумной металлизации широко применяют в производстве микромодулей и других мелких, но важных изделий для современной электронной техники. Вакуумную металлизацию применяют и для металлизации самых больших зеркал для современных телескопов. Большинство зеркал бытового назначения также изготовлено путем вакуумной металлизации стекла алюминием. Вакуумной металлизацией полимерных пленок, натянутых на рамку, изготавливают действительно небьющиеся зеркала. Но они недолговечны из-за малой твердости полимерных материалов, быстро покрывающихся густой сеткой царапин.

К физическим способам металлизации можно отнести и металлизацию окрашиванием металлическими красками, т. е. красками, содержащими в качестве пигмента мелкие частицы металла (золота, серебра, алюминия, бронзы, меди)\*. Такие частицы должны иметь вид чешуек толщиной 0,1—2 мкм и диаметром до 100 мкм и блестящую поверхность. Только тогда получается хороший декоративный вид. Чаще всего применяется алюминиевая пудра, получаемая путем дробления частиц металла в шаровых мельницах. Такой алюминиевой краской красят радиаторы отопления в жилых комнатах, рефрижераторы, вагоны-холодильники, декоративные и защитные ткани, бумагу и печатные изделия. Метод весьма прост и удобен, но он тоже дает лишь видимость металла. В тех случаях, когда этого достаточно, пользоваться им гораздо проще, чем вакуумной металлизацией.

На основе металлических порошков изготавливают и электропроводные клеи, используемые для соединения отдельных деталей в электротехнике или для получения электропроводных покрытий\*\*.

При осуществлении всех физических видов металлизации исходят из уже готовых полученных из руд металлов или их сплавов, преобразуемых затем в металлические покрытия и сопутствующие им отходы. На это уходят дополнительные энергетические затраты, на отдельных производствах незначительные, но в глобальном масштабе составляющие значительный вклад в наши ежедневные



энергетические потери. Поэтому более предпочтительны химические методы металлизации, которые позволяют прямо из соединений металлов получать металлические покрытия с меньшими энергетическими потерями, а часто и с меньшими потерями самого металла.

Химические способы металлизации удобно классифицировать по типу металлургических реакций, лежащих в их основе (рис. 4).

По-видимому, самым древним из химических способов металлизации является металлизация вжиганием, при помощи которой покрывали золотом или серебром стекло и фарфор. Для этого на отдельные места наносили специальные составы — люстры. Раскрашенное ими изделие обжигали при довольно высоких температурах (до 1000 °С). Люстры содержат соль металла, органические и легкоплавкие неорганические вещества. При нагревании (иногда уже при 100 °С) органические соединения восстанавливают металл и сами улетучиваются, а неорганические спекаются с основой, образуя прочно связанный, блестящий металлом слой. В настоящее время металлизация вжиганием применяется в производстве радиоэлектронной аппаратуры для получения токопроводников на керамике. Для металлизации пластмасс метод вжигания еще не применяется, так как не разработаны подходящие для этого составы люстр.

Восстановление является общим методом для получения металлов. Для получения металлических покрытий можно использовать все металлургические реакции, протекающие в газовой фазе, в растворах и даже в твердой фазе. При этом желательно, чтобы реакция восстановления имела явно выраженный автокаталитический характер. Это позволяет получить слой металла лишь на покрываемой поверхности, не загрязняя аппаратуры металлическим шламом, который может образоваться во всем объеме реакционной смеси, и не покрывая металлом те места, которые не нужно металлизировать.

Для химического осаждения металлических покрытий из газовой фазы в качестве восстановителя чаще всего используют водород, и реакцию восстановления проводят при высокой, порядка несколько сот градусов температуре. Таким способом удается получить покрытия из довольно большого числа металлов, однако необходимость иметь специальную аппаратуру для подогрева и дозирования газовых смесей ограничивает широкое применение метода. Металлизацию в газовой среде используют в тех случаях, когда другие способы не позволяют получить покрытие из желаемого металла.

Для металлизации в газовой фазе чаще всего используют реакции термического разложения. Наиболее подходящими соединениями для этой цели являются карбонилы металлов. В ходе реакции при определенных условиях они разлагаются, оставляя на покрываемой поверхности металл и высвобождая окись углерода, которую опять можно использовать для получения карбонила металла. То есть СО играет роль реагента — переносчика металла. Это не только удобно в производственном отношении, но и сводит к минимуму непроизводительные затраты вспомогательных реактивов, исключает загрязнение окружающей среды. В настоящее время с помощью карбонильной металлургии производят как металлические покрытия, так и порошки металлов — железа, никеля, кобальта, вольфрама, хрома.

Иногда реакции разложения проводят и в растворах. Например, путем разложения комплексных гидридов алюминия, растворенных в органических растворителях, можно наносить алюминиевые покрытия на различные диэлектрики, в том числе и на пластмассы. Однако из-за малой доступности комплексных гидридов алюминия и из-за неудобства работы с органическими растворителями этот способ металлизации не нашел широкого применения.

Для металлизации в водных растворах, как правило, применяют реакции восстановления, используя такие восстановители, как гипофосфит натрия, формальдегид, борогидриды и их производные, а в некоторых случаях и саму металлизированную поверхность, по аналогии с давно известным способом осаждения более благородных металлов на менее благородные так называемыми иммерсионными способами. Оказывается, что такими способами можно осадить серебро, платину, палладий и некоторые другие благородные металлы и на пластмассы (фенолформальдегидные смолы, сополимеры стирола

типа АБС). Причем их поверхность травят и покрывают тонким слоем металла одновременно, что весьма удобно для антистатической обработки или для получения катализаторов, прикрепленных к пластмассовым носителям.

Наиболее широкое применение имеют электрохимические, или гальванотехнические, способы осаждения металлов из расплавов или водных растворов электролитов путем электролиза. Но при металлизации диэлектриков приходится предварительно специально подготавливать их поверхность. Об этом подробнее мы расскажем в дальнейшем. Отметим лишь, что гальванический способ металлизации наиболее развит и технически обеспечен. Среди других способов он выделяется как гигант своей технической мощью. Гальванотехнику обслуживают мощные химические и механические предприятия, производящие как химические реактивы и композиции для составления и корректирования электролитов, так и оборудование и вспомогательные устройства. Поэтому не удивительно, что для металлизации пластмасс стараются применять именно гальванотехнические приемы.

Для разложения соединений металла с целью получения его в элементарном состоянии в виде покрытия применяют и другие физические воздействия. В процессе фотолиза, разлагая соединения металла светом, можно получить скрытое металлическое изображение с заданной толщиной покрывающего слоя. Этот метод часто применяют для нанесения на пластмассу соединительной сети электропроводников электронных схем. Фотолизом можно получить металлические покрытия из серебра, золота, меди. Такие покрытия можно еще и «усилить», наращивая на них слои металла химическим или электрохимическим путем.

Для получения металлических покрытий можно использовать и другие виды излучения, разложение которыми называют *р а д и о л и з о м*. Облучая альфа- и бета- частицами, быстрыми электронами или гамма-лучами, можно получать металлические покрытия не только из благородных металлов, но и из олова, свинца, вольфрама, молибдена, рения, ниобия, довольно широко применяющиеся в современной электронной технике при изготовлении активных и пассивных ее элементов\*. Применение радиационных способов получения металлических пленок особенно удобно тем, что позволяет селективно с высокой разрешающей способностью (2—5 А) осаждать металл на избранных участках.

| Способы металлизации |                   |                     |               |                     |                 |
|----------------------|-------------------|---------------------|---------------|---------------------|-----------------|
| Механические         |                   | Физические          |               | Химические          |                 |
| Способ<br>крепления  | Обволакиванием    | Способ<br>нанесения | Окунанием     | Способ<br>получения | Вжиганием       |
|                      | Огибанием         |                     | Намазыванием  |                     | Восстановлением |
|                      | Заклепыванием     |                     | Обрызгиванием |                     | Термическим     |
|                      | Склеиванием       |                     | Взрыванием    |                     | разложением     |
|                      | Горячим тиснением |                     | Конденсацией  |                     | Электролизом    |
| Свариванием          | Окрашиванием      | Фотолизом           | Радиолизом    |                     |                 |

Рис. 5. Классификация способов металлизации.

Кроме того, с их помощью легко получить и легированные пленки.

Методы фотолиза и радиолиза применяются еще относительно мало и в основном для специальных целей, достижение которых другими способами невозможно. Это объясняется малой производительностью и большими энергетическими затратами на получение металла, а также необходимостью использовать дорогостоящую и довольно сложную аппаратуру. Кроме того, эти процессы еще слишком мало исследованы, чтобы ими можно было свободно пользоваться и легко управлять.

Заканчивая беглый обзор способов металлизации, следует отметить, что приведенная здесь классификация (рис. 5) является весьма условной и неполной. Кроме того, в ней содержатся и некоторые противоречия, связанные с принятой теперь терминологией, а именно: химическими способами металлизации называют способы восстановления и разложения без применения активных

физических воздействий. Таким образом, способы металлизации электролизом, фотолизом и радиолизом следовало бы называть физико-химическими и выделить в отдельную группу. Но из соображений простоты и симметрии они отнесены к общей группе химических способов.

С другой стороны, существуют способы металлизации, основанные на комбинации вышеприведенных «чистых» методов. Наиболее известен химико-гальванический способ металлизации пластмасс. Он начинается с «чисто» химического осаждения слоя металла на диэлектрик и закапчивается электрохимическим осаждением отделочных металлических покрытий на полученный в начале электропроводящий металлический слой.

Возможны и другие комбинации. Например, осаждение электропроводного слоя металла конденсацией в вакууме с последующим электрохимическим его утолщением. Таких комбинаций можно придумать и больше. Их практическая ценность зависит от технических возможностей и свойств получаемых металлизацией изделий.

Можно полагать, что в будущем появятся и совершенно новые способы металлизации, а старые будут модифицированы и усовершенствованы. Со временем расширится и ассортимент наносимых на диэлектрики металлических покрытий, появится возможность целенаправленно улучшать их свойства согласно техническим требованиям потребителей. Однако для осмысленного и целенаправленного поиска новых технологических решений необходимы систематизированные и обобщенные знания, то есть необходима самостоятельная область науки. Такая наука — химическое материаловедение — лишь зарождается на стыке физики твердого тела и химии твердых веществ. Она должна охватить весь богатейший материал эмпирических фактов производственного и эксплуатационного поведения новых материалов и разработать научное мировоззрение в этой области. Научный подход позволит не только увидеть новые перспективы, но и более точно оценить имеющиеся возможности.

### ХИМИКО-ГАЛЬВАНИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ПЛАСТМАСС

#### Свойства изделий

Среди многочисленных способов металлизации химико-гальваническая, или гальваностегическая, занимает одно из ведущих положений по объему производства, составляющего до 100 тыс. т изделий ежегодно. Она замечательна не только технологией, родственной гальванотехнике, но и специфическими особенностями получаемых изделий. Это относительно тонкостенные (2—5 мм) пластмассовые детали с довольно толстыми (30—50 мкм), гладкими, плотными и прочными металлическими покрытиями, вследствие чего они на 20—80 % прочнее таких же изделий без металлического покрытия. Свойства металлизированных химико-гальваническим способом пластмасс на 70—80 % зависят от свойств несущей пластмассовой конструкции, то есть от свойств исходной пластмассы и способа ее переработки в детали. Они определяются также свойствами промежуточного слоя, формируемого травлением, химической металлизацией или другими способами нанесения токопроводящего подслоя, и свойствами металлического покрытия (его толщиной, структурой, видом металлов и способом отделки).

Зависимость металлизированных изделий от свойств наиболее часто применяемых для химико-гальванической металлизации формообразующих пластмасс показана на рис.6.

Устойчивость металлизированных химико-гальваническим способом пластмасс к повышенным температурам, как правило, примерно на 10—15 % выше по сравнению с неметаллизированными. Это связано как с увеличением модуля упругости, так и с упрочняющим действием металлического покрытия. Покрытие позволяет сохранять форму изделий даже при температурах, превышающих температуру стеклования. Например, декоративно металлизированные детали из АБС-пластика не деформируются до 120 °С, а неметаллизированные теряют форму уже при 75 °С. Теплостойкость полисульфона с никелевым покрытием увеличивается от 170 до 180 °С, а полипропиленовые детали с таким же покрытием

сохраняют форму вплоть до температуры плавления (около 170 °С).

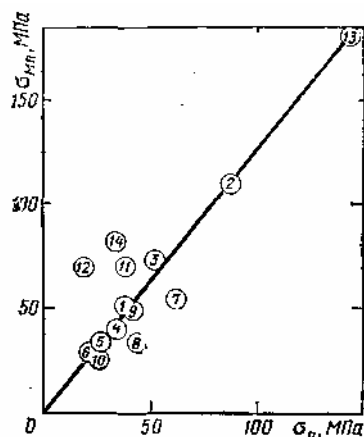


Рис. 6. Зависимость предела прочности при растяжении металлизированных пластмасс ( $\sigma_{кр}$ ) от предела прочности пластмассы ( $\sigma_p$  1 — АБС-сополимер «Сайколак ЕП 3510» покрытий (30, Cu, 7,5 Ni, 0,2 Cr), 2 — АБС-сополимер «Новодур ПМ/2Ц» (18 Cu, 9 Ni, 0,2 Cr), 3 — полисульфон (30 Cu, 7,5 Ni, 0,25 Cr), 4 — полипропилен общего назначения (30 Cu, 7,5 Ni, 0,25 Cr), 5 — полипропилен средней ударпрочности (30 Cu, 7,5 Ni, 0,25 Cr), 5 — ударопрочный полипропилен (30 Cu, 7,5 Ni, 0,25 Cr), 7 — фенопласт (20,3 Cu), 8 — полистирол (20,3 Cu), 9 — ацетат целлюлозы (20,3 Cu), — электропроводный пропилен капрез ДПП (5 Ni, 5 Cu, 7 Ni, 0,2 Cr), 11 — эпоксидная смола (40 Ni), 12 — металлонаполненная эпоксидная смола (40 Ni), 13 — прессматериал АГ-4С (40 Ni), 14 — блочный полистирол (40 Ni) Толщина покрытий указана в мкм.

Стойкость металлизированных пластмасс к колебаниям температуры зависит от разности коэффициентов теплового расширения пластмассы и металлического покрытия, от соотношения толщины детали и покрытия, от прочности сцепления и структуры промежуточного слоя, а также от внутренних напряжений в металлическом покрытии. Поэтому коэффициент теплового расширения пластмасс стараются уменьшить путем введения минеральных наполнителей. Наиболее удачные решения позволяют получить изделия, выдерживающие несколько сот попеременных охладаний в горячую и холодную воду без появления дефектов.

При температурных колебаниях на металлизированных пластмассах образуются трещины, местные вздутия, дефекты в виде длинных зигзагообразных вздутий или шелушение покрытия. Места появления таких дефектов зависят как от вида потоков пластмассы при заполнении пресс-формы, так и от профиля поверхности и формы детали.

Интересно поведение металлизированных химико-гальваническим способом изделий из пластмасс по отношению к коррозии. Металлизированные пластмассы, как правило, более устойчивы к коррозии, чем металлические детали с такими же покрытиями. Объясняется это тем, что пластмасса не участвует в образовании гальванических микропар, а при появлении коррозионного питтинга отверстия не углубляются, а только расширяются. При эксплуатации в атмосферных условиях декоративно металлизированные пластмассовые изделия сохраняют внешний вид в течение 2—3 лет.

Обычно металлизированные пластмассы корродируют по механизму, характерному для анодной защиты: растворяется подслой меди, и вследствие этого на поверхности появляются зеленые или темно-коричневые пятна продуктов коррозии. При более длительном процессе коррозии подтравливаются химически осажденные слои металла, особенно никеля, уменьшается адгезия, появляются точечные вздутия. На такой вид коррозионного разрушения оказывает влияние природа металлизированной пластмассы. Например, полипропиленовые детали более устойчивы, чем детали

из АБС-пластика. При еще более продолжительном воздействии коррозионной среды покрытия разрушаются и отслаиваются.

Для увеличения коррозионной стойкости на пластмассы наносят более толстый слой никеля (25—30мкм), многослойные покрытия — дуплекс и триплекс никеля, хромовые покрытия с микропорами и микротрещинами.

Применение пластмассовых изделий, металлизированных химико-гальваническим способом, дает значительный экономический эффект. По литературным данным, замена изделий из легких сплавов металлизированными пластмассовыми изделиями дает экономию от 20 до 40% от стоимости изделия. Ориентировочные расчеты показывают, что экономический эффект составляет от 3 до 11 руб/м<sup>2</sup>. Поэтому не удивительно, что производство таких изделий быстро растет. Кроме того, металлизированные пластмассовые изделия в некоторых случаях успешно заменяют изделия из цветных металлов.

Часто первым этапом химико-гальванической металлизации пластмасс является химическая металлизация.

### Химическая металлизация в растворах

Способы получения металлических покрытий путем химического восстановления в растворах основаны на реакции взаимодействия простых или комплексных ионов металла с растворенным восстановителем, в результате которой на каталитически активную поверхность оседает металлический слой. Для осаждения необходимо, чтобы растворенный восстановитель был достаточно сильным и активным, а образовавшийся металл действовал на реакцию восстановления как катализатор. Это обеспечивает получение компактного покрытия значительной (десятки микрометров) толщины.

Степень автокатализа зависит от природы металла и восстановителя. Выбор возможных восстановителей тем шире, чем положительнее стандартный электрохимический потенциал пары металл — ион металла. Движущей силой автокаталитического процесса восстановления ионов металла является каталитическое окисление восстановителя, которое с достаточной интенсивностью протекает лишь на некоторых металлах, обладающих каталитическими свойствами. В отсутствие автокатализа реакция восстановления если и протекает, то во всем объеме раствора и приводит к образованию металлического порошка.

Металлы, восстановители и получаемые путем химического восстановления в растворах металлические покрытия

Таблица 4

| Металл   | Восстановитель   |   |                               |                              |                 |        |
|----------|------------------|---|-------------------------------|------------------------------|-----------------|--------|
|          | СНО <sub>2</sub> | Н <sub>2</sub> РО <sub>2</sub> <sup>-</sup> | N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | ВН <sub>4</sub> <sup>-</sup> | ВН <sub>3</sub> | Прочие |
| Железо   |                  |   |                               | Fe—В                         |                 |        |
| Никель   |                  | Ni—P  |                               | Ni—В                         | Ni—В            |        |
| Кобальт  | Co               | Co—P  | Co                            | Co—В                         | Co—В            |        |
| Олово    |                  |   |                               |                              | Sn              |        |
| Медь     | Cu               | Cu  | Cu                            | Cu                           | Cu              |        |
| Серебро  | Ag               | Ag  | Ag                            | Ag                           | Ag              | Ag     |
| Золото   | Au               |   | Au                            | Au                           | Au              | Au     |
| Палладий | Pd               | Pd—P  | Pd                            | Pd—В                         |                 |        |
| Родий    |                  |   | Rh                            |                              |                 | Rh     |
| Рутений  |                  |   | Ru                            |                              |                 |        |
| Платина  |                  |   | Pt                            | Pt                           |                 | Pt     |

Вследствие перечисленных требований практически приемлемо для химической металлизации весьма ограниченное число систем, состоящих из ионов металла и восстановителя (табл. 4).

Как видно, почти все восстановители — водородсодержащие соединения. Применение гипофосфита натрия или борогидрида натрия позволяет получать фосфор- и борсодержащие покрытия, придающие им большую по сравнению с

чистым металлом твердость.

Восстанавливающая способность водородсодержащих соединений, как правило, увеличивается с повышением рН раствора. По этой причине многие растворы металлизации являются щелочными, а

применение борогидрида вообще возможно лишь при pH больше 9, так как в менее щелочной среде он быстро разлагается.

В применяемых на практике условиях восстанавливающая способность вышеуказанных веществ редко реализуется полностью. Вследствие этого термодинамически наиболее сильный восстановитель — гипофосфит можно использовать лишь для получения покрытий некоторых металлов, обладающих большей каталитической способностью. А менее сильные, но кинетически более активные восстановители — борогидрид и гидразин — можно использовать почти для всех осаждаемых из водных растворов металлов.

Такие простые восстановители, как ионы металлов переменной валентности нижних степеней окисления ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ), все еще не находят широкого применения для получения металлических покрытий химическим восстановлением. Это связано с тем, что процессы с их участием обычно не обладают достаточными автокаталитическими свойствами. Не применяется и такой удобный и широко распространенный в гидрометаллургии восстановитель, как водород. А он мог бы быть весьма полезным. Его применение позволяло бы получать «чистые» покрытия, а не сплавы, и продукт его окисления — вода не «загрязняла» бы применяемых для получения металлических покрытий водных растворов.

Простые восстановители типа Fe (II) и Co(II) применяют для восстановления и осаждения серебра как в так называемых физических проявителях для фотоматериалов, так и для получения толстых серебряных покрытий на пластмассах. Для химического серебрения особенно удобны аммиачные растворы солей серебра и Co(II). Они весьма стабильны, и на активированной поверхности процесс металлизации протекает с большой скоростью (2—3 мкм/ч). Их легко регенерировать, растворяя в них металлическое серебро (при этом Co (III) восстанавливается до Co (II)).

В последнее время разработаны способы меднения с Ti (III) или Sn (II) в качестве восстановителя. При использовании олова осаждается его сплав с медью, а кроме того, по реакции диспропорционирования Sn (II) в щелочной среде можно получить слои металлического олова.

Используя восстановительные свойства Cu (I) в сорбционно-контактном способе металлизации, можно осадить сплавы Cu—Pd. Этот способ является как бы гибридом иммерсионного (когда металлическое покрытие образуется за счет растворения металлической подложки из менее благородного и более активного металла) и химического методов: Cu (I) образуется при растворении медной фольги на фольгированном диэлектрике, а покрытия (сплавы Cu—Pd) осаждаются вблизи ее. Кроме того, используя ионы Cu (I) и реакцию их диспропорционирования, можно получать медные покрытия.

В настоящее время разработаны методы получения покрытий из 11 металлов (см. табл. 4). В основном это элементы групп железа и меди, а также некоторые другие металлы. В литературе, особенно патентной, имеются описания получения покрытий химическим путем также из таких металлов, как хром, кадмий, свинец. Однако реализовать их удается не всегда.

Наряду с покрытиями из относительно чистых металлов химическим путем можно получить и покрытия из сплавов. При восстановлении гипофосфитом или борогидридом в покрытия часто включается фосфор или бор из самого восстановителя. Осаждение таких сплавов, содержащих несколько металлов и металлоидов, представляет значительный интерес, так как это дает возможность изменять в широких пределах свойства покрытий: увеличивать твердость, магнитные свойства, коррозионную стойкость, уменьшать электропроводность и т. п.

Процесс получения покрытий из сплавов химическим способом имеет ряд особенностей, так как основной металл должен осаждаться вследствие автокаталитической реакции. Во-первых, соосаждаемый металл не должен быть ингибитором и не должен уменьшать каталитические свойства основного металла. Во-вторых, его стандартный электрохимический потенциал должен быть близок к стандартному электрохимическому потенциалу основного металла, во всяком случае он не должен быть значительно меньше его.

Содержание в сплаве металлов, восстанавливаемых по автокаталитической реакции, может меняться во всем интервале от 0 до 100 %. Примером таких систем являются сплавы никеля с кобальтом.

Довольно большие количества металла могут включаться в покрытие и в тех случаях, когда сам металл, не будучи катализатором реакции восстановления, не является и каталитическим ядом и обладает достаточно положительным стандартным электрохимическим потенциалом, то есть может легко восстанавливаться. В таких случаях он может быть осажден на поверхность основного металла вследствие неизбежных в электролите электрохимических реакций, происходящих при довольно отрицательном значении потенциала металлической поверхности в растворе химической металлизации во время реакции восстановления. Примерами таких содержащих каталитически неактивные металлы (кадмий, свинец, рений) сплавов могут быть сплавы Cu—Cd, Cu—Pb, Ni—Re—P, Ni—Re—V.

В тех случаях, когда металл восстанавливать трудно, его содержание в сплаве не должно быть большим. Трудно получить сплавы марганца или хрома, электрохимический потенциал которых находится на нижней границе потенциалов металлов, получаемых из водных растворов.

Путем химического восстановления в растворах можно осадить и композиционные или, как их еще называют дисперсионные покрытия, которые представляют собой слой металла, содержащего включения твердых частиц других материалов — каолина, талька, графита, корунда, карбидов, боридов, оксидов металлов. Иногда в качестве твердых частиц выступают и порошки таких металлов, как Cr, Mo, W, Ti). Такие композиционные покрытия обладают ценными свойствами — высокой твердостью и износостойкостью. Химически осаждаемые композиционные покрытия отличаются от получаемых электрохимически тем, что содержат больше включенных частиц.

Вопрос стабильности растворов металлизации очень важен, так как только его решение позволяет составлять пригодные для металлизации растворы, которые бы не разлагались с выделением порошкообразного металла (шлама) во всем объеме. Некаталитическая вначале реакция восстановления ионов металла после образования первых металлических частиц сразу же может стать автокаталитической и ускоряться по мере дальнейшего образования и роста частиц. Это приведет к непроизводительному расходу, как восстановителя, так и ионов металла, а образующиеся мелкие частицы металла ухудшат качество покрытия. Разница скоростей некаталитического (объемного) и каталитического (поверхностного) процессов восстановления определяет практическое применение растворов химической металлизации.

Экспериментальное изучение такой некаталитической реакции, которая сразу же переходит в каталитическую и вследствие этого становится малозаметной, — дело весьма сложное. Можно предположить, что активационный барьер некаталитической реакции должен быть довольно высоким, так как реакция должна преодолевать не только энергетический барьер процесса окисления — восстановления, но и барьер образования новой металлической, а часто и сопутствующей ей газовой фазы. Кроме того, маленькие металлические частицы в электролите, содержащем ионы того же металла, имеют более отрицательный равновесный потенциал, чем большой электрод, и этот потенциал быстро уменьшается с уменьшением размера частицы. Этим, по-видимому, можно объяснить тот факт, что в некоторых благополучных случаях некаталитическая реакция вообще практически не протекает.

#### **Способы стабилизации растворов**

На основе таких теоретических соображений и накопленного практикой опыта применяют следующие способы стабилизации растворов химической металлизации.

Во-первых, уменьшают концентрации реагирующих ионов металла и особенно восстановителя, а также температуру. Но при этом снижается и скорость, а также затрудняется иницирование процесса металлизации.

Во-вторых, увеличивают концентрации лигандов или используют такие лиганды, с которыми ионы

металла образуют более прочные комплексы, что значительно стабилизирует растворы. В некоторых случаях это соответствует простому уменьшению концентрации свободных ионов металла, т. е. вполне согласуется с термодинамическими представлениями, но чаще всего влияние природы лигандов на стабильность растворов и скорость металлизации так просто объяснить не удастся.

В-третьих, раствор химической металлизации следует охранять от загрязнений пылью, частицами металлов, катализатором из раствора активатора и другими веществами, которые могут инициировать реакцию химической металлизации. То есть следует придерживаться как бы тех же самых противопожарных правил поведения, к которым мы привыкли, живя рядом с горючими веществами в кислородсодержащей атмосфере. Более того, поведение растворов химической металлизации напоминает поведение горючих веществ и тем, что чем более горюче вещество, тем быстрее оно воспламеняется; так и растворы химической металлизации: чем с большей скоростью они металлизуют, тем быстрее разлагаются. Погружение в раствор пластмассовых деталей, имеющих большую активированную поверхность, может вызвать бурную реакцию восстановления металла и привести к полному разложению раствора. (Обычно стараются поддерживать отношение величины покрываемой поверхности к объему раствора металлизации в пределах нескольких квадратных дециметров на 1 л.) Вполне может быть, что при этом некоторые активные промежуточные продукты отрываются от поверхности и, переходя в объем, рождают в нем частицы металла. Известно, что если раствор химического никелирования обтекает покрываемую поверхность с большой скоростью, то процесс никелирования на такой поверхности не идет. По-видимому, что-то нужное для реакции уносится и она гаснет, как пламя, задутое ветром.

Для удаления образующихся со временем в объеме раствора частиц металла растворы химической металлизации рекомендуется непрерывно фильтровать. Фильтрацией иногда удается остановить начавшееся разложение раствора. Лучшими для этой цели являются микропористые фильтры с диаметром отверстий 1—20 мкм.

И наконец, в растворы химической металлизации вводят стабилизаторы, которые препятствуют объемной реакции восстановления ионов металла. Идеальный стабилизатор полностью прекращает взаимодействие восстановителя с ионами металла в растворе и не уменьшает скорости образования металлического покрытия.

В качестве стабилизаторов используют самые различные химические соединения. Это и окислители (кислород, перекись водорода), и ионы металлов-ингибиторов (ванадия, висмута, молибдена, ниобия, рения, мышьяка, сурьмы), и соли серы, селена, таллия, ртути, и органические соединения серы, азота, фосфора, и поверхностно-активные вещества. Однако хороших стабилизаторов еще очень мало, так как многие из применяемых в настоящее время, будучи каталитическими ядами, сильно замедляют скорость металлизации. Исходя из этих соображений полезность действия стабилизаторов можно выразить следующим соотношением:

$$A_n = v \tau_i / v^0 \tau_i^0 - 1$$

где  $v$  и  $\tau_i$  соответственно средняя скорость осаждения металла и продолжительность стабильной работы раствора (индукционный период разложения) в присутствии стабилизатора, а  $v^0$  и  $\tau_i^0$  — то же, но без стабилизатора.

При  $A_n = 0$  добавка предполагаемого стабилизатора не оказывает ни положительного, ни отрицательного влияния, а при  $-1 < A_n < 0$  — ухудшает эффективность использования раствора химической металлизации. При  $A_n > 0$  стабилизатор явно полезен, и чем большее значение  $A_n$ , тем больше полезность стабилизатора, тем ближе он к идеальному.

Следует отметить, что от стабилизатора зависит и такое своеобразное свойство растворов химического меднения, как дифференциальный рост покрытий. В отверстиях или узких щелях покрытие растет быстрее, чем на плоской поверхности, и при определенной толщине его рост прекращается\*. Это явление в последнее время привлекает все большее внимание из-за возможности создания на его



основе высокоэффективных технологий металлизации печатных плат.

Причины автокатализа и механизм процессов химического осаждения (восстановления) металла тоже еще полностью не раскрыты. Существует довольно много различных предположений, среди которых можно выделить два направления.

Первое из них опирается на ставшие фундаментальными представления французского химика П. Сабатье о решающей роли промежуточных соединений в процессах катализа. Согласно этому подходу, процессы автокаталитического восстановления металлов протекают на поверхности металла потому, что только на ней из восстановителя отщепляется активный промежуточный продукт, вероятнее всего, соединение водорода, которое и восстанавливает ионы металла. Полагают, что такими соединениями могут быть: водород в адсорбированном состоянии, ионы гидрида, прямо связанные с металлом, более сложные соединения гидридного типа с ионами металла. Можно предположить, что гидриды или соединения гидридного типа окисляются только до водорода. Тогда хорошо объясняется тот факт, что при окислении восстановителя на поверхности металла выделяется водород. В некоторых случаях водород образуется в таком же количестве, как и восстановленный металл, то есть на 1 моль восстановленного металла выделяется 1 моль водорода. Таким образом, восстановление ионов металла можно выразить уравнением



Прямых доказательств участия ионов гидрида в процессах химической металлизации пока нет. Установлено лишь, что при восстановлении ионов меди борогидридом процесс протекает через промежуточное образование гидрида меди ( $\text{CuH}$ ), который в щелочной среде раствора меднения разлагается на медь и водород. Однако утверждать, что это имеет место во всех случаях, было бы слишком смело.

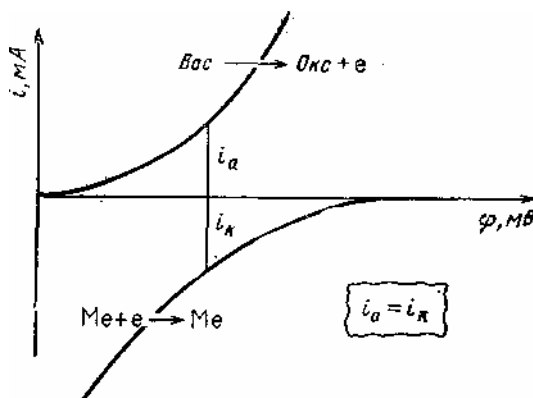


Рис. 7. Сопряжение электрохимических реакций анодного окисления восстановителя ( $\text{Вос.} \rightarrow \text{Окс.} + e$ ) и катодного осаждения металла ( $\text{Me}^+ + e \rightarrow \text{Me}^0$ ) в процессе химической металлизации в растворах

Другое направление исходит из того очевидного положения, что в электролите на металлическом электроде всегда протекают электрохимические реакции. Следовательно, при анодном окислении восстановителя потенциал электрода сдвигается в отрицательную область, где должны протекать и катодные процессы электрохимического осаждения металла из его ионов. Таким образом, весь окислительно-восстановительный процесс химической металлизации протекает на металлической поверхности электрода путем сопряжения двух или более электрохимических реакций (рис. 7). Подобные же рассуждения приводят при объяснении процессов коррозии металлов, только при коррозии процесс идет в направлении растворения металла, а при химической металлизации — в направлении его осаждения.

Движущей силой такого электрохимического процесса является необратимое каталитическое электрохимическое окисление восстановителя (анодный процесс), что создает достаточно отрицательный

потенциал для обратимого электрохимического восстановления ионов металла (катодный процесс). Скорость всего процесса часто определяется скоростью реакции, протекающей на аноде.

Все это относится к сравнительно молодой отрасли химии, занимающейся изучением явлений электрокатализа — ускорения электродных реакций под влиянием природы материала электрода. Теория электрокатализа не исключает возможности участия в процессе химического осаждения металлов и промежуточных продуктов — водорода, гидридов или соединений гидридного типа. Такой подход дает возможность изучать в отдельности электрохимическое окисление восстановителя и электрохимическое осаждение металлов, а также использовать богатейший материал, накопленный гальванотехникой за последние 100 лет. Для контроля и управления процессами химической металлизации в растворах можно использовать электрохимические методы измерения потенциала металлируемой поверхности металла или электрического тока сопряженных электрохимических реакций.

Конечно, и второй подход не раскрывает детального механизма процессов химической металлизации. Некоторые из них, такие, как меднение, никелирование, кобальтирование, серебрение и золочение, удалось объяснить участием электрохимических реакций, но в других случаях, исходя только из электрохимических соображений, этого сделать не удастся. Имеются случаи, когда, например, катодный процесс электроосаждения металла значительно ускоряется небольшими добавками восстановителя, которые, казалось бы, не должны вообще как-то влиять на электровосстановление металла. И наоборот, небольшие добавки ионов металла ускоряют анодное окисление восстановителя, проявляя каталитические свойства. Все это указывает, что наряду с электрохимическими реакциями протекают и чисто химические с непосредственным переносом электрона от восстановителя к окислителю (иону металла) и с образованием промежуточных продуктов, оказывающих значительное влияние на электрохимические реакции. Так что при изучении процессов химической металлизации нужно иметь в виду обе возможности (рис. 8). Кроме того, возможен и внутрикомплексный перенос электрона в комплексном соединении иона металла с восстановителем при адсорбции его на поверхности металла. Существование таких комплексных соединений установлено. Однако еще нет прямых доказательств, что каталитический процесс восстановления ионов металла протекает при участии именно этих координированных в комплексное соединение молекул восстановителя. Но при восстановлении ионов металла в объеме раствора это наиболее

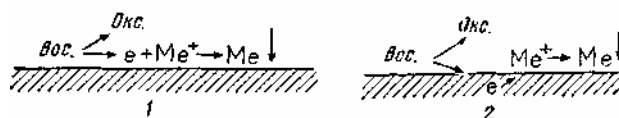


Рис. 8. Схематическое изображение химического (1) и электрохимического (2) процессов реакций окисления-восстановления в процессе химической металлизации в растворах

вероятный путь. В ходе внутрикомплексного восстановления образуются кластеры (многоядерные комплексы), состоящие из нескольких атомов металла, к которым в дальнейшем последовательно присоединяются новые атомы металла. Такой процесс продолжается до тех пор, пока не образуется частица металла, на которой уже может идти автокаталитическая реакция.

#### Растворы для химической металлизации

Несмотря на неоднозначность теоретических ориентиров, практикам известно большое число растворов химической металлизации, которые более или менее успешно применяются в производстве. В наиболее общей форме состав таких растворов можно выразить следующим образом:

соль металла, ммоль/л — 1—1000,

донор лигандов, ммоль/л — 1—4000,

буфер, pH — 1—14

стабилизатор и другие добавки.

Конкретный состав раствора металлизации зависит не только от вида осаждаемого металла и

покрытия, но также от технологии металлизации. В этом смысле растворы химической металлизации можно подразделить на растворы многократного использования и одноразового применения.

Растворы многократного использования должны быть стабильными. Их эффективность характеризует количество металла, которое можно получить из литра раствора при корректировании солью металла и восстановителем до предельного накопления продуктов, выводящих раствор из строя.

Растворы одноразового действия применяют как в ваннах, так и для обрызгивания аэрозольным способом. Такие растворы стараются готовить из самых дешевых реактивов и использовать их полностью. Они имеют и то преимущество, что не требуют строгих анализов, корректирования, фильтрации, а так как основные компоненты используются полностью, то меньше загрязняют сточные воды при промывке металлизированных деталей.

Растворы химической металлизации характеризуются многими параметрами, которые можно разделить на несколько групп: 1 — классификационные, 2 — функциональные, 3 — стойкостно-временные, 4 — эргономически-экологические и 5 — экономические.

Классификационные показатели по своей природе являются качественными. Они лишь соотносят раствор к определенной группе или к определенному способу металлизации, учитывая вид металла (меднение, никелирование, серебрение и т. д.), вид восстановителя, вид лиганда, способ нанесения (аэрозольный, одноразовый, многократный, насыпью, на подвесках и т. п.), вид покрытия (матовое, полублестящее, блестящее, магнитное, немагнитное и т. п.).

Функциональные показатели количественно характеризуют растворы и получаемые покрытия. Среди первых можно выделить: скорость осаждения (мкм/ч, мг/см<sup>2</sup>-ч), температуру, кислотность и другие технологические показатели применения раствора; чувствительность к активации, определяемую по обратной величине периода индукции реакции металлизации (С<sup>-1</sup>) или по минимальному количеству активатора на поверхности диэлектрика (мг/см<sup>2</sup>); состав и возможные отклонения концентраций компонентов от оптимального. Качество покрытий оценивают по химическому составу; физическому составу и структуре; механическим свойствам (твердость, пластичность, эластичность, вязкость, прочность, ползучесть); физическим свойствам (электропроводность, теплопроводность, магнитная восприимчивость и вязкость, отражательная способность, прозрачность); химическим свойствам (коррозионная стойкость, растворимость и т. п.); технологическим свойствам (паяемость, свариваемость, полируемость).

По стойкостно-временным показателям оценивают стабильность раствора, его стойкость к воздействию кислорода, света, нагревания; стабильность или изменения свойств покрытий со временем в условиях эксплуатации.

Эргономически-экологические показатели позволяют судить об удобстве работы с данным раствором и его безопасности для окружающей среды.

Экономические показатели характеризуют растворы химической металлизации в существующей системе цен, снабжения и производства. Среди них наиболее важными являются стоимость получаемого покрытия (руб/м<sup>2</sup> или руб/г).

### **Гальваническая металлизация пластмасс**

Химическая металлизация пластмасс позволяет получать как готовые изделия — печатные платы, фотографии, светофильтры, катализаторы и др., так и заготовки для гальванической металлизации, имеющие металлические подслои для гальванического покрытия. В качестве подслоя чаще всего используют сравнительно толстый, пластичный слой меди. На него методом электролитического осаждения и наращивают тонкий слой никеля, хрома или другого металла (рис. 9). Слой меди служит также упрочняющим и демпфирующим элементом в столь сложном, многослойном композиционном материале, выравнивая напряжения, возникающие при изменениях температуры большого (на порядок!) различия в коэффициентах теплового расширения пластмассы и металла.

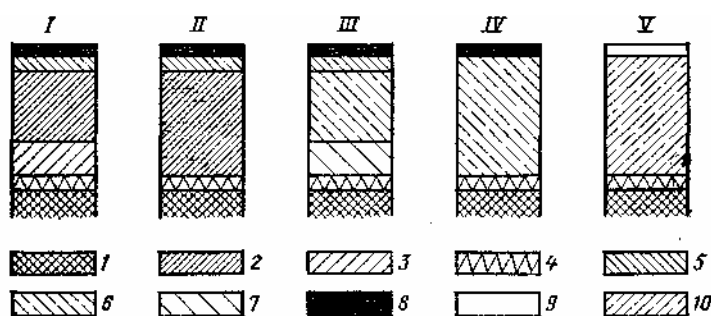


Рис. 9. Типы структур многослойных гальванических покрытий, наносимых на пластмассы: I, II — Cu—Ni—Cr; III, IV — Ni, Cr; V — Cu, Ni, Zn или Sn. Условные обозначения: 1 — пластмассовая основа, 2 — блестящий слой меди, 3 — матовый слой меди, 4 — химически осажденный слой металла, 5 — блестящий слой никеля, 6 — полублестящий слой никеля, 7 — матовый слой никеля, 8 — блестящий слой хрома, 9 — конверсионное покрытие (хроматное окисное, платиновое и т. п.), 10 — блестящий и матовый слой металла

Состав и структура наращиваемых на электропроводный подслой гальванических покрытий весьма разнообразны. Это блестящие или велюровые, осветленные или черненные, патинированные и другие пленки. Их наносят не только для того, чтобы украсить изделие. Никелевые покрытия, например, увеличивают долговечность пластмасс — имея значительные, напряжения, растяжения, они как бы обжимают пластмассовую основу. Гальванические покрытия повышают коррозионную стойкость металлизированных пластмассовых изделий, придают им другие полезные качества.

Для нанесения гальванических покрытий на металлизированные пластмассы используют электролиты, обычно применяемые в гальванотехнике. Это электролиты блестящего меднения, никелирования и специальные электролиты для получения велюровых покрытий и покрытий с включениями твердых частиц. Можно использовать такие металлы, как цинк или олово, но после их нанесения обязательно следует проводить пассивирование, в результате которого на металлической поверхности образуются цветные и бесцветные конверсионные пленки, надежно защищающие основу от коррозии и образования нежелательных налетов. Можно считать, что пластмассы с электропроводным подслоем являются новым материалом для применения искусства гальванотехники в производстве новых видов изделий.

Однако процесс нанесения гальванических покрытий на пластмассовые изделия имеет ряд особенностей — детали плавают в довольно плотных электролитах, и поэтому для успешного проведения процесса приходится подвешивать к ним тяжелые грузила, а при металлизации мелких деталей в некоторых случаях даже менять конструкцию используемых аппаратов и разрабатывать специальное дополнительное оборудование. Кроме того, и режим нанесения гальванических покрытий на пластмассовые детали имеет свои особенности.

Металлические подслои, нанесенные химическим способом, имеют небольшую электропроводность (сравнимую с электропроводностью электролита). Поэтому в начале процесса электрохимического осаждения металлического покрытия можно использовать лишь небольшие плотности тока (0,5—1 А/дм<sup>2</sup>), так как при больших плотностях проявляется биполярный эффект и покрытия около места контакта с токопроводящей подвеской растворяются. Иногда для избежания таких нежелательных явлений на тонкий (0,3 мкм) химически осажденный слой металла при небольших плотностях тока наносят специальный упрочняющий слой никеля или меди, на который затем наращивают остальные слои металлопокрытия при нормальных режимах.

Для нанесения гальванопокрытий на пластмассовые детали необходимо иметь большее число контактов, чем на металлических деталях. Само собой разумеется, что ферма пластмассовых деталей должна быть благоприятной для нанесения гальванических покрытий в электролитах с ограниченной рассеивающей способностью.

Гальваническая металлизация пластмассовых деталей сложнее не только из-за специфики технологии нанесения гальванических покрытий, но и из-за необходимости довольно сложной подготовки поверхности пластмасс для обеспечения прочного сцепления слоев металла с пластмассой. От подготовки поверхности пластмассовой детали в основном и зависит успешность ее гальванической металлизации и качество изделия. Наиболее важным показателем практической пригодности металлизированных пластмасс, как, между прочим, и всех композиционных материалов, является адгезия между составляющими их разнородными материалами — между пластмассой и металлом. От адгезии зависят и другие свойства изделия, например, такие, как теплоемкость, износостойкость, прочность. Для металлизированных пластмасс достаточной считается прочность сцепления металлического покрытия к основе порядка 0,8—1,5 кН/м на отслаивание или около 14 МПа на отрыв. Наибольшие известные для такого типа материалов значения адгезии достигают величин порядка 14 кН/м.

Адгезия, или прилипание тел друг к другу, — одно из сложнейших явлений. Для ее объяснения существует довольно много различных теоретических подходов, но ни один из них самостоятельно полностью не решает всех проблем адгезии. С химической точки зрения адгезию можно объяснить химическими взаимодействиями между телами различной природы. Химические связи легко образуются на поверхности пластмасс, которые всегда содержат активные функциональные группы, способные химически взаимодействовать с металлами или с покрывающими поверхность металлов оксидами. Молекулярная теория объясняет явление адгезии проявлением на межфазной поверхности межмолекулярных сил, взаимодействием типа ион — диполь или образованием водородных связей. Этим, например, объясняют слипание при высыхании мокрых травленных пленок полиэтилена. "Электрическая теория полагает, что при контакте двух тел образуется двойной электрический слой, препятствующий раздвижению тел вследствие электростатических сил

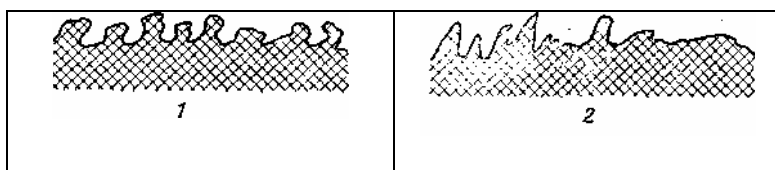


Рис. 10. Благоприятная (1) и неблагоприятная (2) для прочного сцепления химически осаждаемого слоя металла структура травленной поверхности пластмассы

взаимного притяжения противоположных зарядов.

Диффузионная теория, которая особенно популярна среди специалистов по пластмассам, объясняет адгезию межмолекулярными силами, которые проявляются особенно сильно при взаимном проникании макромолекул или их частей в поверхностные слои соприкасающихся тел. При этом возникает промежуточный слой и исчезает явная граница раздела фаз. Проблема прочности адгезионной связи сводится к проблеме прочности промежуточного слоя. Механическая теория, которую обычно используют для объяснения прочности связи металлических покрытий на пластмассовых деталях, утверждает, что такая связь осуществляется за счет анкерного зацепления выступов металла в углублениях на поверхности пластмассы.

Согласно этой теории на поверхности хорошо протравленной пластмассы имеется большее число ( $10^7$  см<sup>-2</sup>) микроуглублений размером от одного до нескольких квадратных микрометров, в которые проникает химически осаждаемый металл, образуя механические замки типа «ласточкин хвост» (рис. 10). Теория хорошо объясняет образование прочной связи с пластмассами гетерогенного строения (смесей полимеров, например АБС-пластики, или кристаллических, например полипропилен). С поверхности таких пластмасс при травлении селективно вытравливаются глобулы полибутадена (АБС-пластики) или аморфная фаза (полипропилен). Теория качественно правильно объясняет прямую

связь между микрошероховатостью травленной поверхности и прочностью сцепления металлического покрытия (рис. 11). Таким образом, следует считать, что шероховатость является необходимым, но

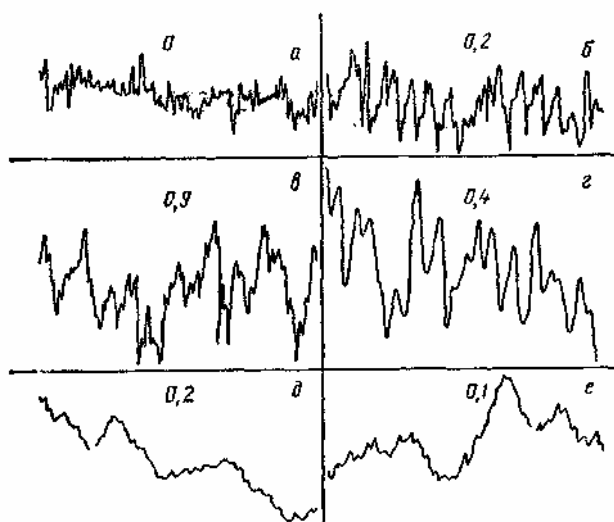


Рис. 11. Профилограммы травленной поверхности АБС-пластика при 70 °С в 80 %-ной серной кислоте, содержащей 25 г/кг  $\text{CrO}_3$ . Продолжительность травления (мин): а — 0, б — 2, в — 5, г — 10, д — 20, е — 30. Увеличение: горизонтальное — 80х, вертикальное — а — 2 и е — 1000х, д — 4000х. Цифрами указана прочность сцепления (кН/м) химически осажденной меди

недостаточным условием получения высокопрочных соединений металлического покрытия с пластмассовой основой.

Следует учитывать влияние и других факторов. Среди них:

- прочность самой пластмассы, так как разрушение происходит в приповерхностном ее слое;
- наличие благоприятных химически активных групп на ее поверхности;
- присутствие различных соединений, увеличивающих адгезию, так называемых промоторов адгезии (соединений хрома и олова, полярных низкомолекулярных пластификаторов) и антипромоторов, которые могут разрушать или ослаблять прочность промежуточного слоя;
- природа химически осаждаемого металла и условия его осаждения (такие благородные металлы, как  $\text{Ag}$  и  $\text{Au}$ , образуют слабую связь, по-видимому, вследствие недостаточного химического взаимодействия с пластмассой).
- 

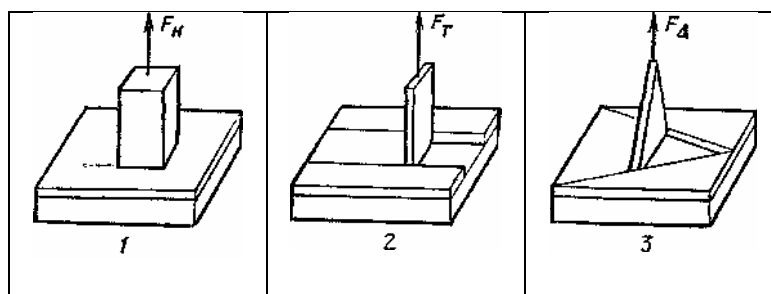


Рис. 12. Принципиальные схемы измерения прочности связи МПа;  $F_T$ , кН/м;  $F_\Delta$ , кН/м) металлического покрытия с пластмассой методом отрыва приклеенного стержня (1), отслаивания с постоянной скоростью (2) и постоянной нагрузкой (3)

В итоге можно сказать, что адгезионные и другие физико-механические свойства металлизированных

пластмасс определяются структурой и свойствами промежуточного слоя\*, который является наиболее ответственным элементом композиционного материала — металлизированной пластмассы. От его надежности зависит надежность всего металлизированного изделия, состоящего из трех основных частей: пластмассовой основы, выполняющей роль несущей конструкции, металлического покрытия, служащего защитной оболочкой, и промежуточного слоя, связывающего все в единое изделие. Но оценить надежность довольно сложная задача, поэтому на практике ограничиваются лишь определением наиболее важного и представительного параметра, а именно прочности связи. Для этого существует довольно много способов. Применяют и методы термоударов (термошоков), когда готовое изделие попеременно нагревают и охлаждают, после чего осматривают — не появились ли вздутия, трещины, отслаивания покрытия. Используют и более прямые разрушающие методы отслаивания и отрыва металлического покрытия от пластмассы (рис. 12). Чаще всего пользуются наиболее простыми, в смысле применяемой аппаратуры, методами отслаивания.

### Травление

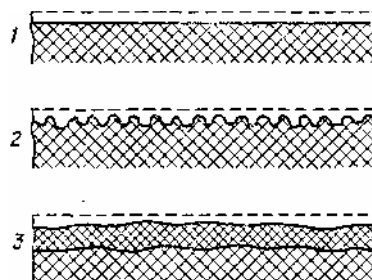
Эффективность металлизации и качество металлизированных изделий в основном зависят от эффективности травления. Травление — это химический процесс, протекающий на поверхности пластмассы, сопровождаемый изменением ее структуры и физико-химических свойств: появляются микроуглубления и микропоры размером в несколько микрометров, увеличивается твердость поверхностного слоя; возрастает количество полярных групп (до  $10^{20}$ — $10^{24}$  м<sup>-2</sup>). Травление по своей природе родственно таким процессам, как коррозия, выщелачивание, выветривание, и подчиняется тем же общим закономерностям топомимических реакций с массопереносом.

Для травления пластмасс используют различные химические реакции: окисления-восстановления, гидролиза, дегидрирования и деструкции. С технологической точки зрения можно выделить несколько случаев травления (рис. 13): 1 — гладкое травление, когда с поверхности удаляется слой материала одинаковой толщины; 2 — чистое травление, когда с поверхности стравливается и удаляется слой материала неодинаковой толщины и поверхность становится шероховатой; 3 — конверсионное травление, когда на поверхности остаются продукты травления, образуя налет в виде рыхлого или плотного слоя.

Первый тип травления — гладкое травление, к которому можно отнести травление поликарбоната олеумом, мало интересен для целей металлизации, так как он хотя и модифицирует поверхность, образуя на ней полярные группы, но не создает благоприятной структуры для образования прочного промежуточного слоя, который обычно и обеспечивает хорошее сцепление металлического покрытия с пластмассой. Гладкое травление можно использовать для подготовки поверхности пластмасс к склеиванию, окрашиванию, лакированию и вакуумной металлизации, так как последняя осуществляется на слой грунтовочного лака, и прочность связи металла с пластмассой зависит от прочности связи с ней слоев лака, как грунтовочного, так и защитного.

Чистое травление также относится к реакциям, протекающим во внешней диффузионно-кинетической и частично во внутренней диффузионно-кинетической областях, т. е. скорость диффузии соизмерима или меньше скорости травления, причем все продукты травления ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $RCOOH$ ,  $Cr(III)$  и т. п.)

*Рис. 13. Схемы различных случаев травления пластмасс: 1 — гладкое травление, 2 — чистое травление, 3 — конверсионное травление. Пунктиром указана, исходная поверхность пластмасс до травления.*



полностью удаляются с поверхности, обнажая чистую, химически модифицированную — гидрофильную —

поверхность полимерного материала. При этом важно, чтобы процесс травления был чувствителен к структурным или химическим неоднородностям материала и селективно вытравливал поверхность местами больше, а местами меньше, делая ее микрошероховатой (1—5 мкм). Такими неоднородностями в полимерном материале могут быть: глобулы полибутадиена в полистирольном каркасе в случае АБС-пластиков; кристаллические и аморфные участки в случае полипропилена и полиэтилена; радиационные повреждения (треки) в случае поликарбоната. Микрошероховатая структура обеспечивает анкерное крепление металлического покрытия, осаждаемого химическим путем на пластмассу. Кроме того, развитая микроструктура промежуточного слоя, вследствие большей ее подвижности, выравнивает термонапряжения и препятствует распространению образующихся от напряжений трещин, таким образом, способствуя большей долговечности композиционного материала металл — пластмасса.

Практически травление пластмасс, в первом приближении, протекает с линейной скоростью, так как используются сравнительно большие объемы раствора травления по сравнению с травимой поверхностью, и концентрация травящих агентов во время непродолжительного травления заметно меняется. Рост скорости процесса с увеличением поверхности компенсируется из-за уменьшения доли легкотравимой фракции на поверхности пластмассы.

Зависимость же скорости травления от состава травильного раствора, температуры и предыстории травимого материала имеет сложный характер, который можно оценить лишь в общих чертах, так что практически режимы переработки и травления приходится подбирать экспериментально, эмпирическим путем.

**Таблица 5. Классификация средств, применяемых для модифицирования поверхности пластмасс**

| Действующий агент и среда действия | Основное воздействие и его эффект   | Примеры  |
|------------------------------------|---|--|
| Твердый                            | Механическое (придание шероховатости)   | Шлифование, полирование, галтовка абразивами (корунд, алмаз, окись хрома)                    |
|                                    | Механическое и химическое (придание шероховатости и химическое модифицирование) | Галтовка в присутствии сильных окислителей (двуокись марганца, перманганат, трехокись хрома) |
| Жидкий                             | Физическое (придание шероховатости и травление)                                 | Обработка органическими растворителями или растворами ПАВ                                    |
|                                    | Химическое (травление и химическое модифицирование)                             | Обработка растворами сильных кислот, щелочей, окислителей или восстановителей                |
| Газообразный                       | Химическое (травление и химическое модифицирование)                             | Обработка агрессивными газами (хлор, трехокись серы, полуторасульфид фосфора)                |
|                                    | Химическое и физическое (травление и химическое модифицирование)                | Обработка электрическими разрядами, облучение  |
| Плазменный                         | Химическое, физическое и механическое (абляция)                                 | Обработка в потоке плазмы  |

Для АБС-пластиков травимых в смесях хромовой и серной кислот можно выделить три области в зависимости от концентрации серной кислоты (рис. 14). При малом содержании серной кислоты (от 0 до 30 масс. %) в насыщенных  $\text{CrO}_3$  растворах травление протекает с большой скоростью и практически без перетравливания.



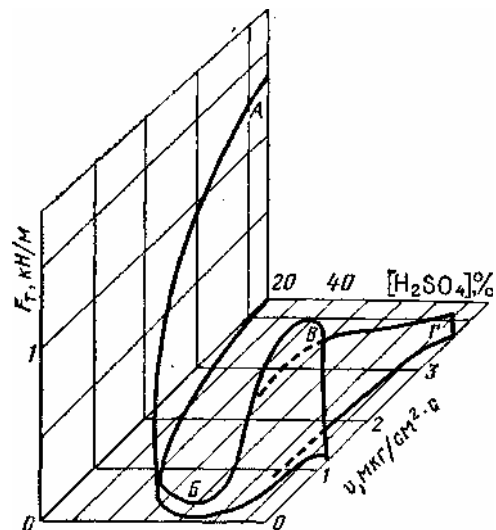


Рис. 14. Зависимость скорости травления ( $v$ ) АБС-пластика при 70 °С и прочности сцепления медного покрытия с травленной поверхностью от концентрации серной кислоты в насыщенных  $\text{CrO}_3$  растворах травления.

При средней концентрации (от 40 до 70 %) скорость травления уменьшается, так как уменьшается и концентрация  $\text{CrO}_3$ . При этом уменьшается и прочность сцепления металла с травленной поверхностью АБС-пластика. В интервале более высоких концентраций серной кислоты от 70 до 80 масс. % растворимость  $\text{CrO}_3$  увеличивается и в связи с этим увеличивается скорость травления, но быстро наступает перетравливание. Кроме того, такая поверхность имеет другой химический характер: она окрашивается иначе, чем обработанная малоцентрированными растворами серной кислоты, насыщенными  $\text{CrO}_3$ .

При травлении АБС-пластиков хромовой смесью наблюдается линейная зависимость прочности сцепления с протравленной поверхностью от линейной скорости травления (мкм/с) или от корня квадратного скорости убыли массы на квадратный сантиметр поверхности (рис. 15). Похожие закономерности прочности сцепления от скорости травления наблюдаются и для некоторых других пластмасс (полипропилена, полиэтилена). По-видимому, это связано с большей селективностью

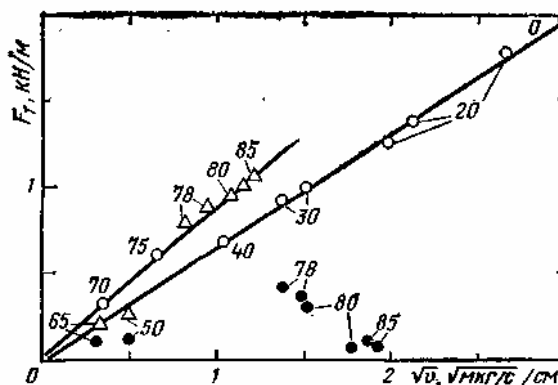


Рис. 15. Зависимость прочности сцепления ( $F_T$ ) медного покрытия от скорости травления АБС-пластика при 70 °С в насыщенных  $\text{CrO}_3$  растворах серной кислоты. Кружками отмечены данные при 30-минутном травлении (при перетравливании они закрашены), а треугольниками — при оптимальной продолжительности травления. Цифрами указана концентрация серной кислоты в растворах травления

травления при больших скоростях, так как в таком случае не успевает разрушаться более стойкая к травлению матрица основного полимерного материала и поверхность приобретает оптимальную для

химической металлизации структуру.

На важность структурного фактора для прочного сцепления металла с пластмассой указывают данные, полученные нами при сравнительном исследовании склеивания и химической металлизации\*. Для склеивания желатиной достаточно лишь кратковременного травления, во время которого происходит лишь химическая модификация поверхности. Дальнейшее травление не меняет адгезионных свойств поверхности к склеиванию. Для химической же металлизации прочность сцепления возрастает с увеличением продолжительности травления постепенно.

Так как не все пластмассы травятся одинаково легко, приходится для облегчения травления обрабатывать их кислотами или органическими растворителями, которые размягчают поверхностные слои и тем увеличивают скорость травления (операция предтравления). Таким образом, посредством предтравления в органическом растворителе удастся получить оптимальную микрошероховатость для прочного сцепления металла даже на таких относительно труднотравимых пластмассах, как ударопрочный полистирол, блочный полистирол.

При конверсионном травлении на поверхности пластмассы образуется слой из продуктов травления как самой пластмассы, так и травящего агента. Первый случай наблюдается при длительном травлении АБС-пластиков, когда на их поверхности образуется налет перетравленной пластмассы. Для металлизации это нежелательное явление, так как металл отслаивается с поверхности вместе с непрочно связанным налетом. Нами было показано, что такой налет можно удалить путем повторного или еще более длительного травления\*. Второй случай — травление кислыми растворами перманганата калия, вследствие которого поверхность покрывается слоем  $MnO_2$ . Способ нанесения конверсионных покрытий можно использовать и для металлизации. Например, при травлении фторопласта щелочными металлами поверхность пластмассы обугливается. Углеродный слой довольно прочно связывает слой металла с пластмассой. Иногда металлическое покрытие можно получить, используя восстановительные свойства самой пластмассы. Например, фенолформальдегидные смолы или АБС-пластики при погружении в щелочные растворы солей серебра травятся, и тут же на их поверхность осаждается слой металла.

В тех случаях, когда сама пластмасса не способна образовывать конверсионное покрытие желаемого типа, можно использовать вспомогательные вещества, вводимые в ее поверхностные слои диффузионным насыщением. Так, путем насыщения серой или фосфором полиолефинов, поливинилхлорида, полиуретанов и других пластмасс на их поверхностях можно получать слои сульфидов или фосфидов, которые обладают достаточной электропроводностью, для того чтобы на них можно было осадить слой металла электрохимическим способом. Такие поверхностные слои, как

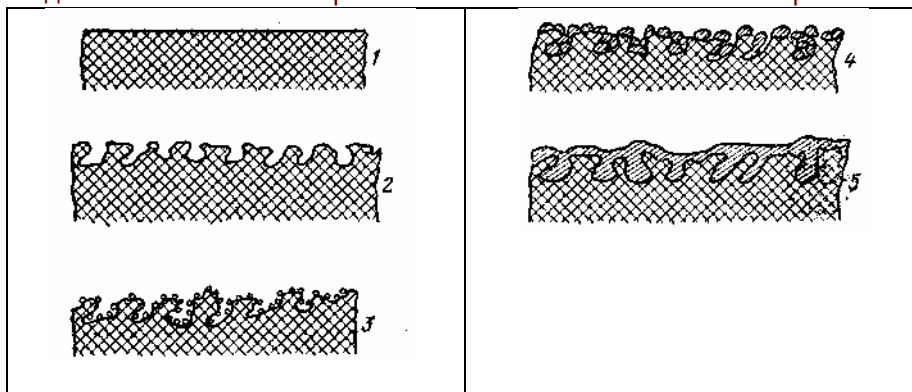


Рис. 16. Схема последовательности образования металлического покрытия на пластмассе: 1 — исходная поверхность; 2 — после травления, 3 — после активирования, 4 — после периода индукции, 5 — после химической металлизации

правило, бывают прочно связаны с пластмассой и прочно удерживают на ней осаждаемые

металлические покрытия.

Конверсионное травление более сложное, чем другие типы травления, и изучено значительно меньше, чем другие способы. Этим можно объяснить довольно редкое их применение в практике металлизации пластмасс. Однако конверсионное травление более перспективно как для защиты полимеров вообще, так и для их металлизации. Классические способы травления и химико-гальваническая металлизация, по-видимому, теперь развиваются вширь, охватывая лишь новые виды пластмасс и совершенствуя технологию металлизации.

По отношению к травлению пластмассы подразделяют на химически малостойкие, неудобные для травления тем, что быстро разрушаются и травитель проникает в них слишком глубоко, вследствие чего быстро наступает перетравливание (полиметилметакрилаты, полиамины); легко травимые, тоже химически нестойкие материалы, но достаточно плотные. На их поверхности легко образуется оптимальная структура (полипропилен, АБС-пластик); трудно травимые — химически инертные материалы. В обычных травителях свойства их поверхности не изменяются (фторопласт).

Для обеспечения эффективности дальнейших операций по металлизации травленую поверхность пластмасс необходимо очистить от нежелательных продуктов травления и остатков травителя. Обычно операция «послетравления» состоит из промывки или нейтрализации и обезвреживания поверхности растворами кислот, восстановителей, промоторов адгезии. После такой обработки поверхность становится более восприимчивой к активации, и прочность сцепления металлического покрытия с ней увеличивается.

Для химической металлизации стараются использовать лишь автокаталитические реакции, чтобы процесс восстановления и осаждения металла протекал лишь на металлизированной поверхности. Поэтому для инициирования процесса металлизации покрываемую поверхность следует сделать каталитически активной по отношению к реакциям восстановления металла. Для этого проводят специальную обработку — активацию, во время которой на поверхность наносится и крепится катализатор, способный вызвать реакцию восстановления металла в метастабильном растворе химической металлизации (рис. 16). В подавляющем большинстве случаев химической металлизации это обязательная операция. Исключение составляют лишь некоторые аэрозольные методы химической металлизации и осаждение благородных металлов из малостабильных растворов, в которых реакция восстановления протекает во всем объеме и металл оседает на любую твердую поверхность.

#### **Активация поверхности**

Существует много разнообразных способов активации поверхности пластмасс, среди которых можно выделить несколько групп (рис. 17).

Поверхность материалов, проводящих электрический ток, таких, как металлы и полупроводники, можно активировать непосредственно в самом растворе химической металлизации путем кратковременного электрического импульса, во время которого на поверхность осаждается достаточное для продолжения реакции восстановления количество осаждаемого металла. Эта особенность иногда используется при повторной металлизации пластмасс, которые уже имеют электропроводящий подслой.

Из физических методов активации довольно часто используют метод изготовления специальных видов пластмасс, содержащих в себе активатор — каталитически активный металл (Pd, Ag) или вещества, которые легко превращаются в катализатор путем специальной обработки — акселерации.

Такие вещества могут быть нанесены и на поверхность путем введения их в состав лака или быстросыхающих чернил. Слой активатора довольно удобно наносить путем напыления или испарения в вакууме, а акселерацию проводить нагреванием или облучением ультрафиолетовыми лучами. На последнем основаны некоторые способы бессеребряной фотографии, использующие химическую металлизацию как средство для так называемого физического проявления скрытого изображения.

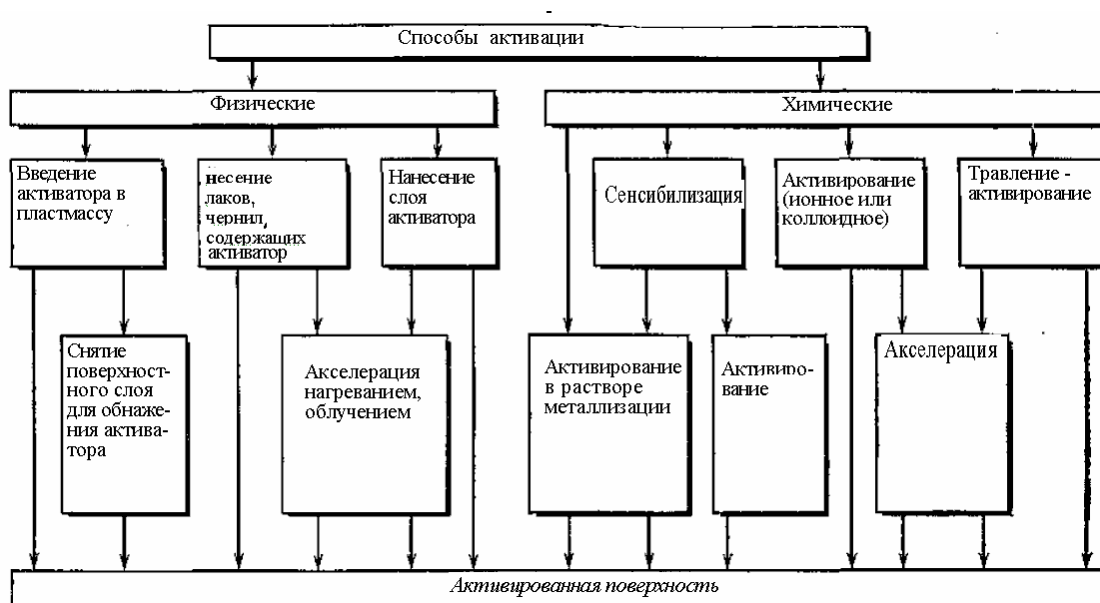


Рис. 17. Классификация способов активации поверхности пластмасс перед химической металлизацией в растворах

На практике более удобными и универсальными являются химические методы активации, так как они применимы для большинства металлируемых поверхностей. Этими методами на активируемую поверхность химическим путем наносят малые количества каталитически активного металла или насыщают поверхностные слои сильными восстановителями, способными в растворе химической металлизации восстановить ионы осаждаемого металла. Такие наносимые на поверхность металлы-активаторы, кроме каталитической активности, должны обладать и достаточной химической стойкостью. Чтобы их каталитические свойства сохранялись достаточно долго, активаторы не должны взаимодействовать с растворами металлизации.

Наиболее универсальным является классический способ активации, состоящий из сенсибилизации солями олова (II), промывки водой и активирования раствором соли серебра или палладия.

Теперь чаще всего стараются применять методы прямого активирования, когда травленую поверхность обрабатывают прямо раствором соли каталитически активного металла. Иногда каталитические свойства поверхности после прямого активирования не имеют достаточной активности для иницирования реакции химической металлизации и приходится их дополнительно обрабатывать раствором акселерации.

Растворы, применяемые для прямого активирования, делят на две группы: ионные и коллоидные. Ионные растворы — это кислые и щелочные растворы солей серебра, палладия, золота, платины или других каталитически активных металлов. Коллоидные — это довольно сложные системы из комплексных соединений, обычно палладия и олова (II), содержащие коллоидные частицы каталитически активного металла. К растворам прямого активирования можно причислить и растворы травления-активирования, которые во время травления одновременно осуществляют и операцию активирования поверхности пластмасс.

Разные поверхности имеют различную способность к активации, так как обладают неодинаковой способностью сорбировать активатор. Кроме того, они имеют и различную способность усилить или ослабить каталитическую активность активатора. Труднее всего активировать гладкие гидрофобные поверхности фторопласта и ему подобных материалов, легче — гидрофильные микрошероховатые поверхности или пористые поверхности дерева, бумаги. Большая пористость тоже не желательна,

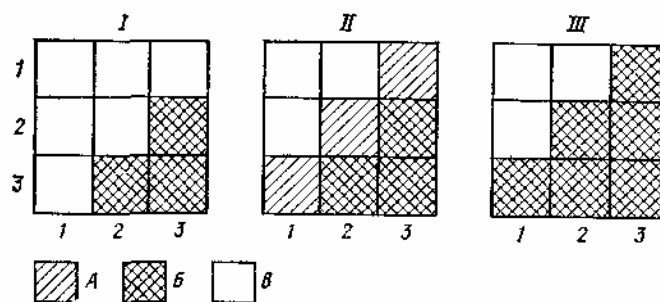


Рис. 18. Взаимосвязь между способностью к активации поверхности пластмасс, силой активации способа активирования, чувствительностью к активации раствора металлизации и их влияние на металлируемость поверхности пластмассы: сплошное покрытие (А), несплошное покрытие (Б), без покрытия (В). Способность поверхности к активации: I — трудноактивируемая, II — легкоактивируемая, III — очень легкоактивируемая. Сила способа активирования (по горизонтали): 1—слабый, 2 — средний, 3 — сильный. Чувствительность к активации (по вертикали): 1 — малая, 2 — средняя, 3 — большая

так как с нее трудно смывать остатки растворов активирования, которые препятствуют процессу металлизации или разлагают растворы химической металлизации.

Способы активирования также различаются по силе активирования, а растворы химической металлизации — по чувствительности к активации. Последняя может меняться от бесконечно большой, когда металл оседает на любую поверхность, до нулевой, когда и каталитически активная поверхность не покрывается металлом в слишком сильно застabilизированном растворе химической металлизации. Если ввести три степени

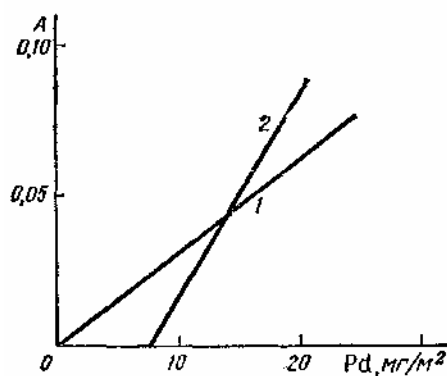


Рис. 19. Качественная картина зависимости эффективности активации (А) от количества активатора на поверхности в нестабилизированном (1) и стабилизированном (2) растворах химической металлизации.

для каждого из вышеперечисленных параметров, то их взаимное влияние на металлируемость поверхности можно выразить схемой, показанной на рис. 18.

Качественной мерой активности поверхности может служить эффективность активации, выражаемая обратной величиной периода индукции реакции химической металлизации. Иногда активность поверхности оценивается ее долей, которая покрылась металлом.

Эффективность активации обычно имеет прямую зависимость от количества активатора на поверхности (рис. 19). В стабильных растворах химической металлизации наблюдается такое явление, когда металлом покрываются лишь те поверхности, которые имеют достаточную и необходимую минимальную активность, т. е. если при достаточно продолжительном контакте поверхность не

покрывается металлом, то она не покроется и в дальнейшем.

Это явление используется для селективной металлизации, например, когда нужно покрыть металлом пластмассовые детали, и не металлизировать монтажные подвески, материал которых сорбирует меньшее количество активатора, или для бессеребряной фотографии, когда после облучения на некоторых участках поверхности образуется меньшее число каталитически активных центров металлизации-проявления.

При вакуумной металлизации покрытие формируется из пересыщенных паров металла вследствие их конденсации на холодной поверхности пластмассы. При химической же металлизации покрытие образуется на месте химической реакции, образующей атомы металла. Такая реакция имеет место только на специально подготовленной поверхности пластмассы. Поэтому подготовке поверхности и ее первоначальной каталитической активности уделяется особое внимание.

При металлизации активированной поверхности в растворах химической металлизации можно выделить три стадии: **начальный период**, во время которого на каталитически активных частицах активатора образуется оболочка из осаждаемого металла; **период образования сплошного покрытия** путем слияния отдельных частиц, во время которого наблюдается увеличение скорости выделения из-за большой покрываемой поверхности; **период нормального роста** толщины сплошного покрытия с постоянной скоростью, характерной для данного раствора химической металлизации.

Для сенсibilизирования — вспомогательной операции при активации поверхности обычно применяют кислые или щелочные растворы солей олова (II), в которые погружают сенсibilизируемую поверхность на несколько минут и промывают водой. При промывании водой соли олова гидролизуются и на поверхность оседают довольно значительные количества (до десяти миллимолей на  $1\text{ м}^2$ ) малорастворимых продуктов гидролиза, образующих сплошной слой толщины в несколько сот нанометров. Поверхность становится гидрофильной и способной связывать ионы благородных каталитически активных металлов, восстанавливая их или образуя малорастворимые соединения, которые крепятся к сенсibilизированной поверхности (от 0,5 до десятков миллиграммов на  $1\text{ м}^2$ ).

Практически для сенсibilизирования обычно применяют кислые растворы следующего состава: двухлористое олово 40—50 г/л и соляная кислота (конц.) 40—50 мл/л. Для серебрения или сенсibilизирования шероховатых поверхностей применяют более разбавленные растворы, а для химического никелирования и кобальтирования применяют более концентрированные растворы, а также промывание горячей водой, растворами соды или аммиака.

Для активирования после сенсibilизирования применяют разбавленные растворы солей палладия или серебра. Обычно пользуются слабокислыми растворами хлористого палладия (0,01—5 г/л), так как они подходят для инициирования реакции химической металлизации во всех растворах независимо от природы осаждаемого металла и применяемого восстановителя. Кроме того, из-за небольших концентраций солей палладия в растворе активирования их расход сравнительно мал, и использование палладия экономически выгоднее, чем других металлов-активаторов.

Классический способ активации, несмотря на универсальность и относительно большую силу активации, имеет тот технологический недостаток, что приходится иметь дело с двумя растворами (сенсibilизирования и активирования), первый из которых быстро окисляется кислородом воздуха, а второй загрязняется соединениями олова, и контроль-корректирование их является довольно трудным делом. Поэтому в последнее время все чаще применяют метод прямого активирования, при котором сама травленая поверхность пластмассы действует как сорбент ионов каталитически активного металла или его коллоидных частиц.

В течение последних лет было предпринято много попыток исключить из процесса активации дорогие и дефицитные благородные металлы. Наиболее простой способ активации без применения благородных металлов заключается в осаждении на предназначенной для металлизации пластмассе слоя

металла попеременной обработкой поверхности раствором его соли и раствором сильного восстановителя. Предложены способы нанесения на поверхность нестойких солей металла (гидридов, оксалатов, формиатов), которые разлагаются при нагревании или освещении. Предложено обрабатывать поверхность сильными восстановителями (гипофосфитом, борогидридом, солями железа (II) ток, чтобы часть их оставалась на поверхности и инициировала реакцию химической металлизации. Однако все эти методы менее надежны, чем активирование соединениями палладия.

#### **Некоторые способы придания электропроводности пластмассовым изделиям**

Существуют и другие возможности исключить сложную и довольно трудоемкую операцию химической металлизации при нанесении гальванопокрытий на пластмассы. Для этого изготавливают специальные электропроводные пластмассы. Например, из наполненного сажей полипропилена получают материал капрез ДПП, удельная электропроводность которого порядка  $0,2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . На него прямо после переработки пластмассы в детали, их монтажа на подвесках и обезжиривания можно наносить никелевые покрытия из обычного электролита никелирования. Благодаря крайне простой технологии гальванической металлизации мировое потребление электропроводного полипропилена составляет десятки тысяч тонн в год.

Для создания поверхностной электропроводности на пластмассах применяют электропроводные эмали. В Советском Союзе для этого производят электропроводную эмаль АС-588. При помощи такой эмали можно металлизировать не только пластмассы, но и такие материалы, как дерево, кожу, гипс и другие пористые тела. Они сильно поглощают растворы, и другими способами металлизировать их весьма сложно. Получаемые на электропроводных эмалях гальванические металлопокрытия имеют шагреновую фактуру, и их можно использовать для специальных отделочных целей.

Если для образования электропроводного подслоя использовать эмали, содержащие легковосстанавливаемые оксиды цинка, индия, кадмия или свинца, то на них можно осадить гладкие и блестящие металлические гальванопокрытия. Восстановление оксидов в таких эмалях проводят в щелочных электролитах, поглаживая поверхность эмали металлической щеткой, присоединенной к катоду. При этом поверхность становится электропроводной (порядка  $1000 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) и на нее можно наращивать гальванические металлопокрытия.

Слой таких соединений, как оксиды четырехвалентного олова или трехвалентного индия, сами обладают достаточной электропроводностью, и их можно использовать в качестве электропроводных подслоев для гальванопокрытий. Однако их нанесение требует довольно сложной технологии и использования довольно высоких температур ( $300\text{—}600 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Поэтому теперь их применяют лишь для образования прозрачных электродов на поверхности стекла и кварца.

Для образования электропроводных подслоев на пластмассах гораздо легче использовать другие полупроводниковые слои. Например, очень легко можно образовать слои из сульфидов меди, свинца и других металлов как путем осаждения их из растворов, так и путем насыщения поверхности пластмасс серой или сульфидами щелочных металлов и после этого обрабатывать их растворами солей металлов, образующих нерастворимые сульфиды. Аналогичным образом можно образовать и другие халькогениды или фосфины. Однако такие слои полупроводников не всегда обладают достаточной электропроводностью или не всегда достаточно прочно связаны с поверхностью пластмасс.

#### **ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Несмотря на большие многотоннажные объемы производства и довольно широкое применение в различных отраслях народного хозяйства пластмасс, металлизированных химико-гальваническим способом, технология их изготовления все еще содержит многое от искусства и не всегда поддается строгому инженерному расчету. Например, ответить на кардинальный вопрос, какие пластмассы можно металлизировать, пока еще довольно трудно. Можно лишь указать, какие факторы имеют решающее значение и определяют успешное эксплуатационное поведение изделия. По нашему мнению, таких

факторов три: соответствие материалов, форма детали и способ создания поверхностной электропроводности на пластмассе (рис. 20).

Фактор соответствия материалов для металлизированных химико-гальваническим способом пластмасс, обладающих достаточно большой долговечностью (порядка нескольких лет) при колебаниях температуры окружающей среды от  $-60$  до  $+60$  °С, выражается небольшой разницей коэффициентов теплового расширения металла и пластмассы (не больше одного порядка) и достаточно прочной связью между покрытием и основой (порядка одного или нескольких кН/м) при помощи достаточно толстого (1 мкм) промежуточного слоя. Этим требованиям соответствуют АБС-пластики, полифениленоксид, полисульфоны в сочетании с медными, никелевыми или цинковыми покрытиями. Фактор поверхностной электропроводности зависит от структуры и других свойств промежуточного слоя, формирование которого предопределяется способом подготовки поверхности к гальванической металлизации. Фактор формы детали зависит от равномерности металлического покрытия, распределения внутренних напряжений в ней, что обусловлено величиной и конфигурацией детали. От этого также зависит и технология металлизации.

Поэтому к вопросу о целесообразности металлизации того или другого изделия из пластмассы следует относиться очень серьезно. Выбор типа изделия, его формы, вида пластмассы, технологического процесса для осуществления металлизации имеют большое значение как для эффективного выполнения производственной программы, так и для успешной эксплуатации готовых изделий.

Не следует забывать о факторе времени, который имеет значение не только в процессах производства (производительность,

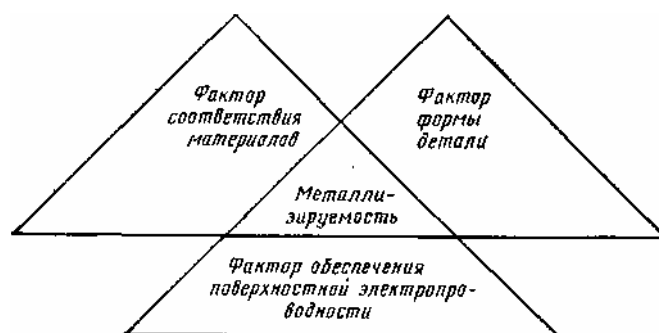


Рис. 20. Факторы, определяющие металлируемость пластмасс химико-гальваническим способом.

безотлагательность выполнения последующих операций и т. п. и т. д.), но и в процессе эксплуатации изделий. Со временем пластмассы стареют, а это означает, что меняются не только их физические и химические свойства, но меняется и объем, что вызывает дополнительные внутренние напряжения в металлических покрытиях и в некоторых случаях может привести к их отслаиванию или появлению вздутий.

Для решения этих и подобных им вопросов трудно дать общие рекомендации, и поэтому в каждом случае следует учитывать экономические и технологические факторы, а также проводить специальные испытания. Дело осложняет и то, что у нас пока еще нет общепринятых стандартов на металлизированные пластмассы, кроме некоторых отраслевых, предназначенных для специальных видов изделий.

Перспективы расширения производства металлизированных химико-гальваническим способом пластмасс связаны с решением таких технических проблем, как:

- производство дешевых видов пластмасс, предназначенных специально для металлизации;
- упрощение процесса травления их поверхности с исключением применяемых теперь соединений хрома (VI), крайне вредных для окружающей среды;
- усовершенствование способов активации поверхности и ее химической металлизации (исключение благородных металлов и применение более стабильных растворов химической металлизации) или разработка более удобных способов образования электропроводных



подслоев на основе полупроводников, а также электропроводных пластмасс;

- разработка растворов химической металлизации, позволяющих получить металлические покрытия такого же качества, как получаемые гальванотехникой (блестящие, пластичные, без внутренних напряжений), чтобы металлизировать пластмассы только химическим способом.

Кроме того, следует позаботиться и о подготовке специалистов по металлизации пластмасс, а также повысить культуру производства, обеспечив ее современным оборудованием, приборами контроля и готовыми композициями для составления и корректирования применяемых растворов. Как и любая область современного производства, металлизация пластмасс требует комплексного подхода с привлечением многих специалистов из смежных отраслей, а не только тех, которые будут заниматься самой металлизацией.

Для быстрого и широкого внедрения всех возможных способов металлизации пластмасс предстоит еще немало потрудиться ученым, инженерам, техникам. Необходимо составить более полное представление о физических и химических явлениях, лежащих в основе металлизации, разработать и освоить новые, более эффективные технологические процессы, сконструировать более совершенное оборудование. Экономисты и социологи должны определить, что же нам действительно нужно, чтобы производить только необходимое и экономить материалы, энергию и трудовые ресурсы. К особенностям новых видов изделий должны будут привыкнуть и потребители.

Все вышеперечисленные аспекты требуют ломки психологических стереотипов поведения и потребления, поэтому больше внимания следует уделять обучению и просвещению на всех уровнях.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Вольфсон С. А.* Композиционные полимерные материалы сегодня и завтра. М., Знание, 1982.
- Гецаз С. И.* Декоративная обработка изделий из пластмасс. Л., Химия, 1978.
- Гольдберг М. М., Корюкин А. В., Кондратов Э. К.* Покрытия для полимерных материалов. М., Химия, 1980.
- Дорфман В. Ф.* Микрометаллургия в микроэлектронике. М., Metallургия, 1978.
- Кац Н. В.* Металлизация тканей. Изд. 2-е, испр. и доп. М., Легкая индустрия, 1972.
- Корюкин А. В.* Металлополимерные покрытия полимеров. М., Химия, 1983.
- Роих И. Л., Колтунова Л. Н., Федосов С. Н.* Нанесение защитных покрытий в вакууме. М., Машиностроение, 1976.
- Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Саламатин Б. А.* Металлоорганические соединения в электронике. М., Наука, 1972.
- Сайфуллин Р. С.* Неорганические композиционные материалы. М., Химия, 1983.
- Смельницкий Ф. С., Горелов Н. В., Коновалов П. Г.* Фольгированные слоистые пластики для печатных схем. М., Энергия, 1959.
- Сыркин В. Г.* Химия и технология карбонильных материалов. М., Химия, 1972.
- Сыркин В. Г.* Карбонильные металлы. М., Metallургия, 1978.
- Хасуи А.* Техника напыления. М., Машиностроение, 1975.
- Шалкаускас М., Вашкялпс А.* Химическая металлизация пластмасс. Изд. 2-е, перераб. Л., Химия, 1977.

## СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

*АБС-пластик* — гетерогенный полимерный материал, получаемый привитой полимеризацией стирола и акрилонитрила к глобулам (диаметром не менее 1 мкм) латекса из полибутадиенового и стирол-бутадиенового каучука.

*Адгезия* (прилипание) — связь, образующаяся между телами при соприкосновении их поверхностей. Количественно оценивается прочностью сцепления.

*Акселерация* — операция в технологии химической металлизации, проводимая после активирования с целью усиления каталитической активности поверхности пластмассы.

*Активация* — операция в технологии химической металлизации, проводимая с целью придания каталитической активности поверхности пластмассы, чтобы вызвать на ней реакцию восстановления и осаждения металла.

*Вакуумная металлизация* — методы нанесения покрытий путем испарения или катодного распыления металлов в вакуумно-ваннах камер.

*Вмятиностойкость* — свойство поверхности противостоять деформации при локальных ударных воздействиях.

*Гальванопластика* — метод получения металлических изделий путем электрохимического осаждения толстых слоев металла на электропроводящую поверхность формы.

*Гальваностегия* — метод электрохимического нанесения металлических покрытий на электропроводящие поверхности.

*Коррозионный пitting* — точечные повреждения металлического покрытия в виде отдельных ямочек, иногда сквозных отверстий.

*Металлизация* — способы получения изделий с металлическими покрытиями путем нанесения слоя металла на поверхность деталей.

*Металлизуемость* — свойство поверхности материала образовывать достаточно прочное и стабильное в условиях эксплуатации сцепление со слоем металла при нанесении его тем или иным способом.

*Коэффициент полезности стабилизатора* — оценивает влияние стабилизатора на скорость реакции химической металлизации и стабильность раствора. Оценивают периодом индукции разложения.

*Послетравление* — операция в технологии подготовки поверхности пластмасс, проводимая после травления с целью улучшения качества протравленной поверхности.

## ИПРИТ

Общеизвестно, что любое изобретение можно употребить и на благо и во вред человечества. Но целые области науки и производства развивались с одной главной целью – создание оружия. И ряд разделов химии в этом отношении совсем не исключение. Данное положение вещей можно (и нужно) осуждать, но это совсем не избавляет нас от необходимости знать реальность такой, какой она есть.

Иприт - одно из первых отравляющих веществ (ОВ), которые были успешно применены на поле боя и забрали при этом много жизней. Массовое использование иприта началось в середине первой мировой войны. На данный момент известно много ОВ, которые значительно превосходят иприт, как по токсическому действию, так и по устойчивости. Но на складах разных армий мира это вещество хранится до сих пор. Особенно это касается стран "третьего мира". Причины такого положения дел просты: иприт довольно дешев, он легко производится, но при этом вещество обладает сильным токсическим действием и хорошей устойчивостью. Мощности многих заводов "мирной химии" могут быть в мгновение ока переориентированы на производство ОВ. Технически такая возможность заложена еще при их проектировании.

С другой стороны, "военная химия" дала мощный толчок развитию химии серо- и фосфорорганических соединений – лекарств, пестицидов, аналитических реагентов... Даже иприту нашлось применение в качестве компонента эффективной противогрибковой мази. Не следует также забывать об исключительно острой проблеме утилизации запасов иприта и других ОВ, которые сняты с вооружения.

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ КОЖНО-НАРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Эта группа объединяет преимущественно стойкие, высококипящие жидкие вещества, один из характерных признаков поражения которыми состоит в воспалении кожных покровов тела различной степени— от покраснения до образования гнойных инфильтратов, переходящих в язвы. Естественно, что такие отравляющие вещества в еще большей степени поражают другие системы организма — более чувствительные и более нежные, чем кожа: глаза, внутренние органы. ОВ кожно-нарывного действия обладают также общееядовитым действием за счет всасывания их через кожу в кровь. Отдельным представителям группы присуще и некоторое раздражающее действие слизистых оболочек глаз и дыхательных путей.

Отравляющие вещества кожно-нарывного действия способны вызвать смертельные отравления людей и животных. Учитывая обеспеченность современных армий надежными средствами индивидуальной и коллективной защиты, зарубежные военные специалисты не ставят целью уничтожение живой силы противника с помощью кожно-нарывных ОВ. Они предназначаются главным образом для временного, хотя и на длительный срок, выведения живой силы из строя. Одновременно решаются задачи по сковыванию боевых действий войск и изнурению живой силы. Первая из них обусловлена способностью кожно-нарывных ОВ заражать на длительное время местность и местные объекты, вооружение и военную технику, объекты тыла и населенные пункты. Вторая достигается высокой кожно-резорбтивной проницаемостью ОВ, обуславливающей необходимость полной защиты тела. Все объекты, зараженные ОВ кожно-нарывного действия, требуют дегазации.

Для применения кожно-нарывных ОВ в иностранных армиях разработаны артиллерийские химические снаряды, химические авиационные бомбы взрывного действия и химические фугасы.

Кожно-нарывным действием обладают представители самых различных классов органических соединений, среди которых наиболее известным являются галоидзамещенные тиоэфиры, третичные амины, первичные арсины, оксимы, кетоны, сложные эфиры сильных кислот. Несмотря на столь разнородный состав, для веществ этой группы характерно одно общее свойство; все они являются алкилирующими или ацилирующими средствами по отношению к соединениям, имеющим атомы со свободными парами электронов.

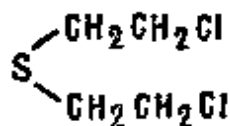
Таи, галондзамещенные тиоэфиры и третичные амины способны алкилировать нуклеофильные атомы кислорода, азота, серы в различных соединениях с образованием новых элементов углеродных связей — соответственно эфирных C—O, аминных C—N, сульфидных C—S. Кожно-нарывные ОВ алкилирующего действия устойчивы, длительное время сохраняют свои поражающие свойства, признаки поражения ими обычно проявляются после определенного периода скрытого действия.

Ацилирующим свойствам по отношению к нуклеофильным реагентам обладают галондангидриды некоторых двухосновных кислот, например фосгеноксим и особенно галоид ангидриды мышьяковистых кислот. Они ацилируют соединения по атомам кислорода, азота или серы, образуя с ними сложноэфирные, амидные или тиоэфирные связи. Кожно-нарывные ОВ ацилирующего действия менее стойки, чем алкиляторы, их токсический эффект проявляется быстрее, так как им свойственно еще и прижигающее действие.

Наибольший интерес среди ОВ кожно-нарывного действия представляет вещество HD (иприт). Определенное значение может иметь вещество L (люизит), способное найти применение в качестве компонента тактических смесей. Нельзя полностью исключать возможность использования для заражения источников воды некоторых представителей так называемых азотистых ипритов (агентов HN-1, HN-2, HN-3).

ИПРИТ – 2,2'-дихлорэтиловый тиоэфир.

(вещество HD, Yeperit, Lost, mustang)



**История.** Из так называемых ОВ с желтым крестом бис-2-хлорэтиловый тиоэфир под названием «лост» был впервые применен немецкими войсками в ночь с 12 на 13 июля 1917 г. в ожесточенном сражении за Ипр. Особое значение этого ОВ заключалось не только в том, чтобы на долгое время сделать пораженных небоеспособными. С этим новым ОВ было принято на вооружение средство поражения, от которого не предохраняли средства защиты органов дыхания от уже известных ОВ. Из-за особых свойств иприта проникать через обмундирование и обувь и вызывать поражения кожи уже в небольших количествах атакованные были вынуждены защищать от его воздействия все тело.

Химическая стабильность и исключительные физические свойства, которые обеспечивали высокую стойкость иприта, возводили это соединение в ранг мощного оборонительного средства, которое стесненная немецкая армия могла долгое время эффективно противопоставлять наступательным замыслам союзников.

В марте 1918 г. немецкие войска выпустили по частям 3-й английской армии около 250000 ипритных мин. Союзникам удалось применить освоенный промышленностью иприт по рубежам немецкой обороны только в июне 1918 г.

Потери, понесенные от иприта, были больше, чем от других ОВ. По английским данным, их потери от иприта составили 80% от общего числа отравленных ОВ; остальные 20% включали пораженных удушающими ОВ и ОВ, раздражающими носоглотку.

Полученный в чистом виде Мейером в 1886 г. бис-2-хлорэтиловый тиоэфир еще раньше был синтезирован другими химиками: в 1882 г. во Франции — Дюпре, в 1860 г. в Англии — Гутрн и в Гер-

мании— Ниманом. Они получали это соединение при действии этилена на моно- или двухлористую серу. Уже Гутрн и Ниман установили физиологическую активность этого вещества, хотя они получили его лишь в неочищенном виде. Оба химика отмечали, что действие этой жидкости и ее паров на кожу вызывает образование волдырей. В 1891 г. немецкий окулист Лебер сообщил о проведенных им опытах по исследованию действия иприта на глаза и о возникающих при этом воспалениях.

Незадолго до первой мировой войны англичанин Кларк, ученик Эмиля Фишера, в химическом институте Берлинского университета изучал некоторые реакции синтезированного им самим бис-2-хлорэтилового тиоэфира.

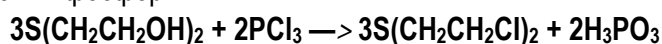
С тех пор как иприт стал известен в качестве ОВ, он явился предметом научных исследований. Кроме, технологических изменений, методы его получения в принципе изменились несущественно. Описанные Мейером, Гутрн и др. методы получили дальнейшее развитие и видоизменение для использования в промышленном масштабе.

С тех пор итальянские фашисты применили иприт при оккупации Эфиопии, а во время второй мировой войны многими воюющими державами были заготовлены большие запасы этого ОВ. Он ни в коей мере не потерял свое военное значение, несмотря на существование более эффективных ОВ. Возможности его применения в бою для обеспечения или затруднения боевых действий, а также для постановки заграждений разнообразны, особенно при помощи современных средств применения.

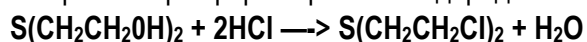
Иприт считается одним из важных ОВ и принадлежит к табельным ОВ многих армий.

**Методы получения.** Получить бис-2-хлорэтиловый тиоэфир можно разными способами: хлорированием бис-2-окснэтилового тиоэфира (тиодигликоля) соответствующими хлорирующими агентами; прямым синтезом из этилена и хлоридов серы; фотохимическим синтезом из хлористого этилена и сероводорода или 2-хлорэтнл меркаптана.

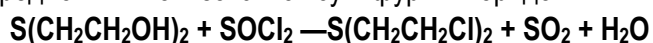
Методом получения из тиодигликоля пользовался еще Мейер, который в качестве хлорирующего агента применял треххлорный фосфор:



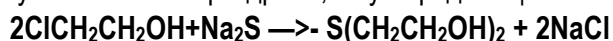
Позже Кларк заменил треххлорный фосфор хлористым водородом



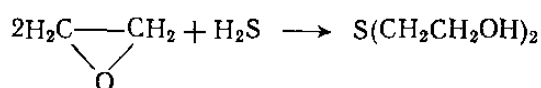
а Штейнкопф и сотр. предложили пользоваться сульфурилхлоридом или тионилхлоридом:



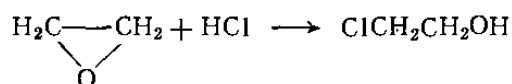
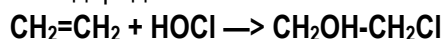
Тиодигликоль получают по аналогии с общим методом синтеза тиоэфиров взаимодействием алкилгалогенидов, в данном случае этиленхлоргидрина, с сульфидом щелочного металла



или из окиси этилена и сероводорода:

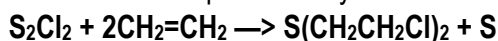


Этиленхлоргидрии получают действием хлорноватистой кислоты на этилен или, с таким же успехом, из окиси этилена и хлористого водорода:



Прямой синтез иприта из этилена и хлоридов серы (развитие экспериментальных исследований Гутри и Нимана) был избран во время первой мировой войны союзниками как самый удобный и быстрый. Они применяли различные смеси как моно-, так и двухлористой серы и получали при этом большое число продуктов, смесь которых они принимали за чистое соединение.

Поуп осуществил синтез иприта -из однохлористой серы и этилена при 70 °С и равномерном энергичном перемешивании с применением активированного угля в качестве катализатора:



**Промышленные способы получения.** В крупном промышленном масштабе производство иприта осуществляется по методам Мейера и Гутри. Возможен промышленный фотохимический синтез, который и был внедрен в ведущих странах по производству ОВ в связи с реорганизацией таких предприятий.

В то время как в Германии и в первую и во вторую мировую войну применяли преимущественно так называемый тиодигликольный (оксольный) процесс (модифицированный метод Мейера), производство иприта во Франции, Англии, США базировалось на прямом синтезе из этилена и хлоридов серы,

В оксольном процессе для замещения оксигрупп пропускают в тиодигликоль медленный ток сухого хлористого водорода. Реакторы и вся система коммуникаций установки изготовлены из свинца или оцинкованы. Тем самым исключается образование солей железа. Процесс хлорирования ведут при 50 °С, поддерживая температуру при помощи систем нагревания и охлаждения. После полного поглощения хлористого водорода полученный иприт, обладающий большой плотностью, выводят из реактора и направляют на вакуумную перегонку, где при пониженном давлении отгоняется вода. Иприт очищают перегонкой в вакууме или обработкой органическими растворителями.

По сравнению с прямым синтезом производство иприта тиодигликольным процессом более трудоемко, но приводит к более высоким выходам (95%) продукта при лучшем качестве.

Прямой синтез иприта, применявшийся союзниками, подвергался после первой мировой войны постоянным усовершенствованиям. Процесс состоит из четырех стадий: 1) получение двуххлористой серы из элементов; 2) приготовление раствора двуххлористой серы в четыреххлористом углероде; 3) присоединение двуххлористой серы к этилену путем пропуска этилена в раствор, при этом получается разбавленный раствор иприта; 4) отделение иприта от растворителя для повторного его использования в процессе.

Все эти четыре производственные операции можно проводить непрерывно в один прием. Применявшиеся французами реакторы имели высоту 18 м. Изготавливались они целиком из свинца и были снабжены сложной системой змеевиков охлаждения. У каждой такой гигантской колонны был свой массивный змеевниковый конденсатор из серебра.

Во время пропуска этилена в раствор четыреххлористого углерода температуру реакции поддерживали 60—70 °С. Этилен должен быть предварительно тщательно высушен и очищен от спирта. Выход составлял около 80%.

**Физические свойства.** Чистый бис-2-хлорэтиловый тиоэфир — бесцветная маслянистая жидкость, не обладающая запахом. Технические продукты окрашены примесями в цвета от желтого до темно-коричневого и обладают характерным сладковатым запахом. Ниже температуры застывания (13,5 °С) тиоэфир кристаллизуется в виде длинных бесцветных ромбических кристаллов. С помощью прецизионных измерений установлена его температура плавления 14,44—14,45 °С; обычно данные колеблются в пределах 14,1 — 14,5 °С. Технический иприт застывает при температуре от 5 до 10 °С.

При нагревании до температуры кипения (около 217°С) иприт разлагается с образованием зловонных продуктов, напоминающих по запаху не то горчицу, не то чеснок.

Иприт американского производства, так называемый HD, имеет т. кип. 228 °С, т. пл. 14 °С.

Иприт тяжелее воды ( $d^{20}_4$  1,2741). Вследствие некоторой поверхностной активности он уменьшает поверхностное натяжение воды и в небольшой мере растекается по ней тонким слоем, как пленка масла. Добавлением более поверхностно-активных веществ, которые растворяются в иприте, эффективное растекание можно увеличить. Давление пара бис-2-хлорэтилового тиоэфира довольно

мало (0,1 мм. рт. ст. при 20 °С).

Хотя с возрастанием температуры воздуха стойкость иприта уменьшается, но за счет его испарения воздух обогащается парами иприта. В жаркие безветренные дни создается концентрация, почти в 50 раз превышающая обычно необходимую токсическую концентрацию. Даже при скорости ветра 2 м/сек и плотности заражения порядка 5 г/м<sup>2</sup> на открытой местности пары иприта еще эффективны в течение 3—4 ч.

При температуре ниже 15 °С, особенно на покрытой растительностью или очень лесистой местности, зараженность держится более недели. Ниже 4°С при скорости ветра свыше 8 м/сек пары иприта в воздухе уже не эффективны.

Чтобы повысить стойкость иприта и, тем самым, его эффективность, вносят добавки, которые повышают его вязкость (так называемые вязкие рецептуры). Эти добавки гарантируют не только большую продолжительность действия, но и затрудняют дегазацию, которая в этом случае вряд ли осуществима водными дегазирующими растворами. Повышение вязкости одновременно подавляет образование аэрозоля и способствует образованию капелек большего размера (а не дыма) при поливке с самолетов.

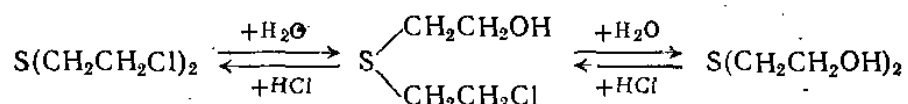
Растворимость бис-2-хлорэтилового тиоэфира в воде мала, примерно 0,8 г/л. В органических растворителях — галогеналканах, бензоле, хлорбензоле — он растворяется столь же хорошо, как и в растительных или животных жирах. В то время как растворимость ОВ в абсолютном этаноле выше 16°С составляет почти 100%, в 92%-иом этаноле она достигает едва 25%. С такими растворителями, как нефть и дизельное топливо, он смешивается ограниченно, имеются области несмешиваемости. При низкой температуре для растворения иприта можно использовать только низкокипящие фракции, — например легкий бензин и петролейный эфир, которые являются превосходными средствами для экстракции иприта.

Вследствие своей высокой диффузионной способности иприт быстро проникает через ряд веществ и материалов. Так, жидкий иприт быстро просачивается через ткани, кожу, картон, бумагу и тонкую резину. Он быстро впитывается в пористые неоднородные материалы, такие, как кирпич, бетон, необработанная древесина и старые потрескавшиеся масляные покрытия.

**Химические, свойства.** При обычной температуре бис-2-хлорэтиловый тиоэфир представляет собой устойчивое соединение. При нагревании выше 170°С он разлагается с образованием неприятно пахнущих ядовитых продуктов различного состава. Выше 500°С происходит полное термическое разложение. Кратковременное нагревание даже выше 300°С почти не приводит к образованию продуктов разложения, поэтому иприт считается относительно устойчивым к детонации.

По отношению к металлам при обычной температуре иприт инертен. Загрязненный продукт, содержащий обычно воду и хлористый водород, вызывает коррозию стали. Образующиеся соли железа способствуют коррозии. Из-за выделяющихся газов — водорода, сероводорода, этилена и других продуктов разложения — следует считаться с повышением давления в закрытых емкостях, минах, бомбах и контейнерах для перевозки.

**Гидролиз.** В водных растворах бис-2-хлорэтиловый тиоэфир гидролизуется с замещением атомов хлора на гидроксильные группы. В присутствии избытка соляной кислоты реакция обратима. Обычно она идет с образованием неядовитого тиодигликоля:



Воду, содержащую небольшие количества (~ 1 %) иприта, можно дегазировать кипячением в течение 15 мин. При температуре ниже 0°С гидролиз продолжается несколько суток. Более сильно зараженную воду приходится подвергать обычным приемам дегазации и очистки.

Вследствие гидролиза концентрация иприта в воздухе через сутки уменьшается почти на

порядок.

Из-за малой растворимости бис-2-хлорэтилового тиоэфира, в зависимости от присутствующего его количества, вода заражается на длительный срок, поскольку взамен гидролизованного иприта в воду все время постепенно диффундируют новые порции иприта. Опыты показывают, что находящееся под водой ОВ остается эффективным годами, если совсем или почти отсутствует перемешивание.

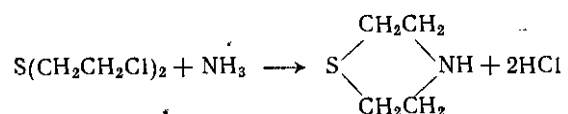
Так как ОВ практически нерастворимо в воде, гидролиз может протекать только на самой границе раздела фаз. Для быстрого гидролиза обязательно требуется энергичное перемешивание. Если же перемешивание недостаточно, то, особенно при применении технических сортов иприта, из-за содержащихся в нем загрязнений и примесей в результате побочных реакций образуется третья фаза, в которой иприт мало растворим и которая защищает и «консервирует» его от дальнейшего гидролиза.

Из всего сказанного выше ясно, что для достижения полноты гидролиза требуются большой избыток воды и энергичное перемешивание либо нагревание, а еще лучше, если действуют все три фактора.

Для того чтобы вывести гидролиз за поверхность раздела фаз гетерогенной системы, нужно гомогенизировать смеси, скажем, добавкой растворителей, которые могут смешиваться и с водой, и с ипритом (метанол и др.). Такими добавками пользуются, в частности, при употреблении водных дегазирующих растворов.

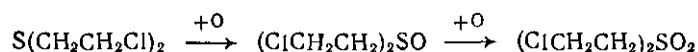
Скорость гидролиза бис-2-хлорэтилового тиоэфира зависит от концентрации ионов водорода — способствует ему щелочная среда, а кислая — препятствует и замедляет гидролиз.

Реакция бис-2-хлорэтилового тиоэфира с аммиаком даже при температуре выше 150 °C идет очень медленно. Однако под давлением уже при 60 °C образуется 1,4-тиазан — бесцветная, дымящаяся на воздухе жидкость:



С первичными аминами в спиртовых растворах при обычных условиях происходит аналогичная циклизация тиоэфира.

**Окисление.** Как типичный представитель тиоэфиров, иприт можно легко окислить в сульфоксид или в сульфон согласно уравнению:



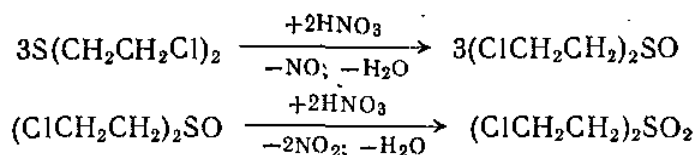
В качестве окислителей пригодны перекись водорода, азотная кислота, перманганат калия, хромовая кислота, хлорная известь, гипохлориты и др.

Хотя продукты окисления иприта — сульфоксид и бис-(2-хлор-этил)-сульфон — сильно ядовитые соединения, а сульфоксид обладает даже кожно-нарывным действием, окисление иприта является одной из важных реакций дегазации. Продукты окисления представляют собой твердые кристаллические вещества, и поэтому они не обладают кожно-резорбтивными свойствами.

При действии сильных окислителей или при окислении в более жестких условиях реакция идет дальше образования сульфоксида и сульфона и завершается полным разложением тиоэфира.

Бис-2-хлорэтиловый тиоэфир окисляется при 150 °C избытком концентрированной HNO<sub>3</sub> в сульфоксид. Реакция быстрая и экзотермическая. Она может идти и дальше — с выделением двуокиси азота и образованием в конечном счете сульфона:





При действии дымящей азотной кислоты и нагревании образуется, например, 2-хлорэтилсульфонокислота  $ClCH_2CH_2SO_2OH$ .

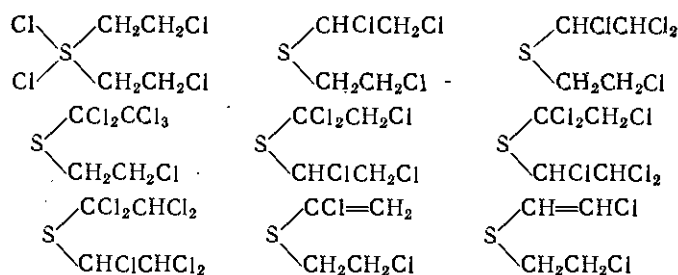
Для получения бис-(2-хлорэтил)-сульфооксида бис-2-хлорэтиловый тиоэфир прибавляют по каплям при 20 °С к концентрированной  $HNO_3$ . Если смесь разбавить водой, то сульфоксид выпадает в виде белого осадка, который перекристаллизовывают из 60%-ного этанола (бесцветные чешуйки, т. пл. 110 °С).

При действии на иприт хромовым ангидридом в уксусной кислоте при 100 °С (20 мин нагревания) образуется чистый бис-(2-хлорэтил)-сульфон, т. пл. 55—56 °С.

Сухая хлорная известь преимущественно окисляет иприт, но одновременно происходит и хлорирование. При определенных условиях эта быстрая экзотермическая реакция сопровождается воспламенением непрореагировавшего тиоэфира. В качестве продуктов реакции были идентифицированы — хлористый водород, двуокись углерода, двуокись серы, галогеналканы (например, дихлорэтан, хлороформ), хлораль, хлориды серы и др. При использовании кашицы хлорной извести реакция идет спокойнее с образованием в основном сульфоксида и сульфона.

Гипохлориты в водных растворах частично окисляют, частично хлорируют бис-2-хлорэтиловый тиоэфир.

**Хлорирование.** При действии хлора и, отчасти, других хлорирующих агентов, например дихлорамина и сульфурилхлорида, - получают различные хлорированные тиоэфиры и сульфоксиды. Ниже приведены формулы соединений, получающихся при хлорировании иприта:



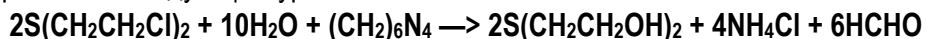
Все они, кроме первого соединения, являющегося твердым веществом (белые неустойчивые иглы), представляют собой жидкости. В зависимости от числа атомов хлора и от их положения в молекуле эти продукты хлорирования обладают лишь слабой, либо вовсе не обладают физиологической активностью.

**Реакции с хлораминами.** Моно- и дихлорамины легко реагируют с бис-2-хлорэтиловым тиоэфиром. Дихлорамин имеет то преимущество перед монохлорамином, что реакция, идет в гомогенной среде, так как дихлорамин сравнительно легко растворим в органических растворителях. Продукты реакции неядовиты.

**Реакция с гексаметилентетраминном.** Одной из реакций, важных для дегазации кожи, является предложенное Брюэром и Бушерио воздействие гексаметилентетраминном на гидролиз иприта. Выделяющийся при гидролизе хлористый водород реагирует с гексаметилентетраминном с образованием формальдегида, который, благодаря своему дубящему действию, содействует локализации и лучшему заживлению ипритных поражений на коже. Применение гексаметилентетрамина в качестве

стабилизатора этого ОВ объясняется аналогичной реакцией.

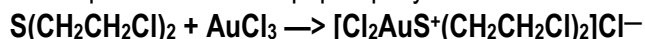
Реакция выражается следующим уравнением:



**Реакции с солями металлов.** Подобно незамещенным тиоэфирам, иприт обладает способностью образовывать аддукты с солями металлов, так называемые соли сульфония. Образующиеся комплексы иногда трудно растворимы в воде и имеют характерную окраску, вследствие чего они нашли применение в качественном и количественном анализе.

Чаще всего используют галогениды тяжелых металлов — иодид и хлорид ртути, хлориды меди, цинка, титана, платины, палладия и золота.

С хлорным золотом бис-2-хлорэтиловый тиоэфир образует комплексное соединение:



**Токсические свойства.** Иприт действует как контактный и ингаляционный яд; пары и капли иприта поражают глаза. Как уже упоминалось, вследствие высокой растворимости иприта в липидах или его резорбции во все органы наступают интоксикации общего характера, которые являются причиной его общеядовитого действия.

Способность иприта проникать через кожу зависит от температуры. Скорость резорбции пропорциональна повышению температуры: при 21—23 °С она составляет около  $1,4 \cdot 10^{-3}$  мг/см<sup>2</sup>-мин, при более высокой температуре — около  $2,7 \cdot 10^{-3}$  мг/см<sup>2</sup>-мин. Во время этого опыта, проводившегося на предплечье, относительная влажность насыщенного парами иприта воздуха составляла около 46%. Количества ОВ порядка  $6 \cdot 10^{-3}$  мг, проникавшие через кожу, в 50% случаев вызывали образование волдырей.

В 100% случаев образование эритем наступает при дозе иприта 0,01 мг/см<sup>2</sup> поверхности кожи, маленькие пузыри образуются при 0,1—0,15 мг/см<sup>2</sup>, большие — при 0,5 мг/см<sup>2</sup>.

Глаза поражаются малыми количествами ОВ. Так, концентрация  $1,2 \cdot 10^{-3}$  мг/л после 45 мин экспозиции вызывает светобоязнь, спазм век и воспаление конъюнктивы, длящееся до 4 недель. Выздоровление наступает через 3 месяца. Более высокие концентрации при меньшей экспозиции приводят к опасным поражениям глаз.

При времени экспозиции 2—5 мин концентрация 0,03 мг/л смертельна, концентрации уже в 0,01 мг/л при воздействии 15 мин очень опасны, они ведут к поражениям кожи и к сильным воспалениям слизистой оболочки глаз.

При подкожной инъекции летальной дозой является 40—60 мг/кг массы.

#### Использованная литература

3. Франке, Химия отравляющих веществ. Т.1. Пер. с нем М., "Химия", 1973;  
В.Н. Александров, В.И. Емельянов. Отравляющие вещества. Воениздат, М., 1990 г.





## A TRAVERS LES VAPEURS MORTELLES

En entrant en campagne, les alliés s'étaient préparés à lutter, non, sans doute, à armes égales, les provocateurs ayant sur ce point l'avantage sur les provoqués, tout au moins à procédés égaux, le principe de la loyauté réciproque étant admis. C'était faire trop d'honneur à des Germains et à des Magyars. Les apaches n'ont pas pour coutume d'appliquer le code du duel dans leurs agressions contre d'honnêtes gens. Au surin, au browning, ils adjoignent volontiers le poison, le vitriol ou le chloroforme. C'est ainsi que

nos ennemis, n'ayant pas raison de nous par les fusils et les canons, appelèrent à leur aide la chimie. Ils tentèrent d'asphyxier ceux qui les dominaient dans le corps à corps. Mais, la première surprise passée, on eut vite fait de parer à leur trahison. Les masques spéciaux apparurent chez nous comme chez eux. Et l'on voit ici des soldats anglais, portant l'engin respiratoire qui tient du casque des scaphandriers et de la cagoule, aborder une tranchée allemande mal protégée maintenant par les exhalaisons de gaz néphéliques.

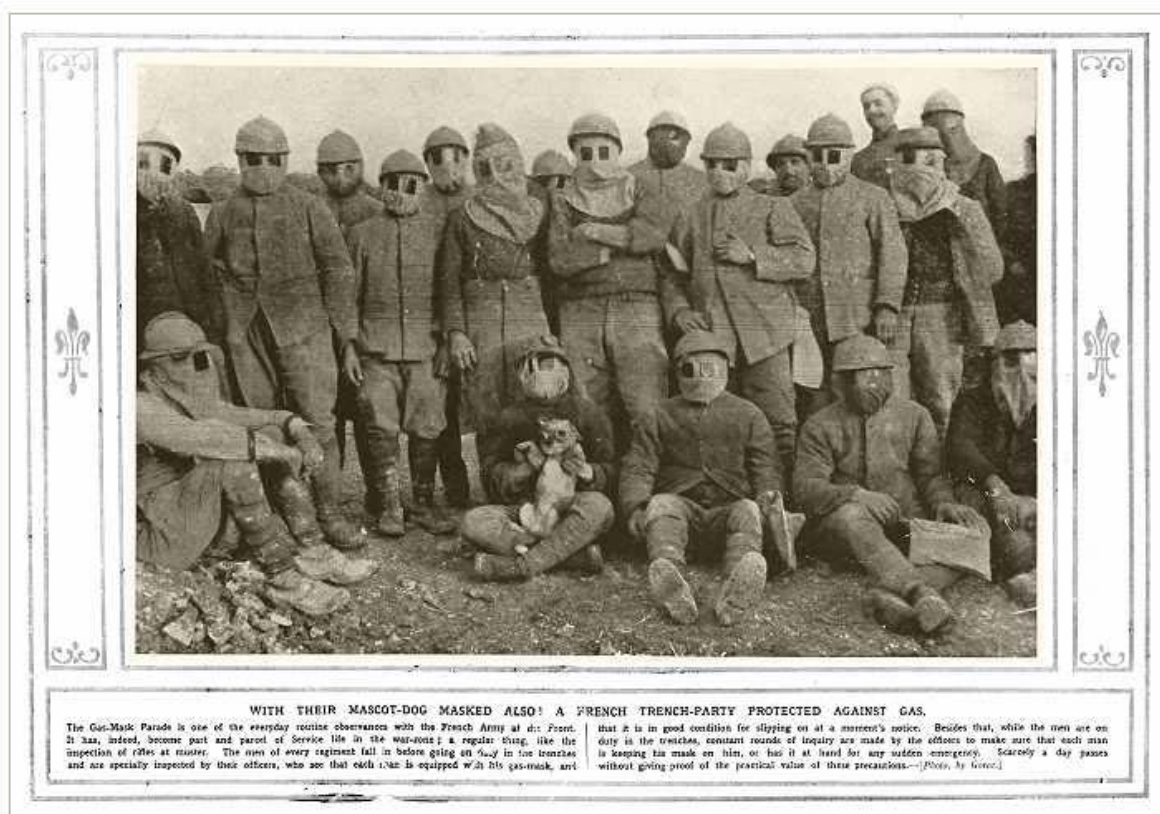
"Сквозь смертельный туман"



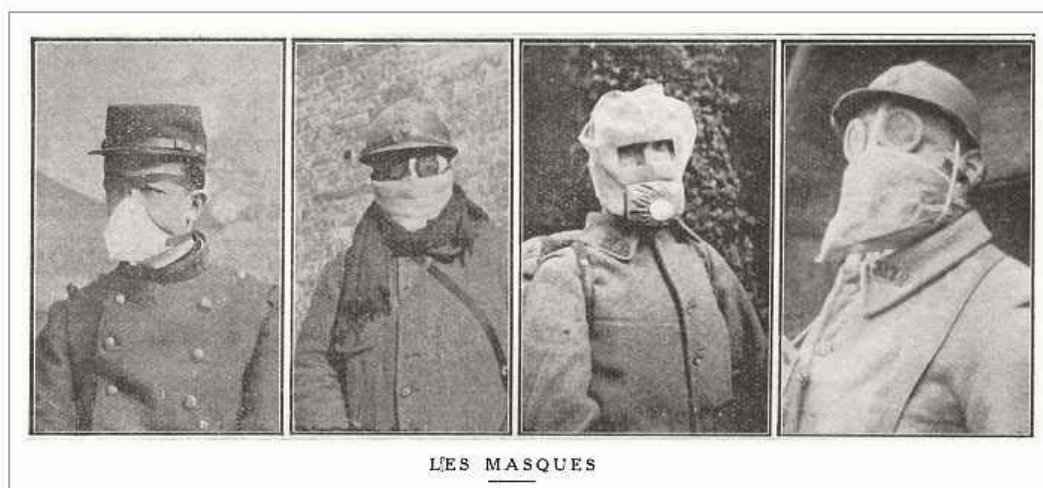
Канадские войска, пораженные ОВ на поле боя



Титульная страница 'the Illustrated War News'



Французские солдаты в противогазах с собакой.



(Рисунки сайта greatwardifferent.com)

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ФОСФОР

Р. Рипан, И. Четяну.

(часть книги РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ).

## ПОЛУЧЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА.

При проведении опытов необходимо учитывать, что белый фосфор и его пары ядовиты; при соприкосновении с кожей он оставляет болезненные и долго не заживающие раны (см. правила обращения с белым фосфором).

**Опыт.** Получение фосфора в результате взаимодействия ортофосфата кальция, угля и двуокиси кремния.

Реакция протекает по уравнению



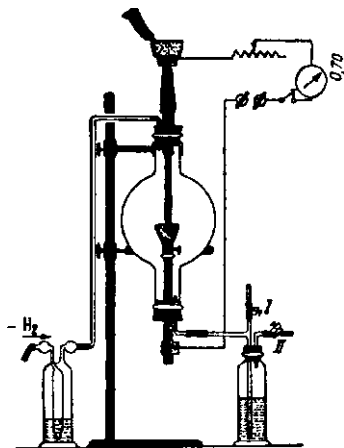
Этот опыт позволяет получить белый и красный фосфор и наблюдать его холодное пламя.

Реакционной камерой служит колба из огнеупорного стекла емкостью 2 л с двумя тубусами. Диаметр колбы 150 мм, длина тубусов около 50 мм, внутренний диаметр 40 мм.

При сборке прибора колбу устанавливают, как показано на рис., на обернутое асбестом кольцо штатива и укрепляют сверху в зажиме штатива. Оба тубуса закрывают резиновыми пробками, в середине которых имеется по одному отверстию для угольных электродов и сбоку по одному отверстию для впуска и удаления газа. Нижний электрод диаметром около 12 мм вставляют так, чтобы конец его не доходил до середины колбы. На введенном в колбу конце электрода укрепляют небольшую железную муфту, которая должна быть опорой для керамического тигля с отверстием внизу. Применяемая муфта должна иметь винтовую резьбу и латунный винтик; диаметр муфты около 9 мм. Муфту привинчивают так, чтобы одна ее сторона была выше конца электрода. На муфту устанавливают керамический тигель (с верхним диаметром менее 40 мм), в отверстие дна которого вводят кончик электрода. На нижний конец электрода укрепляют медную муфту, служащую для соединения электрода с электрическим проводом.



Белый фосфор  
(periodictable.ru)



В пробку верхнего тубуса вставляют толстостенную стеклянную тугоплавкую трубку длиной около 100 мм с таким расчетом, чтобы она примерно на 10 мм входила в колбу. Через эту трубку должен легко проходить верхний угольный электрод, который может быть тоньше нижнего. На верхний конец стеклянной трубки (с оплавленными краями) и проходящий через нее электрод надевают кусочек резиновой трубки длиной 50 мм. Верхний электрод укрепляют таким образом, чтобы его заостренный конец находился на расстоянии 8-10 мм от верхнего конца нижнего электрода. На верхнем конце верхнего электрода в качестве изолированной ручки укрепляют корковую пробку с отверстием посередине. Под пробкой укрепляют медную муфту, к которой присоединяют электрический провод.

Применяемый в приборе электрический провод должен быть тщательно изолирован. Медные муфты и концы проводов обертывают изоляционной лентой.

При легком нажатии на пробковую ручку верхний электрод должен прикасаться к нижнему и по прекращении нажима должен вернуться в первоначальное положение. Промывную склянку с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соединяют с баллоном водорода.

Отводную трубку, проходящую через нижнюю пробку реакционной камеры, соединяют с тройником. Нижнее колено тройника доходит почти до дна склянки, наполовину наполненной водой. К верхнему колону при помощи резиновой трубки с

надетым на нее винтовым зажимом I присоединяют короткую латунную трубку, в нижний конец которой вставляют рыхлый тампон стеклянной ваты. Отводную трубку склянки с водой при помощи резиновой трубки с зажимом II соединяют с короткой стеклянной трубкой.

Реакционную смесь готовят растиранием в ступке 6 г ортофосфата кальция, 4 г кварцевого песка и 3 г кокса или древесного угля. После прокаливании на сильном огне в закрытом тигле смесь охлаждают в эксикаторе.

Перед опытом смесь высыпают в тигель электрода и прижимают ее к стенкам таким образом, чтобы посередине смеси, вплоть до нижнего электрода, оставалось пустое пространство в виде конуса.

Вместо колбы с двумя тубусами можно воспользоваться тугоплавкой стеклянной трубкой диаметром около 50 мм. За отсутствием тигля реакционную смесь можно поместить в выемку конической формы глубиной 15 мм, сделанную в верхнем конце нижнего электрода; угольный электрод в этом случае должен иметь диаметр 20 мм. В качестве верхнего электрода пользуются угольным электродом диаметром 5 мм, применяемым для электрической дуги. Опыт проводят в темноте. Закрывают зажим II, открывают зажим I и пропускают через прибор сильный ток водорода. Убедившись в чистоте выходящего из прибора водорода, зажигают его у конца латунной трубки и регулируют ток таким образом, чтобы пламя было спокойным и не очень большим. Включают ток и нажимом на верхний электрод создают электрическую дугу (10—15 с). Через некоторое время пламя водорода окрашивается в изумрудно-зеленый цвет (чтобы заметнее было изменение цвета, в пламя вносят фарфоровую чашку).

Пары образовавшегося в реакционном сосуде белого фосфора уносятся с газами в склянку с водой и здесь конденсируются в виде мелких шариков. Если открыть зажим II и закрыть зажим I, то у конца газоотводной трубки, выходящей из склянки с водой, можно наблюдать холодное пламя фосфора.

Круговыми движениями верхнего электрода в вольтову дугу вносят новые порции реакционной смеси.

Для получения красного фосфора уменьшают ток водорода, чтобы пары фосфора не так быстро выходили из реакционной камеры.

Если выключить дугу, то на внутренних стенках колбы можно заметить налет красного, а на холодных частях стенки — белого фосфора.

Холодное свечение или холодное пламя фосфора наблюдается в течение всего опыта.

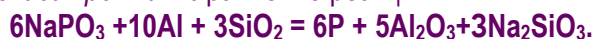
После некоторого охлаждения тигля отключают конденсационную склянку, не прекращая тока водорода.

По окончании опыта и полного охлаждения прибора в токе водорода удаляют электроды, а колбу оставляют на некоторое время во влажном воздухе под тягой. Чтобы отмыть колбу, пользуются водой с песком или концентрированной  $H_2SO_4$ .

Вместо водорода в опыте можно пользоваться углекислым газом, но образование фосфора в этом случае не так эффективно. Холодное свечение или холодное пламя фосфора в этом случае также имеет зеленый цвет.

Мелкие шарики сконденсировавшегося белого фосфора помещают в склянку с холодной водой и хранят для следующих опытов.

Опыт. *Получение белого фосфора восстановлением метафосфата натрия порошком алюминия в присутствии двуокиси кремния.* Уравнение реакции:



Восстановление ведут при нагревании в тугоплавкой трубке длиной 25 см и диаметром 1—1,5 см, соединенной с одной стороны с источником чистого водорода (баллоном или аппаратом Киппа), а с другой стороны с трубкой, по которой газообразные продукты отводятся в кристаллизатор с водой.

В тугоплавкую трубку насыпают смесь, состоящую из 1 вес. ч.  $NaPO_3$ , 3 вес. ч.  $SiO_2$  и 0,5 вес. ч. алюминиевых опилок. При помощи асбестовых пробок трубку соединяют с одной стороны через промывную склянку, содержащую концентрированную  $H_2SO_4$ , с источником водорода, а с другой — с отводной трубкой.



Удалив из прибора воздух сильным током водорода и убедившись в чистоте выходящего водорода накаливают тугоплавкую трубку при помощи горелки Теклу с «ласточкинским хвостом». Фосфор, образующийся по приведенной выше реакции, перегоняется и конденсируется в виде мелких шариков в кристаллизаторе с водой. В темноте можно заметить зеленое свечение фосфора в трубке.

По окончании опыта прибор разбирают только после полного его охлаждения в токе водорода.

Полученный фосфор помещают для хранения в банку с холодной водой.

Метафосфат натрия можно получить прокаливанием гидрата гид-роортофосфата натрия-аммония; уравнение реакции:



Опыт. *Получение небольшого количества белого фосфора из красного.* Опыт проводят в пробирке длиной 17—20 см и диаметром 1,5 см в атмосфере углекислого газа.

В пробирку, которую держат в вертикальном положении, вносят 0,3—0,5 г сухого красного фосфора таким образом, чтобы стенки пробирки оставались чистыми.

Пробирку неплотно закрывают резиновой пробкой с доходящей почти до дна стеклянной трубкой, по которой в пробирку поступает слабый ток углекислого газа. После наполнения пробирки углекислым газом стеклянную трубку выдвигают так, чтобы оставшийся в пробирке кончик трубки был не длиннее 5—6 см. Пробирку у самого отверстия закрепляют в зажиме штатива в горизонтальном положении и слегка нагревают ту ее часть, где находится фосфор. При этом наблюдают испарение красного фосфора и осаждение капелек белого фосфора на холодных стенках пробирки.

Осаждение белого фосфора в темноте хорошо заметно благодаря свечению из-за медленного окисления. В темноте же наблюдают и образование холодного пламени (свечения) фосфора у отверстия пробирки. Если опыт проводить при свете, свежеприготовленный белый фосфор частично переходит в красный.

На дне пробирки остаются только содержащиеся в фосфоре примеси.

По окончании опыта пробирку охлаждают в токе углекислого газа и время от времени постукивают по ней, чтобы облегчить застывание переохлажденного белого фосфора. После охлаждения пробирку с белым фосфором помещают в стакан с водой и нагревают до 50°, чтобы расплавить весь фосфор и собрать его на дне пробирки. После того как белый фосфор застынет, его извлекают охлаждением пробирки струей холодной воды. При получении очень малого количества фосфора его удаляют из пробирки сжиганием или нагреванием с концентрированным раствором щелочи.

Для удаления следов фосфора с трубки, по которой поступал углекислый газ, и резиновой пробки пользуются раствором  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{AgNO}_3$ .

### ОЧИСТКА БЕЛОГО ФОСФОРА

Белый фосфор можно очищать перегонкой с парами воды в атмосфере углекислого газа, фильтрованием в безвоздушном пространстве расплавленного в воде фосфора через замшу, обработкой хромовой смесью или гипобромитом натрия с последующим промыванием дистиллированной водой.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЛОГО ФОСФОРА

Фосфор известен в нескольких аллотропических модификациях: белый, красный, фиолетовый и черный. В лабораторной практике приходится встречаться с белой и красной модификациями.

Белый фосфор — твердое вещество. В обычных условиях он желтоватый, мягкий и по внешнему виду похож на воск. Он легко окисляется и воспламеняется. Белый фосфор ядовит — на коже оставляет болезненные ожоги. В продажу белый фосфор поступает в виде палочек разной длины диаметром 0,5—2 см.

Белый фосфор легко окисляется, и поэтому его хранят под водой в тщательно закупоренных сосудах из темного стекла в мало освещенных и не очень холодных помещениях (во избежание растрескивания банок из-за замерзания воды). Количество кислорода, содержащееся в воде и окисляющее фосфор, очень невелико; оно составляет 7—14 мг на литр воды.

Под воздействием света белый фосфор переходит в красный.

При медленном окислении наблюдается свечение белого фосфора, а при энергичном окислении происходит его воспламенение.

Белый фосфор берут пинцетом или металлическими щипцами; ни в коем случае нельзя дотрагиваться до него руками.

При ожоге белым фосфором промывают обожженное место раствором  $\text{AgNO}_3$  (1 : 1) или  $\text{KMnO}_4$  (1 : 10) и накладывают мокрую повязку, пропитанную теми же растворами или 5%-ным раствором сульфата меди, затем рану промывают водой и после разглаживания эпидермиса накладывают вазелиновую повязку с метиловым фиолетовым. При тяжелых ожогах обращаются к врачу.

Растворы нитрата серебра, перманганата калия и сульфата меди окисляют белый фосфор и тем прекращают его поражающее действие.

При отравлении белым фосфором принимают внутрь по чайной ложке 2%-ного раствора сульфата меди до появления рвоты. Затем при помощи пробы Митчерлиха на основе свечения устанавливают присутствие фосфора. Для этого к рвоте отравленного добавляют воды, подкисленной серной кислотой, и перегоняют в темноте; при содержании фосфора наблюдают свечение паров. В качестве прибора пользуются колбой Вюрца, к боковой трубке которой присоединяют холодильник Либиха, откуда перегоняемые продукты поступают в приемник. Если пары фосфора направлять в раствор нитрата серебра, то выпадает черный осадок металлического серебра, образующийся по уравнению, приведенному в опыте восстановления солей серебра белым фосфором.

Уже 0,1 г белого фосфора является смертельной дозой для взрослого человека.

Режут белый фосфор ножом или ножницами в фарфоровой ступке под водой. При пользовании водой комнатной температуры фосфор крошится. Поэтому лучше пользоваться теплой водой, но не выше 25—30°. После разрезания фосфора в теплой воде его переносят в холодную воду или охлаждают струей холодной воды.

Белый фосфор — очень огнеопасное вещество. Он воспламеняется при температуре 36—60° в зависимости от концентрации кислорода в воздухе. Поэтому при проведении опытов во избежание несчастного случая необходимо учитывать каждую его крупинку.

Высушивание белого фосфора производят быстрым прикладыванием к нему тонкой асбестовой или фильтровальной бумаги, избегая трения или надавливания.

При воспламенении фосфора его гасят песком, мокрым полотенцем или водой. Если горящий фосфор находится на листе бумаги (или асбеста), этот лист запрещается трогать, так как расплавленный горящий фосфор можно легко разлить.

Белый фосфор плавится при 44°, кипит при 281°. Плавят белый фосфор подводкой, так как в соприкосновении с воздухом расплавленный фосфор воспламеняется. Сплавлением и последующим охлаждением белый фосфор можно легко извлечь из отходов. Для этого отходы белого фосфора от различных опытов, собранные в фарфоровом тигле с водой, нагревают на водяной бане. Если на поверхности расплавленного фосфора заметно образование корки, добавляют немного  $\text{HNO}_3$  или хромовой смеси. Корка окисляется, мелкие крупинки сливаются в общую массу и после охлаждения струей холодной воды получают один кусок белого фосфора.

Остатки фосфора ни в коем случае нельзя бросать в раковину, так как, скопясь в изгибах колена сточных труб, он может причинить ожоги ремонтным рабочим.

**Опыт.** *Плавление и переохлаждение расплавленного белого фосфора.* В пробирку с водой кладут кусочек белого фосфора величиной с горошину. Пробирку помещают в стакан, почти доверху наполненный водой, и укрепляют в вертикальном положении в зажиме штатива. Стакан слегка нагревают и при помощи термометра определяют температуру воды в пробирке, при которой плавится фосфор. После окончания плавления пробирку переносят в стакан с холодной водой и наблюдают застывание фосфора. Если пробирка находится в неподвижном состоянии, то при температуре ниже 44° (вплоть до 30°) белый фосфор остается в жидком состоянии.

Жидкое состояние белого фосфора, охлажденного ниже температуры его плавления, представляет собой состояние переохлаждения.

После окончания опыта, чтобы легче извлечь фосфор, его снова расплавляют и погружают пробирку отверстием вверх в наклонном положении в сосуд с холодной водой.

**Опыт.** *Прикрепление кусочка белого фосфора к концу проволоки.* Для плавления и застывания белого фосфора пользуются маленьким фарфоровым тиглем с фосфором и водой; его помещают в стакан с теплой, а затем с холодной водой. Проволоку для этой цели берут железную или медную длиной 25—30 см и диаметром 0,1—0,3 см. При погружении проволоки в застывающий фосфор он легко прикрепляется к ней. В отсутствие тигля пользуются пробиркой. Однако из-за недостаточно ровной поверхности пробирки иногда приходится ее разбивать, чтобы извлечь фосфор. Для удаления белого фосфора с проволоки ее погружают в стакан с теплой водой.

**Опыт.** *Определение удельного веса фосфора.* При 10° удельный вес фосфора равен 1,83. Опыт позволяет убедиться, что белый фосфор тяжелее воды и легче концентрированной  $H_2SO_4$ .

При введении небольшого кусочка белого фосфора в пробирку с водой и концентрированной  $H_2SO_4$  (уд. вес 1,84) наблюдают, что фосфор в воде тонет, но плавает на поверхности кислоты, расплавляясь за счет тепла, выделяемого при растворении концентрированной  $H_2SO_4$  в воде.

Для наливания концентрированной  $H_2SO_4$  в пробирку с водой пользуются воронкой с длинной и узкой шейкой, доходящей до конца пробирки. Наливать кислоту и вынимать воронку из пробирки следует осторожно, чтобы не вызвать перемешивания жидкостей.

По окончании опыта содержимое пробирки перемешивают стеклянной палочкой и охлаждают извне струей холодной воды до тех пор, пока не застынет фосфор, чтобы можно было его извлечь из пробирки.

При пользовании красным фосфором наблюдают, что он тонет не только в воде, но и в концентрированной  $H_2SO_4$ , так как его удельный вес (2,35) больше удельного веса как воды, так и концентрированной серной кислоты.

### СВЕЧЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА

Из-за медленного окисления, протекающего даже при обычной температуре, белый фосфор светится в темноте (отсюда и название «светоносный»). Вокруг кусочка фосфора в темноте появляется зеленоватое светящееся облачко, которое при колебании фосфора приводится в волнообразное движение.

Фосфоресценция (свечение фосфора) объясняется медленным окислением кислородом воздуха паров фосфора до фосфористого и фосфорного ангидрида с выделением света, но без выделения тепла. При этом выделяется озон, а воздух вокруг ионизируется (см. опыт, показывающий медленное горение белого фосфора).

Фосфоресценция зависит от температуры и концентрации кислорода. При 10° и нормальном давлении фосфоресценция протекает слабо, а в отсутствие воздуха не происходит вовсе.

Вещества, реагирующие с озоном ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $NH_3$ ,  $C_2H_4$ , скипидарное масло), ослабляют или вовсе прекращают фосфоресценцию.

Превращение химической энергии в световую называется «хеми-люминесценцией».

**Опыт.** *Наблюдение свечения белого фосфора.* Если наблюдать в темноте за кусочком белого фосфора, находящегося в стакане и не полностью покрытого водой, то заметно зеленоватое свечение. В этом случае влажный фосфор медленно окисляется, но не воспламеняется, так как температура воды ниже точки воспламенения белого фосфора.

Свечение белого фосфора можно наблюдать после того, как кусочек белого фосфора непродолжительное время побудет на воздухе. Если в колбу на стеклянную вату положить несколько кусочков белого фосфора и наполнить колбу углекислым газом, опустив конец отводной трубки на дно колбы под стеклянную вату, а затем колбу слегка нагреть, опустив ее в сосуд с теплой водой, то в

темноте можно наблюдать образование холодного бледного зеленоватого пламени (можно безопасно внести в него руку).

Образование холодного пламени объясняется тем, что выходящий из колбы углекислый газ увлекает пары фосфора, которые начинают окисляться при соприкосновении с воздухом у отверстия колбы. В колбе белый фосфор не воспламеняется, ибо находится в атмосфере углекислого газа. По окончании опыта колбу наполняют водой.

При описании опыта получения белого фосфора в атмосфере водорода или углекислого газа уже упоминалось, что проведение этих опытов в темноте позволяет наблюдать свечение белого фосфора.

Если фосфорным мелом сделать надпись на стене, листе картона или бумаги, то благодаря фосфоресценции надпись длительное время остается заметной в темноте.

Такую надпись нельзя делать на классной доске, так как после этого к ней не пристаёт обыкновенный мел и доску приходится мыть бензином или другим растворителем стеарина.

Фосфорный мел получают растворением жидкого белого фосфора в расплавленном стеарине или парафине. Для этого в пробирку к одной весовой части сухого белого фосфора добавляют приблизительно две весовые части стеарина (кусочков свечи) или парафина, закрывают пробирку ватой, чтобы предохранить от поступления кислорода, и нагревают при непрерывном взбалтывании. После окончания плавления пробирку охлаждают струей холодной воды, затем разбивают пробирку и извлекают застывшую массу.

Фосфорный мел хранят под водой. При пользовании кусочек такого мела обертывают мокрой бумагой.

Фосфорный мел можно также получить внесением небольших кусочков просушенного белого фосфора в расплавленный в фарфоровой чашке парафин (стеарин). Если при внесении фосфора парафин воспламенится, его гасят, накрывая чашку куском картона или асбеста.

После некоторого охлаждения раствор фосфора в парафине разливают в сухие и чистые пробирки и охлаждают струей холодной воды до тех пор, пока он не застынет в твердую массу.

После этого разбивают пробирки, извлекают мел и хранят его под водой.

### РАСТВОРИМОСТЬ БЕЛОГО ФОСФОРА

В воде белый фосфор труднорастворим, слабо растворяется в спирте, эфире, бензоле, ксилоле, йодистом метиле и глицерине; хорошо растворяется в сероуглероде, хлористой сере, треххлористом и трех-бромистом фосфоре, четыреххлористом углероде.

**Опыт.** *Растворение белого фосфора в сероуглероде.* Сероуглерод — бесцветная, очень летучая, легко воспламеняющаяся, ядовитая жидкость. Поэтому при работе с ней избегают вдыхать ее пары и выключают все газовые горелки.

Три-четыре кусочка белого фосфора величиной с горошину растворяют при легком взбалтывании в стакане с 10—15 мл сероуглерода.

Если небольшой листок фильтровальной бумаги смочить этим раствором и подержать на воздухе, бумага через некоторое время воспламеняется. Это происходит потому, что сероуглерод быстро испаряется, а оставшийся на бумаге тонко измельченный белый фосфор быстро окисляется при обычной температуре и воспламеняется вследствие выделяющегося при окислении тепла. (Известно, что температура воспламенения различных веществ зависит от степени их измельчения.) Бывает, что бумага не воспламеняется, а только обугливается. Бумагу, смоченную раствором фосфора в сероуглероде, держат на воздухе при помощи металлических щипцов.

Опыт проводят осторожно, чтобы капли раствора фосфора в сероуглероде не попали на пол, на стол, на одежду или на руки.

При попадании раствора на руку ее быстро моют водой с мылом, а затем раствором  $\text{KMnO}_4$  (чтобы окислить попавшие на руку частицы белого фосфора).

Оставшийся после опытов раствор фосфора в сероуглероде в лаборатории не хранят, так как он легко может воспламениться.

### ПРЕВРАЩЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА В КРАСНЫЙ

Белый фосфор превращается в красный по уравнению



Процесс превращения белого фосфора в красный значительно ускоряется при нагревании, под действием света и в присутствии следов иода (1 г иода на 400 г белого фосфора). Иод, соединяясь с фосфором, образует йодистый фосфор, в котором белый фосфор растворяется и быстро превращается в красный с выделением тепла.

Красный фосфор получают при длительном нагревании белого фосфора в замкнутом сосуде в присутствии следов иода до 280—340°

При длительном хранении белого фосфора на свету он постепенно превращается в красный.

**Опыт.** *Получение небольшого количества красного фосфора из белого.* В закрытую на одном конце стеклянную трубку длиной 10—12 см и диаметром 0,6—0,8 см вводят кусочек белого фосфора величиной с пшеничное зерно и очень маленький кристаллик иода. Трубку запаивают и подвешивают в воздушной бане над подносом с песком, затем нагревают до 280—340° и наблюдают превращение белого фосфора в красный.

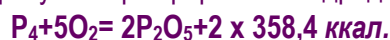
Частичное превращение белого фосфора в красный можно также наблюдать при слабом нагревании пробирки с небольшим кусочком белого фосфора и очень маленьким кристалликом иода. Перед началом нагревания пробирку закрывают тампоном из стеклянной (асбестовой или обычной) ваты и подставляют под пробирку поднос с песком. Пробирку нагревают в течение 10—15 минут (не доводя фосфор до кипения) и наблюдают превращение белого фосфора в красный.

Оставшийся в пробирке белый фосфор можно удалить нагреванием с концентрированным раствором щелочи или сжиганием.

Превращение белого фосфора в красный можно также наблюдать при нагревании в пробирке небольшого кусочка фосфора в атмосфере углекислого газа до температуры ниже кипения.

### ГОРЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА

При горении белого фосфора образуется фосфорный ангидрид:



Можно наблюдать горение фосфора на воздухе (медленное и быстрое) и под водой.

**Опыт.** *Медленное горение белого фосфора и состав воздуха.* Этот опыт не был описан как способ получения азота, так как он не позволяет полностью связать кислород, содержащийся в воздухе.

Медленное окисление белого фосфора кислородом воздуха происходит в две стадии; на первой стадии образуются фосфористый ангидрид и озон по уравнениям:



Во второй стадии фосфористый ангидрид окисляется до фосфорного ангидрида.

Медленное окисление белого фосфора сопровождается свечением и ионизацией окружающего воздуха.

Опыт, показывающий медленное горение белого фосфора, должен продолжаться не менее трех часов. Необходимый для опыта прибор изображен на рис.

В расширенный у отверстия цилиндр, почти наполненный водой, опускают в перевернутом положении градуированную трубку с закрытым концом, содержащую



около 10 мл воды. Длина трубки 70 см, диаметр 1,5—2 см. После опускания градуированной трубки отводят от отверстия трубки палец, приводят воду в трубке и цилиндре к одинаковому уровню и отмечают объем воздуха, содержащегося в трубке. Не поднимая трубки выше уровня воды в цилиндре (чтобы не впустить дополнительное количество воздуха), вводят в воздушное пространство трубки закрепленный на конце проволоки кусочек белого фосфора.

Через три-четыре часа или даже через два-три дня отмечают поднятие воды в трубке.

По окончании опыта вынимают из трубки проволоку с фосфором (не поднимая трубки выше уровня воды в цилиндре), приводят воду в трубке и цилиндре к одинаковому уровню и отмечают объем воздуха, оставшийся после медленного окисления белого фосфора.

Опыт показывает, что в результате связывания фосфором кислорода объем воздуха уменьшился на одну пятую, что соответствует содержанию кислорода в воздухе.

Чтобы сохранить фосфор, вынутую из трубки проволоку с фосфором сразу же опускают в сосуд с водой.

**Опыт. Быстрое горение белого фосфора.** Ввиду того что при реакции соединения фосфора с кислородом выделяется большое количество тепла, на воздухе белый фосфор самовоспламеняется и сгорает ярким желтовато-белым пламенем, образуя фосфорный ангидрид — твердое белое вещество, очень энергично соединяющееся с водой.



горение белого фосфора в кислороде ([experiment.edu.ru](http://experiment.edu.ru))

Ранее уже упоминалось о том, что белый фосфор воспламеняется при 36—60°. Чтобы наблюдать за его самовоспламенением и сгоранием, кусочек белого фосфора кладут на лист асбеста и прикрывают стеклянным колоколом или большой воронкой, на шейку которой надевают пробирку.

Фосфор легко можно поджечь стеклянной палочкой, нагретой в горячей воде.

**Опыт. Сравнение температур воспламенения белого и красного фосфора.** На один конец медной пластинки (длиной 25 см, шириной 2,5 см и толщиной 1 мм) кладут небольшой кусочек просушенного белого фосфора, на другой конец насыпают небольшую кучку красного фосфора. Пластинку кладут на треножник и одновременно к обоим концам пластинки подносят приблизительно одинаково горящие газовые горелки.

Белый фосфор воспламеняется немедленно, а красный только тогда, когда его температура достигнет приблизительно 240°.

**Опыт. Воспламенение белого фосфора под водой.** Пробирку с водой, в которой находится несколько небольших кусочков белого фосфора, опускают в стакан с горячей водой. Когда вода в пробирке нагреется до 30—50°, в нее по трубке начинают пропускать ток кислорода. Фосфор воспламеняется и сгорает, разбрасывая яркие искры.

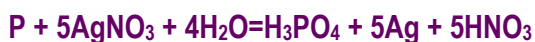
Если опыт проводится в самом стакане (без пробирки), стакан помещают на треножник, установленный на подносе с песком.



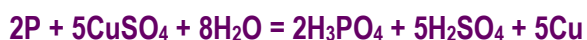
Горение белого фосфора, который разлился из железнодорожных цистерн во время аварии в Львовской области (Украина) [rulez-t.info].

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЛЕЙ СЕРЕБРА И МЕДИ БЕЛЫМ ФОСФОРОМ

**Опыт.** При внесении кусочка белого фосфора в пробирку с раствором нитрата серебра наблюдают выпадение осадка металлического серебра (белый фосфор является энергичным восстановителем):



Если белый фосфор внести в пробирку с раствором сульфата меди, то выпадает металлическая медь:



### КРАСНЫЙ ФОСФОР

Способы получения красного фосфора из белого описаны выше.

### ПРИМЕСИ

Красный фосфор содержит следы белого фосфора, фосфорной и пиррофосфорной кислот.

Присутствие фосфорной кислоты объясняется соединением фосфорного ангидрида с влагой воздуха, а образование фосфорного ангидрида — медленным окислением следов белого фосфора. При окислении влажного фосфора кислородом кроме фосфористого и фосфорного ангидридов образуется также и фосфорноватистая кислота.



Красный фосфор. (element-collection.com)

### ОЧИСТКА И ХРАНЕНИЕ КРАСНОГО ФОСФОРА

Красный фосфор очищают кипячением с разбавленным раствором NaOH, после чего тщательно промывают декантацией, а затем на фильтре дистиллированной водой.

Промытый фосфор сушат фильтровальной бумагой, кладут на часовое стекло и выдерживают в сушильном шкафу при 105°.

Во время сушки влажный фосфор рекомендуется перемешивать костяным или деревянным шпателем, чтобы не образовалось комков.

Хранят его в банках, закрытых парафинированной пробкой.

### СВОЙСТВА

Красный фосфор представляет собой порошок (уд. вес 2,35), нерастворимый в воде и сероуглероде, возгоняющийся при 416° и воспламеняющийся при 240°. В отличие от белого красный фосфор не ядовит.

Температуру возгонки красного фосфора определяют в атмосфере углекислого газа. Пары красного фосфора, сгущаясь, дают белый фосфор.

Красный фосфор химически менее активен, чем белый. Он не светится на воздухе и в кислороде, но светится в атмосфере озона; не вытесняет металлов (меди, серебра и др.) из их солей; безразличен к щелочам; с галогенами, кислородом и серой реагирует при более высокой температуре, чем белый фосфор.

**Опыт.** *Взрыв смеси красного фосфора с бертолетовой солью.* При набирании порошка красного фосфора нужно быть осторожным, так как от трения он может воспламениться.

Для проведения опыта небольшое количество смеси красного фосфора и бертолетовой соли насыпают на наковальню, кусок рельса или камень и ударяют молотком.

Во избежание травм ни в коем случае нельзя брать большого количества смеси.

Порошки смешивают осторожно, простым покачиванием листа. На одну часть сухого порошка красного фосфора берут не менее двух частей порошка бертолетовой соли. При проведении опыта обращают особое внимание на состав смеси, ее количество, чтобы взрыв не был очень сильным, а также чтобы смесь не взорвалась неожиданно в руках экспериментатора.

Избыток красного фосфора приводит к тому, что во время опыта фосфор просто воспламеняется; с влажным фосфором опыт не удаётся.

**Опыт.** *Взрыв смеси красного фосфора, бертолетовой соли и серы.* На листке бумаги осторожно смешивают 0,2—0,3 г сухого порошка красного фосфора, 2—3 г сухого порошка бертолетовой соли и 0,5 г порошка серы.

При смешивании листок бумаги держат двумя руками, попеременно несколько перемещая их вверх и вниз. Полученную однородную смесь делят на 5—6 частей.

Одну часть смеси высыпают на листок бумаги 10 x 10 см, кладут в нее дробинку, складывают углы бумаги и слегка скручивают их вместе.

Полученный узелок бросают на что-либо твердое (камень или цементный пол) — происходит сильный взрыв.

Если хотя бы одно из исходных веществ было влажным, опыт не удаётся.

### ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРА

Белый фосфор применяется для производства фосфористого водорода, фосфидов, фосфорной кислоты, некоторых фармацевтических препаратов, анилиновых красителей, дымообразующих и зажигательных жидкостей, для образования дымовых завес и как яд против крыс.

Прежде белый фосфор применялся в спичечном производстве; в настоящее время для этой цели им не пользуются, ибо он ядовит и легко воспламеняется.



В настоящее время в спичечном производстве пользуются красным фосфором. Для спичечной головки готовят смесь следующего состава (в вес. %):

**Бертолетова соль 46,5; Сурик или мумия 15,3; Хромпик 1,5; Молотое стекло 17,2; Сера 4,2; Клей костяной 11,5; Цинковые белила 3,8**

В состав намазки спичечной коробки входит 30,8 вес. % красного фосфора.

Для лучшего воспламенения спички ее пропитывают парафином, а для того чтобы после гашения она не тлела — фосфатом натрия.

Красный фосфор применяется для производства бромистого и йодистого водорода, соединений фосфора с галогенами, органических красителей, для получения фосфористых бронз (обладающих большой вязкостью) и наполнения зажигательных снарядов.

### СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА ФОСФОРИСТЫЙ ВОДОРОД $\text{PH}_3$ (ФОСФИН) РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Фосфористый водород образуется при разложении содержащих фосфор органических веществ.

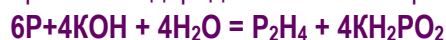
#### ПОЛУЧЕНИЕ

Фосфористый водород — очень ядовитый газ, поэтому все опыты с ним проводят под тягой.

**Опыт.** Получение фосфористого водорода нагреванием белого фосфора с 30—50%-ным раствором  $\text{KOH}$ . Уравнение реакции:



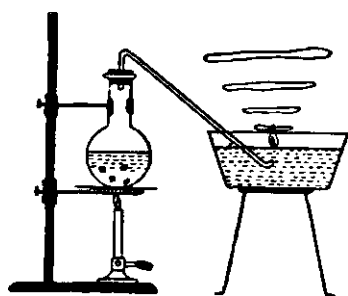
При этом способе получения кроме газообразного фосфористого водорода образуется также жидкий фосфористый водород, газообразный водород и кислый гипофосфит калия по уравнениям:



Жидкий фосфористый водород, взаимодействуя с гидратом окиси калия в водной среде, образует газообразный фосфористый водород, водород и кислый гипофосфит калия по уравнениям:



Кислый гипофосфит калия в щелочной среде превращается в ортофосфат калия с освобождением водорода:



Согласно приведенным уравнениям реакций, при нагревании белого фосфора с гидратом окиси калия образуются газообразный фосфористый водород, водород и ортофосфат калия.

Получаемый этим способом фосфористый водород самопроизвольно воспламеняется. Это происходит потому, что он содержит некоторое количество паров самовоспламеняющегося жидкого фосфористого водорода и водород.

Вместо гидрата окиси калия можно пользоваться гидратами окиси натрия, кальция или бария. Реакции с ними протекают аналогично.

Прибором служит круглодонная колба емкостью 100—250 мл, плотно закрытая резиновой пробкой, через которую должна быть пропущена трубка, направляющая газообразные продукты в кристаллизатор с водой.

Колбу на 3/4 ее объема заполняют 30—50%-ным раствором КОН, в который бросают 2—3 кусочка белого фосфора величиной с горошину. Колбу укрепляют в зажиме штатива и при помощи отводной трубки соединяют с кристаллизатором, наполненным водой (рис.).

При нагревании колбы гидрат окиси калия реагирует с белым фосфором согласно приведенным выше уравнениям реакций.

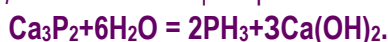
Жидкий фосфористый водород, достигнув поверхности жидкости в колбе, сразу же воспламеняется и сгорает в виде искр; это происходит до тех пор, пока не будет израсходован оставшийся в колбе кислород.

При сильном нагревании колбы жидкий фосфористый водород перегоняется и над водой воспламеняет газообразный фосфористый водород и водород. Фосфористый водород сгорает желтым пламенем, образуя фосфорный ангидрид в виде белых колец дыма.

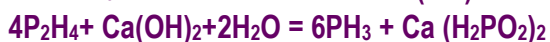
По окончании опыта уменьшают пламя под колбой, вынимают пробку с отводной трубкой, прекращают нагревание и оставляют прибор под тягой до полного его охлаждения.

Неизрасходованный фосфор тщательно промывают водой и сохраняют для следующих опытов.

**Опыт.** *Получение (самопроизвольно воспламеняющегося) газообразного фосфористого водорода разложением фосфида кальция водой.* Реакция протекает по уравнению



Одновременно протекают также и следующие реакции:



В качестве прибора служит небольшая колба с прямой отводной трубкой и большой стакан.

Для утяжеления в колбу емкостью 100 мл насыпают свинцовой дроби, затем добавляют небольшое количество сухого фосфида кальция и несколько капель эфира. Колбу закрывают резиновой пробкой, через которую пропускают прямую стеклянную трубку длиной 7—8 см и диаметром 3—5 мм, начинающуюся у нижнего обреза пробки. Надев на шейку колбы несколько свинцовых колец, к ней привязывают веревочку. Подержав некоторое время колбу на ладони для испарения эфира, ее погружают на веревочке в большой стакан (емкостью около 3 л) с водой. Сначала из колбы выделяются пузырьки воздуха и паров эфира, затем, когда давление газов в колбе уменьшится, в колбу поступает небольшое количество воды и начинается разложение фосфида кальция.

Образующиеся в результате разложения фосфида кальция газообразные продукты препятствуют непрерывному поступлению воды в колбу.

По мере выхода образовавшихся газов на поверхность воды они всплывают и, сгорая, образуют фосфорный? ангидрид в виде колец белого дыма.

Вода поступает в колбу небольшими порциями в момент уменьшения газового давления и образует фосфористый водород до полного израсходования фосфида кальция.

Свинцовые дробь и кольца служат для погружения колбы в стакан с водой.

Этот опыт можно провести и по-иному. В рюмку с водой бросают несколько кусочков фосфида кальция. Выделяющиеся при разложении фосфида кальция пузырьки газа при выходе из воды воспламеняются. При сгорании фосфористого водорода образуется фосфорный ангидрид, который и в этом случае поднимается над рюмкой в виде колец белого дыма.

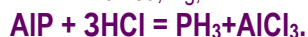
Фосфид кальция берут пинцетом или щипцами.

Получение чистого (самопроизвольно не загорающегося) фосфористого водорода описано в разделе о свойствах дифосфина.

**Опыт.** *Получение фосфористого водорода действием на фосфиды кальция, цинка, магния и алюминия разбавленными HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (или водой, подкисленной одной из этих кислот).* Уравнения реакций:



Me - Ca, Mg, Zn



В этом опыте наряду с газообразным фосфористым водородом образуется жидкий фосфористый водород и газообразный водород.

В стакан с разбавленной  $\text{HCl}$  (уд. вес 1,12) или разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вносят один из перечисленных выше фосфидов. Наблюдают выделение фосфористого водорода, самопроизвольно воспламеняющегося над раствором в стакане.

Опыт. *Получение чистого фосфористого водорода  $\text{PH}_3$  при разложении фосфористой и фосфорноватистой кислот.* При нагревании протекают следующие реакции:



Концентрированные растворы кислот нагревают в небольших стеклянных колбах. Выделяющиеся газообразные продукты по трубке направляют в кристаллизатор с водой.

Опыт. *Получение чистого газообразного фосфористого водорода действием разбавленного раствора гидрата окиси калия на йодистый фосфоний.* Уравнение реакции:



Для получения фосфористого водорода в колбу Вюрца с мелкими стеклянными трубочками и сухим  $\text{PH}_4\text{I}$  добавляют из капельной воронки раствор  $\text{KOH}$ .

### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЙОДИСТОГО ФОСФОНИЯ

В сероуглероде растворяют 50 г белого фосфора. В полученный раствор постепенно добавляют 65 г иода. После удаления сероуглерода выпариванием остаются кристаллы иодида фосфора  $\text{P}_2\text{I}_4$ ; их помещают в колбу Вюрца с широкой боковой трубкой. Через колбу Вюрца пропускают слабый ток  $\text{CO}_2$ , а затем из капельной воронки приливают воду.

В результате в колбе Вюрца образуется фосфористая кислота, небольшое количество свободного йодистого водорода и йодистый фосфоний. При нагревании до  $80^\circ$  последний возгоняется и может быть собран в охлаждаемой извне широкой трубке. Полученный йодистый фосфоний представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, разлагающееся водой.

С образованием йодистого фосфония мы уже встречались в опытах получения йодистого водорода.

### СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНОГО ФОСФОРИСТОГО ВОДОРОДА

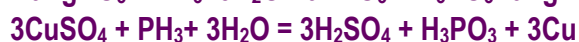
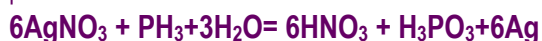
В обычных условиях газообразный фосфористый водород представляет собой бесцветный, весьма ядовитый газ с неприятным запахом гнилой рыбы (или чеснока). Он хорошо растворим в воде (в обычных условиях в 5 л воды растворяется 1 л  $\text{PH}_3$ ), но химически с ней не взаимодействует. В спирте и эфире растворяется плохо. При охлаждении сгущается в жидкость, которая кипит при  $-87,4^\circ$  и затвердевает в кристаллическую массу при  $-132,5^\circ$ . Критическая температура фосфористого водорода  $52,8^\circ$ , критическое давление 64 атм.

Фосфористый водород является очень сильным восстановителем; на воздухе воспламеняется при  $150^\circ$  и сгорает желтым пламенем с образованием фосфорного ангидрида по уравнению



О горении газообразного фосфористого водорода уже говорилось в опытах по его получению.

Опыт. *Восстановление газообразным фосфористым водородом водных растворов солей серебра и меди.* Уравнения реакций:



Опыт проводят в пробирках. В результате реакции не только выделяются серебро и медь, но и образуются также соответствующие фосфи́ды, например



Медные соли ( $\text{CuSO}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ) поглощают газообразный фосфористый водород, и этим пользуются для разделения газообразной смеси фосфористого водорода и водорода — ее пропускают через промывные сосуды с медными солями.

Газообразный фосфористый водород восстанавливает также азотную, серную и сернистую кислоты, соли золота и другие соединения.

О взаимодействии газообразного фосфористого водорода с хлором уже говорилось при описании опытов по изучению свойств хлора.

Газообразный фосфористый водород соединяется непосредственно с галогеноводородными кислотами, образуя соли фосфония (получение йодистого фосфония описано выше). Равные объемы йодистого и фосфористого водорода соединяются между собой с образованием бесцветных кубических кристаллов йодистого фосфония.

### ФОСФИД КАЛЬЦИЯ

**Опыт.** *Получение и свойства фосфида кальция.* Фосфид кальция получают из мелких стружек кальция и красного фосфора под тягой. Белым фосфором для этой цели не пользуются, так как реакция с ним протекает слишком бурно.

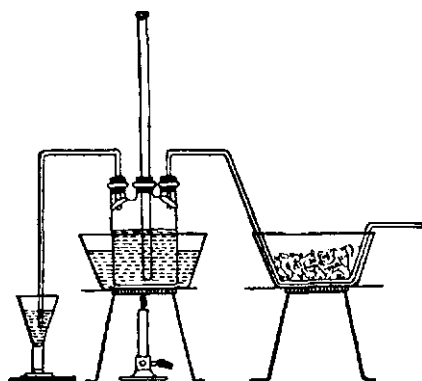
Прибором служит стеклянная трубка длиной 10—12 см и диаметром 0,5 см, укрепленная за один конец в зажиме штатива горизонтально. Посередине трубки помещают смесь 1 г мелких стружек кальция и 1 г сухого красного фосфора. При нагревании трубки происходит бурное соединение обоих веществ с образованием  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  — твердого вещества светло-коричневого цвета. После охлаждения трубку разбивают пестиком в большой ступке. Фосфид кальция выбирают из ступки шпателем, пинцетом или металлическими щипцами и помещают для хранения в сухую банку. Банку плотно закрывают и заливают парафином, чтобы предупредить разложение фосфида кальция под влиянием атмосферной влаги.

Тщательно убирают также все осколки трубки, загрязненные фосфидом кальция, так как при разложении последнего образуются ядовитые продукты.

Взаимодействие фосфида кальция с водой и разбавленными кислотами рассматривалось в опытах получения газообразного фосфористого водорода.

### ЖИДКИЙ ФОСФОРИСТЫЙ ВОДОРОД $\text{P}_2\text{H}_4$ (ДИФОСФИН)

Обычно дифосфин образуется как побочный продукт при получении фосфина, в частности это происходит при разложении фосфидов водой. Но благодаря большой разнице между точками кипения и плавления фосфина и дифосфина их можно легко разделить, если пропустить газовую смесь через охлажденную до  $0^\circ$  трубку.



Получение дифосфина ведут в темном помещении, так как под действием света он разлагается.

**Опыт.** *Получение и свойства дифосфина.* Прибор собирают в соответствии с рис. Трехгорлую склянку соединяют с одной стороны с длинной отводной трубкой, проходящей через охлаждающую смесь льда и поваренной соли, а с другой стороны — с предохранительной трубкой, конец которой должен быть опущен в сосуд с водой. Трехгорлую склянку на  $\frac{2}{8}$  ее объема наполняют водой и помещают в водяную баню, при помощи которой температура воды в склянке поддерживается на уровне около  $50^\circ$ .

В среднее горлышко трехгорлой склянки вставляют широкую прямую трубку, верхний конец которой закрывают резиновой пробкой.

Перед началом опыта предохранительную трубку соединяют с источником  $\text{CO}_2$  для вытеснения воздуха из прибора. Это делается для того, чтобы предупредить взрыв, который может произойти во время опыта, если в склянке будет воздух.

После удаления из прибора воздуха свободный конец отводной трубки закрывают резиновой пробкой, отсоединяют источник  $\text{CO}_2$ , а конец предохранительной трубки опускают в сосуд с водой.

Через среднюю трубку вводят в склянку несколько кусочков фосфида кальция и закрывают трубку резиновой пробкой.

Фосфористый водород, образующийся при разложении фосфида кальция, вытесняет через предохранительную трубку углекислый газ из склянки.

После удаления из склянки углекислого газа вынимают пробку из отводной трубки. Теперь пары жидкого фосфористого водорода с увлекаемыми ими парами воды устремляются в отводную трубку и конденсируются в той ее части, которая погружена в охлаждающую смесь. Когда эта часть трубки закупорится конденсировавшимися парами фосфористого водорода и воды, газы снова устремляются в предохранительную трубку.

Свободный конец отводной трубки с застывшим дифосфином запаивают при помощи газовой горелки, затем отключают трубку от прибора и запаивают другой конец.

Дифосфин в обычных условиях представляет собой бесцветную, не смешивающуюся с водой жидкость, кипящую при  $51,7^\circ$  и затвердевающую при  $-99^\circ$ . Эта жидкость самовоспламеняется и сгорает очень ярким пламенем, поэтому хранят ее в отсутствие воздуха.

Дифосфин сильно преломляет свет и не смачивает стеклянных стенок.

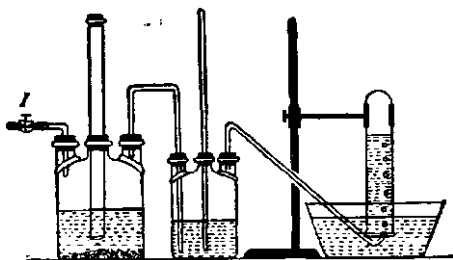
Под воздействием распыленных твердых веществ, скипидара, тепла ( $30^\circ$ ), света и концентрированной  $\text{HCl}$  дифосфин распадается на фосфин и фосфор по уравнению



Фосфор поглощает часть фосфина, образуя соединение, которое называют твердым фосфористым водородом.

Пользуясь тем, что дифосфин распадается в присутствии концентрированной  $\text{HCl}$ , можно получать газообразный самопроизвольно не воспламеняющийся фосфористый водород. Для этого смесь газообразного фосфористого водорода с парами жидкого фосфористого водорода пропускают через промывную склянку с концентрированной  $\text{HCl}$ . В промывной склянке в этом случае остается твердый фосфористый водород — светло-желтое вещество, разлагающееся под влиянием света на водород и красный фосфор.

**Опыт.** *Получение чистого, самопроизвольно не воспламеняющегося фосфористого водорода.* Прибор собирают согласно рис. Первую трехгорлую склянку на  $2/3$  заполняют разбавленной  $\text{HCl}$ , во вторую наливают концентрированную  $\text{HCl}$ , а в кристаллизатор — воду. Собирают прибор и удаляют из него воздух при помощи углекислого газа, который поступает в первую трехгорлую склянку. После удаления воздуха закрывают зажим I на резиновой трубке.



После внесения через среднюю трубку в первую трехгорлую склянку фосфида кальция образуется смесь фосфина и дифосфина.

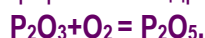
Проходя через концентрированную  $\text{HCl}$ , дифосфин распадается, и в кристаллизатор с водой поступает чистый газообразный фосфористый водород, который собирают в различные сосуды по способу вытеснения воды.

## КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА

**Опыт.** Получение и свойства фосфористого ангидрида (трехоксида фосфора). Фосфористый ангидрид получают пропуская сухой воздух через нагретый красный фосфор. В качестве прибора служат шлифованные друг к другу три стеклянные трубки. Первая трубка, укрепленная в зажиме штатива горизонтально, служит для нагревания красного фосфора. Во вторую трубку, укрепленную также в горизонтальном положении, нагреваемую приблизительно до 50°, помещают тампон стеклянной ваты для задерживания попадающих фосфора и фосфорного ангидрида из первой трубки. Третья трубка изогнутая, конец ее опускают почти до дна охлаждаемой извне небольшой склянки, в которой конденсируется фосфористый ангидрид.

Фосфористый ангидрид — белое, кристаллическое, похожее на воск весьма ядовитое вещество, плавящееся при 23,8° и кипящее при 173,1°. (Температуру кипения можно установить, нагревая фосфористый ангидрид в атмосфере азота.)

Фосфористый ангидрид обладает восстановительными свойствами. Нагретый до 70°, он воспламеняется и сгорает, превращаясь в фосфорный ангидрид по уравнению



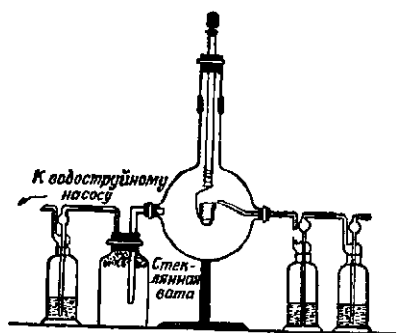
Постепенно это окисление, сопровождаемое свечением, начинает идти уже при обычной температуре.

Фосфористый ангидрид образует димеризованные молекулы  $P_4O_{10}$ .

При нагревании выше 210° или под воздействием света фосфористый ангидрид распадается:



С холодной водой фосфористый ангидрид соединяется очень медленно, образуя фосфористую кислоту  $H_3PO_3$ . С горячей водой реагирует бурно, образуя фосфин и фосфорную кислоту по уравнению



**Опыт.** Получение и свойства фосфорного ангидрида  $P_2O_5$  (пятиоксида фосфора). Для получения фосфорного ангидрида сжиганием фосфора пользуются прибором, изображенным на рис.

В горлышко колбы вставляют на резиновой пробке широкую прямую стеклянную трубку, к концу которой провололочкой привязывают небольшой фарфоровый тигель. Трубка служит для внесения в тигель фосфора и поджигания его при помощи нагретой проволоки. Через один из боковых тубусов в колбу поступает воздух, который для очистки предварительно проходит через промывные склянки с концентрированными растворами  $NaOH$  и  $H_2SO_4$ . Через второй тубус из колбы выходит лишенный кислорода воздух, уносящий с собой фосфорный ангидрид, конденсирующийся в сухой и холодной склянке. Последняя через промывную склянку с водой соединена с водоструйным насосом.

Для проведения опыта включают водоструйный насос, вносят в тигель кусочки фосфора и поджигают их. После поджигания фосфора удаляют нагретую проволоку и закрывают верхний конец широкой стеклянной трубки резиновой пробкой.

Все трубки и пробки в приборе должны соединяться плотно.

Фосфор сгорает по уравнению



Образующийся фосфорный ангидрид конденсируется в холодной склянке в виде хлопьев, напоминающих снег.

О получении фосфорного ангидрида уже говорилось при изучении свойств кислорода и фосфора.

Фосфорный ангидрид очищают от примесей низших окислов фосфора возгонкой в токе кислорода в присутствии губчатой платины. Хранят фосфорный ангидрид в сухих, плотно закрытых и залитых парафином банках.

Фосфорный ангидрид имеет вид белого кристаллического снегообразного вещества, но может быть аморфным и стеклообразным.

В зависимости от числа молекул воды, присоединяющихся к молекуле фосфорного ангидрида, образуются мета-, пиро- и ортофосфорная кислоты:



Фосфорный ангидрид является самым сильным обезвоживающим-средством для газов, поэтому им заполняют осушительные колонки и башни, нанося его на асбестовую или стеклянную вату. В некоторых случаях он может отнимать элементы воды от других соединений, поэтому им пользуются при получении азотного, серного ангидрида и других соединений. На воздухе фосфорный ангидрид, притягивая влагу, быстро расплывается (хранить его следует в отсутствие влаги).

При соприкосновении фосфорного ангидрида с водой происходит бурная реакция гидратации, сопровождаемая сильным шумом, напоминающим свист. С небольшим количеством холодной воды он дает метафосфорную, а с большим количеством теплой воды образует ортофосфорную кислоту.

Нагретый до 250° фосфорный ангидрид возгоняется и оседает на холодных стенках сосуда в виде моноклинных кристаллов. При нагревании в закрытом приборе до 440° полимеризуется и переходит в порошкообразную форму, а при 600° приобретает стекловидную форму. В результате конденсации паров образуется кристаллическая форма. Плавится фосфорный ангидрид при 563°.

**Опыт.** *Получение и свойства метафосфорной кислоты*  $\text{HPO}_3$ . В небольшой стакан, содержащий 50 мл воды, добавляют 1—2 ложки фосфорного ангидрида. Вода мутнеет из-за образования метафосфорной кислоты. Раствор становится светлым, если дать ему постоять, взболтать или слегка подогреть.

При выпаривании раствора выделяется метафосфорная кислота в виде прозрачной, похожей на лед, бесцветной стекловидной массы.

Хранят метафосфорную кислоту в банках, закрытых парафинированной пробкой; в присутствии воздуха она покрывается белым налетом, который можно удалить промывкой.

Одноосновная метафосфорная кислота относится к кислотам средней силы. Она растворима в воде. При избытке воды переходит в пиро- и ортофосфорную кислоты.

Метафосфорная кислота или раствор метафосфата с добавкой уксусной кислоты свертывают альбумин. Можно провести в пробирке опыт, показывающий свертывание яичного белка.

**Опыт.** *Получение и свойства ортофосфорной кислоты.* О получении чистой ортофосфорной кислоты путем окисления фосфора азотной кислотой говорилось при изучении свойств азотной кислоты.

Ортофосфорную кислоту можно также получить нагреванием или длительным хранением метафосфорной кислоты, нагреванием фосфористой кислоты, действием воды на пятихлористый фосфор, оксихлорид фосфора или фосфорный ангидрид, а также действием концентрированной серной кислоты на ортофосфат кальция.

Ортофосфорная кислота образуется при действии серной кислоты на костяную золу:



В фарфоровой чашке в течение 4—5 минут нагревают 5 г костяной золы, 5 мл воды и 5 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. вес 1,84). Затем содержимое чашки переносят в стакан и после охлаждения разбавляют равным объемом холодной воды.

После отфильтрования осадка сульфата кальция и выпаривания прозрачного раствора (нагреванием до 150°) он сгущается, приобретая консистенцию густого сиропа.

Если часть отфильтрованного раствора нейтрализовать в присутствии лакмуса аммиаком (добавив его в небольшом избытке), а затем добавить нитрата серебра, выпадает желтый осадок ортофосфата серебра  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .

Ортофосфорная кислота представляет собой бесцветные, прозрачные и твердые кристаллы ромбической формы, расплывающиеся на воздухе. Она является трехосновной кислотой средней силы. Очень легко растворяется в воде с выделением небольшого количества тепла. В продажу поступает в виде 40—95%-ного водного раствора.

В результате замещения одного, двух или трех ионов водорода металлами ортофосфорная кислота образует три ряда солей ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  — первичный фосфат натрия,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — вторичный - фосфат натрия и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  — третичный фосфат натрия).

Более слабая, но менее летучая фосфорная кислота может вытеснять азотную и серную кислоты из их соединений.

При нагревании ортофосфорной кислоты до  $215^\circ$  получается пиррофосфорная кислота в виде стекловидной массы. Реакция протекает по уравнению



а при нагревании выше  $300^\circ$  пиррофосфорная кислота переходит в метафосфорную:



**Опыт.** *Получение и свойства фосфористой кислоты.* Получение фосфористой кислоты гидролизом трехбромистого, трихлористого и треххлористого фосфора было описано в опытах получения бромистого и йодистого водорода и будет затронуто дальше в опытах по исследованию свойств треххлористого фосфора.

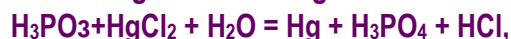
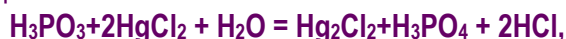
Фосфористая кислота является двухосновной кислотой средней силы; она образует два ряда солей, например  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$  — кислый фосфит натрия и  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  — средний фосфит натрия.

В свободном состоянии  $\text{H}_3\text{PO}_3$  представляет собой бесцветные кристаллы, расплывающиеся на воздухе и легко растворимые в воде.

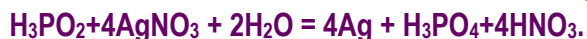
При нагревании фосфористая кислота распадается на ортофосфорную кислоту и фосфин по уравнению



Фосфористая кислота является сильным восстановителем; при нагревании она восстанавливает раствор хлорной ртути до хлористой и даже до металлической ртути, а из раствора нитрата серебра выделяет металлическое серебро:



**Опыт.** *Восстановительный характер фосфорноватистой кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .* Фосфорноватистая кислота и ее соли (гипофосфиты) восстанавливают соли меди, серебра, ртути, золота и висмута до соответствующих металлов. Например, если к раствору сульфата меди или нитрата серебра прибавить раствор фосфорноватистой кислоты, выделяется металлическая медь, металлическое серебро и образуется ортофосфорная кислота по уравнениям:



Фосфорноватистая кислота восстанавливает бром и иод в водных растворах до бромистого и йодистого водорода по уравнениям:



Получение гипофосфитов нагреванием белого фосфора с сильными основаниями было описано в опыте получения фосфористого водорода.

При действии на гипофосфит бария серной кислотой в результате реакции обмена получается фосфорноватистая кислота.



## Очистка органических растворителей

(из книги А. Гордон, Р. Форд Спутник Химики)

### ВВЕДЕНИЕ

#### Чистота растворителей

Требования, предъявляемые к степени чистоты растворителя, несомненно, зависят от того, как этот растворитель затем будет использоваться. Поэтому не существует адекватных экспериментальных критериев для идеальной чистоты растворителей; с применением обычных методов очистки можно получить растворитель лишь приблизительно 100%-ной чистоты. С практической точки зрения чистота определяется следующим образом: «Материал считается достаточно чистым, если он не содержит примесей такой природы и в таких количествах, которые могли бы препятствовать его использованию в целях, для которых он предназначен»

#### Основные меры предосторожности

Ниже перечислены некоторые правила, которые следует соблюдать при очистке растворителей и работе с ними;

а) Ни при каких обстоятельствах не следует использовать натрия и другие активные металлы или гидриды металлов для высушивания жидкостей или соединений кислотного характера (или галогенсодержащих соединений), которые могут действовать как окислители.

б) Не следует применять энергичные высушивающие агенты (такие, как Na, CaH<sub>2</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) до тех пор, пока не проведена предварительная грубая сушка с помощью обычных агентов (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.) или в веществе не гарантировано низкое содержание воды.

в) Перед перегонкой и высушиванием простых эфиров и других растворителей обязательно следует проверять наличие в них перекисей и удалять их. Во избежание образования перекисей большинство простых эфиров не следует хранить на свету и на воздухе в течение длительного времени.

г) Следует помнить, что многие растворители (например, бензол и др.) токсичны и обладают способностью накапливаться в организме; поэтому необходимо избегать вдыхания паров этих растворителей. Следует помнить также, что многие растворители, за исключением, например, CCl<sub>4</sub> и CHCl<sub>3</sub>, легко воспламеняются; особенно опасны в этом отношении диэтиловый эфир и CS<sub>2</sub>.

д) Тщательно очищенные растворители рекомендуется хранить в герметичной стеклянной посуде в инертной атмосфере (обычно N<sub>2</sub>, свободный от O<sub>2</sub>). Если герметичность обеспечить невозможно, следует создать избыточное давление инертного газа над поверхностью жидкости. Длительное хранение некоторых растворителей обеспечивается герметизацией закрытой емкости парафином.

#### МЕТОДЫ БЫСТРОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРЕКИСЕЙ В ЖИДКОСТЯХ

1. Наиболее чувствительный метод (позволяет определить до 0,001% перекиси); под действием капли жидкости, содержащей перекись, бесцветный ферроцианид превращается в красный ферритицианид. Реагент готовят следующим образом: 9 г FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O растворяют в 50 мл 18%-ной HCl. Добавляют немного гранулированного Zn и 5 г тиоцианата натрия; после исчезновения красного окрашивания добавляют еще 12 г тиоцианата натрия и раствор декантируют с непрореагировавшего Zn в чистую склянку.

2. Несколько миллилитров жидкости помещают в колбу со стеклянной пробкой. Добавляют 1 мл свежеприготовленного 10%-ного водного раствора KI, встряхивают и оставляют стоять в течение 1 мин. Появление желтой окраски указывает на наличие перекиси. Более быстрый метод заключается в следующем: около 1 мл жидкости добавляют к равному объему ледяной уксусной кислоты, содержащей около 100 мг NaI или KI. Желтая окраска раствора указывает на наличие низкой концентрации, коричневая — высокой концентрации перекиси.

3. Метод определения перекисей в жидкостях, нерастворимых в воде, состоит в следующем: несколько миллилитров жидкости добавляют к раствору, содержащему около 1 мг бихромата натрия, 1

мл воды и 1 каплю разбавленной  $H_2SO_4$ . Голубая окраска органического слоя (ион перхромата) указывает на наличие перекиси.

4. Некоторое количество жидкости «стряхивают с каплей чистой ртути; в присутствии перекиси образуется черная пленка окиси ртути.

### УДАЛЕНИЕ ПЕРЕКИСЕИ (В ЧАСТНОСТИ, ИЗ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ)

1. Большие количества перекисей удаляют, выдерживая жидкости над окисью алюминия или пропуская их через короткие колонки, заполненные окисью алюминия. Применение активированной окиси алюминия позволяет одновременно высушивать растворитель. *Меры предосторожности:* при пропускании растворителей через колонку необходимо следить, чтобы окись алюминия была полностью смочена растворителем; адсорбированные перекиси следует элюировать или вымывать, например, 5%-ым водным раствором  $FeSO_4$  (см. ниже).

2. Из жидкостей, нерастворимых в воде, перекиси удаляют встряхиванием с концентрированным раствором соли двухвалентного железа (100 г сульфата железа (II), 42 мл концентрированной  $HCl$ , 85 мл воды). При такой обработке в некоторых простых эфирах могут образовываться небольшие количества альдегидов, которые удаляют промыванием 1%-ым раствором  $KMnO_4$ , затем 5%-ым водным раствором  $NaOH$  и водой.

3. Одним из наиболее эффективных реагентов для удаления перекисей является водный раствор пиросульфита натрия (называемого также мета бисульфитом  $Na_2S_2O_5$ ), который быстро реагирует с перекисями в стехиометрических соотношениях [1].

4. Перекиси в больших концентрациях полностью удаляют из эфиров промыванием на холоду триэтилентетраминном (25% веса эфира).

5. Двухлористое олово  $SnCl_2$  — единственный неорганический реагент, который эффективен в твердом состоянии.

6. Из эфиров, растворимых в воде, перекиси обычно удаляют кипячением эфира с обратным холодильником в присутствии 0,5 вес.%  $Cu_2Cl_2$  и последующей перегонкой.

### МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

Использование приведенных ниже методов очистки дает возможность получать растворители со степенью чистоты, удовлетворяющей в большинстве случаев требованиям химического и физического эксперимента (синтез, кинетические исследования, спектроскопия, определение дипольных моментов и т.д.). При этом предполагается, что экспериментатор использует для очистки выпускаемые промышленностью растворители с определенной стандартной степенью чистоты (см. гл. 1), а не технические растворители, содержащие большое количество примесей. Если не сделано специальных оговорок, перегонка растворителя осуществляется при атмосферном давлении. Если не указан метод кристаллизации растворителя из другой жидкости, под кристаллизацией подразумевается вымораживание очищаемого растворителя; при этом с кристаллической массы сливают до 20% жидкости. В дополнение к изложенным здесь методам во многих случаях для очистки растворителей можно рекомендовать так называемое «адсорбционное фильтрование» с использованием активированной окиси алюминия.

### Ароматические углеводороды

Бензол очень высокой чистоты (т. кип.  $80,1^\circ$ ; т. пл.  $5,53^\circ$ ) получают дробной кристаллизацией из этанола или метанола с последующей перегонкой. При использовании традиционного метода очистки бензол встряхивают или перемешивают с концентрированной серной кислотой (100 мл на 1 л бензола) и затем удаляют слой кислоты; операцию повторяют до тех пор, пока слой кислоты не будет иметь

очень слабую окраску. Бензол декантируют и перегоняют. Очистка с использованием серной кислоты позволяет удалить из бензола примеси тиофена, олефинов и воду.

*Толуол* (т. кип. 110,6°) и *ксилолы* очищают аналогичным образом; следует помнить, однако, что эти углеводороды обладают более высокой, чем бензол, способностью сульфироваться, поэтому при обработке их серной кислотой необходимо охлаждать смесь, поддерживая температуру ниже 30 °С. Кроме серной кислоты, рекомендуется также применять для высушивания  $\text{CaCl}_2$ , хотя, вообще говоря, может оказаться достаточно и простой перегонки, так как указанные углеводороды образуют азеотропные смеси с водой или имеют значительно более высокую температуру кипения, чем вода.

### **Ацетон (т. кип. 56,2°)**

Ацетон очень трудно высушить; применение многих из обычно используемых высушивающих агентов (даже  $\text{MgSO}_4$ ) приводит к конденсации ацетона. Для высушивания удобно использовать молекулярное сито 4А и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Перегонка над небольшим количеством  $\text{KMnO}_4$  позволяет разрушить примеси, содержащиеся в ацетоне, например альдегиды. Очень чистый ацетон получают следующим образом: насыщают сухим  $\text{NaI}$  при 25—30°С, раствор декантируют и охлаждают до —10°С; кристаллы  $\text{NaI}$  образуют с ацетоном комплекс, который отфильтровывают и нагревают до 30 °С; образующуюся жидкость перегоняют,

### **Ацетонитрил (т. кип. 81,6°)**

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно высушивают, затем перемешивают с  $\text{CaH}_2$  до прекращения выделения газа и перегоняют над  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\leq 5$  г/л) в стеклянной аппаратуре с дефлегматором с высоким флегмовым числом. Дистиллят кипятят с обратным холодильником над  $\text{CaH}_2$  (5 г/л) не менее 1 ч, затем медленно перегоняют, отбрасывая первые 5% и последние 10% дистиллята, для того чтобы уменьшить содержание акрилонитрила. Если ацетонитрил содержит в качестве примеси бензол (полоса поглощения в УФ-спектре при 260 нм, интенсивный «хвост» при 220 нм), последний удаляют азеотропной перегонкой с водой .перед обработкой  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### ***трет*-Бутиловый спирт (т. кип. 82°)**

Для получения спирта очень высокой чистоты (т. пл. 25,4°) его перегоняют над  $\text{CaO}$  с последующей многократной кристаллизацией.

### **Диметилсульфоксид [т. кип. 189° (разл.)]**

Диметилсульфоксид может содержать, помимо воды, примеси ди-метилсульфида и сульфона. Для очистки его держат в течение 12 и более часов над свежей активированной окисью алюминия, дриеритом,  $\text{BaO}$  или  $\text{NaOH}$ . Затем перегоняют под уменьшенным давлением (~2—3 мм рт. ст., т. кип. 50°) над гранулами  $\text{NaOH}$  или  $\text{BaO}$  и хранят над молекулярным ситом 4А.

### **Диметилформамид (т. кип. 152°)**

N,N-Диметилформамид может содержать примеси воды и муравьиной кислоты. Растворитель перемешивают или встряхивают с  $\text{KOH}$  и перегоняют над  $\text{CaO}$  или  $\text{BaO}$ ,

### **1,4-Диоксан (т. кип. 102°)**

Диоксан может содержать большое количество примесей, поэтому его трудно очистить. Известно, что многие из описанных методов неэффективны при очистке этого растворителя, так как приводят к разложению жидкости. Традиционный метод очистки состоит в следующем. Смесь 300 мл воды, 40 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и 3 л диоксана кипятят с обратным холодильником в течение [2 ч в медленном токе азота (для удаления ацетальдегида, который образуется при гидролизе примеси ацетала

гликоля). Раствор охлаждают и добавляют гранулы КОН до тех пор, пока они не перестанут растворяться и не произойдет разделение слоев. Слой диоксана (верхний слой) декантируют и сушат над свежей гидроокисью калия. Высушенный диоксан кипятят над Na в течение 12 ч или до тех пор, пока Na не будет сохранять блестящую поверхность. Затем растворитель перегоняют над Na и хранят в темноте в атмосфере N<sub>2</sub>.

Для высушивания диоксана не следует использовать LiAlH<sub>4</sub>, так как он может разлагаться при температуре кипения растворителя. Для того чтобы обеспечить отсутствие кислорода и перекисей в очищенном диоксане, рекомендуется использовать бензофенонкетил.

### Диэтиловый эфир (т. кип. 34,5°)

Во всех случаях, за исключением тех, когда используют готовый «абсолютный<sup>1</sup>» эфир, растворитель следует проверять на присутствие перекисей и соответствующим образом обрабатывать. При работе с эфиром необходимо соблюдать дополнительные меры предосторожности, связанные с легкой воспламеняемостью растворителя. Достаточно сухой эфир можно получить высушиванием и перегонкой над натриевой проволокой, однако наиболее эффективным методом является перегонка над LiAlH<sub>4</sub> (или CaH<sub>2</sub>).

### Метанол (т. кип. 64,5°)

В метаноле, помимо воды, обнаруживаются примеси карбонильных и гидроксилсодержащих соединений с числом атомов С от 1 до 4, однако растворитель со степенью чистоты «reagent grade» обычно содержит лишь следы таких примесей. Ацетон удаляют из метанола в виде йодоформа после обработки NaOI. Большую часть воды можно удалить перегонкой, так как метанол не образует азеотропных смесей с водой. Очень сухой метанол получают, выдерживая растворитель над молекулярными ситами 3А или 4А или пропуская через колонку, заполненную этими молекулярными ситами; затем растворитель сушат над гидридом кальция. В качестве высушивающего агента для метанола *не рекомендуется* использовать дриерит! Остатки воды можно также удалить с помощью метилата магния следующим образом: смесь 50 мл метанола, 5 г Mg в виде стружки и 0,5 г сублимированного иода кипятят с обратным холодильником до обесцвечивания раствора и прекращения выделения водорода. Затем добавляют 1 л метанола, кипятят с обратным холодильником около 30 мин и осторожно перегоняют.

### Нитроалканы

Поступающие в продажу соединения с числом атомов углерода от 1 до 3 можно достаточно хорошо очистить высушиванием над хлористым кальцием или P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с последующей осторожной перегонкой. Нитрометан высокой чистоты также получают дробной кристаллизацией (т. пл. —28,6°).

### Нитробензол (т. кип. 211°)

Нитробензол, очищенный дробной кристаллизацией (т. пл. 5,76°) и перегонкой над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, бесцветен. Растворитель, содержащий примеси, быстро окрашивается над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; чистый растворитель остается бесцветным даже после продолжительного контакта с P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### Пиридин (т. кип. 115,3°)

Пиридин высушивают в течение длительного времени над гранулами КОН, затем перегоняют над BaO. Следует иметь в виду, что пиридин очень гигроскопичен (образует гидрат, т. кип. 94,5°), поэтому необходимо следить, чтобы в очищенный растворитель не попадала влага.

### 2-Пропанол [изо-пропанол] (т. кип. 82,4°)

2-Пропанол образует азеотропную смесь с водой (9% воды, т. кип. 80,3°); воду можно удалить кипячением с обратным холодильником или перегонкой над известью. Растворитель склонен к образованию перекисей, которые обычно разрушают кипячением с обратным холодильником над  $\text{SnCl}_2$ . Достаточно сухой и чистый растворитель получают перегонкой над безводным сульфатом кальция; очень сухой спирт получают с использованием  $\text{Mg}$  по методике, описанной для метанола.

### Серная кислота (т. кип. около 305°)

По Джолли, 100%-ную кислоту обычно получают добавлением дымящей серной кислоты к стандартной 96%-ной кислоте до тех пор, пока содержащаяся в ней вода не превратится в серную кислоту. Время окончания этой процедуры определяют следующим образом: через кислоту с помощью небольшого каучукового шприца продувают влажный воздух; образование тумана свидетельствует об избытке  $\text{SO}_3$ ; если кислота еще не 100%-ная, туман не образуется. Этот метод позволяет регулировать состав кислоты с точностью до 0,02% (!). Серная кислота очень гигроскопична, поэтому необходимо следить, чтобы в нее не попадала влага.

### Сероуглерод (т. кип. 46,2°).

Сероуглерод представляет собой легко воспламеняющуюся и токсичную жидкость, поэтому при работе с ним необходимо соблюдать особые меры предосторожности. Перегонять растворитель следует очень осторожно, используя водяную баню, которую рекомендуется нагревать до температуры, ненамного превышающей температуру кипения  $\text{CS}_2$ . Примеси серы из сероуглерода удаляют, встряхивая растворитель сначала с  $\text{Hg}$ , затем с холодным насыщенным раствором  $\text{HgCl}_2$  и далее с холодным насыщенным раствором  $\text{KMnO}_4$ , после чего сушат над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и перегоняют.

### Тетрагидрофуран (т. кип. 66°)

Растворитель обязательно следует проверять на наличие перекисей и соответствующим образом обрабатывать; следы перекисей удаляют кипячением 0,5%-ной суспензии  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  в тетрагидрофуране в течение 30 мин, после чего растворитель перегоняют. Затем тетрагидрофуран сушат над гранулами  $\text{KOH}$ , кипятят с обратным холодильником и перегоняют над литийалюминийгидридом или гидридом кальция. Такой метод позволяет получить очень сухой растворитель.

### Уксусная кислота (т. кип. 118°)

Поступающая в продажу ледяная уксусная кислота (~99,5%) содержит примеси карбонильных соединений, которые удаляют кипячением с обратным холодильником в присутствии от 2 до 5 вес.%  $\text{KMnO}_4$  или избытка  $\text{CrO}_3$ , после чего кислоту перегоняют. Следы воды удаляют при нагревании обработкой двойным и.чи тройным избытком триацетилбората, который готовят нагреванием при 60 °С смеси борной кислоты и уксусного ангидрида (в соотношении 1 :5 по весу); смесь уксусной кислоты с триацетилборатом охлаждают и образовавшиеся кристаллы отфильтровывают. После перегонки получают безводную кислоту. Уксусную кислоту обезвоживают также перегонкой над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### Четыреххлористый углерод (т. кип. 76,5°)

Примеси  $\text{CS}_2$  и  $\text{CCl}_4$  удаляют перемешиванием горячего растворителя с 10 об.% концентрированного спиртового раствора  $\text{KOH}$ . Эту процедуру повторяют несколько раз, после чего растворитель промывают водой, высушивают над  $\text{CaCl}_2$  и перегоняют над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### Хлороформ (т. кип. 61,2°)

Поступающий в продажу хлороформ чаще всего содержит около 1% этанола в качестве стабилизатора, предохраняющего хлороформ от окисления кислородом воздуха в фосген. Для очистки растворителя рекомендуется один из следующих методов:

а) Хлороформ встряхивают с концентрированной  $H_2SO_4$ , промывают водой, сушат над  $CaCl_2$  или  $K_2CO_3$  и перегоняют.

б) Хлороформ пропускают через колонку, заполненную активированной окисью алюминия (степень активности 1) (около 25 г на 500 мл  $CHCl_3$ ).

в) Хлороформ несколько раз встряхивают с водой (около половины объема растворителя), сушат над  $CaCl_2$  и перегоняют над  $P_2O_5$ .

Растворитель, очищенный по любому из этих методов, хранят в темноте в атмосфере  $N_2$ .

### Этанол (т. кип. 78,3°)

Поступающий в продажу «абсолютный» этанол содержит около 0,1—0,5% воды и, как правило, 0,5—10% денатурирующего агента (ацетона, бензола, диэтилового эфира или метанола и т. д.). Более доступный и менее дорогой растворитель обычно представляет собой азеотропную смесь с водой (4,5%) (95%-ный этанол или спирт-ректификат) (т. кип. 78,2°). Именно этот растворитель чаще всего используется в УФ-спектрофотометрии (этанол со степенью чистоты «reagent grade» или USP не содержит примесей бензола и других денатурирующих агентов). Чистый этанол весьма гигроскопичен и легко поглощает влагу; это обстоятельство следует считать при получении сухого растворителя.

Для удаления следов воды из абсолютного этанола рекомендуется следующий метод. Смесь 60 мл абсолютного этанола, 5 г Mg (стружка) и нескольких купель  $CCl_4$  или  $CHCl_3$  (катализатор) кипятят с обратным холодильником до тех пор, пока весь Mg не превратится в этилат. Добавляют еще 900 мл абсолютного этанола, кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч и перегоняют. Если необходимо обеспечить отсутствие в абсолютном растворителе соединений галогенов, вместо  $CCl_4$  или  $CHCl_3$  в качестве катализатора можно использовать легколетучий этил бромид. Образование объемного осадка при добавлении в этанол бензольного раствора этилата алюминия позволяет обнаружить присутствие в растворителе до 0,05% воды. Хранение абсолютного этанола над молекулярным ситом 3А позволяет сохранять растворитель с содержанием воды не более 0,005%.

Большую часть воды из 95%-ного спирта удаляют кипячением с обратным холодильником над свежей известью ( $CaO$ ) и последующей перегонкой. В качестве другого метода рекомендуется азеотропная перегонка: воду отгоняют из тройной азеотропной смеси, например бензол—этанол—вода (т. кип. 64,48°); затем отгоняют бензол из двойной азеотропной смеси бензол—этанол (т. кип. 68,24°).

### Этилацетат (т. кип. 77,1°)

Поступающий в продажу этилацетат чаще всего содержит в качестве примесей воду, этанол и кислоты; их удаляют промывая растворитель 5%-ным водным раствором карбоната натрия, затем насыщенным раствором хлористого кальция, после чего высушивают над безводным карбонатом калия и перегоняют над  $P_2O_5$ .

### Другие растворители

Целлозольвы и карбитолы очищают высушиванием над сульфатом кальция и перегонкой. Ангидриды кислот очищают фракционной перегонкой из расплавов солей соответствующих кислот; ангидриды с высоким молекулярным весом (с 6 атомами углерода и т. д.) разлагаются в процессе перегонки при атмосферном давлении.

## ДВОЙНЫЕ АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ

| Компоненты                            | Т. кип.<br>°С | Состав.<br>% | Компоненты                                 | Т. кип.<br>°С | Состав.<br>% |
|---------------------------------------|---------------|--------------|--|---------------|--------------|
| Анилин<br>Этиленгликоль               | 181           | 76<br>24     | Ацетонитрил<br>Метанол                     | 63            | 81<br>19     |
| Ацетальденгид<br>Этиловый эфир        | 20            | 76<br>24     | Ацетонитрил<br>Четыреххлористый<br>углерод | 65            | 17<br>83     |
| Ацетон<br>Вода                        | 56            | 88<br>12     | Ацетонитрил<br>Этанол                      | 73            | 44<br>56     |
| Ацетон<br>Гексан                      | 60            | 59<br>41     | Ацетонитрил<br>Этилацетат                  | 75            | 23<br>77     |
| Ацетон<br>Гептан                      | 56            | 90<br>10     | Бензиловый спирт<br>Вода                   | 100           | 9<br>91      |
| Ацетон<br>1,1-Дихлорэтан              | 58            | 30<br>70     | Бензол<br>2-Бутанол                        | 79            | 85<br>15     |
| Ацетон<br>Метанол                     | 56            | 88<br>12     | Бензол<br>трет-Бутиловый<br>спирт          | 74            | 63<br>37     |
| Ацетон<br>Метилацетат                 | 55            | 48<br>52     | Бензол<br>Вода                             | 69            | 91<br>9      |
| Ацетон<br>Пентан                      | 33            | 20<br>80     | Бензол<br>Гептан                           | 30            | 99<br>1      |
| Ацетон<br>Сероуглерод                 | 39            | 33<br>67     | Бензол<br>1,2-Дихлорэтан                   | 80            | 85<br>15     |
| Ацетон<br>Хлороформ                   | 65            | 21<br>79     | Бензол<br>Изобутиловый<br>спирт            | 79            | 92<br>8      |
| Ацетон<br>1-хлорпропан                | 40            | 15<br>85     | Бензол<br>Метанол                          | 58            | 61<br>39     |
| Ацетон<br>Циклогексан                 | 53            | 67<br>33     | Бензол<br>Метилэтилкетон                   | 78            | 62<br>38     |
| Ацетон<br>Циклопентан                 | 41            | 36<br>64     | Бензол<br>Нитрометан                       | 79            | 87<br>13     |
| Ацетон<br>Четыреххлористый<br>углерод | 56            | 88<br>12     | Бензол<br>1-Пропанол                       | 77            | 83<br>17     |
| Ацетонитрил<br>Бензол                 | 73            | 34<br>66     | Бензол<br>2-Пропанол                       | 72            | 66<br>34     |
| Ацетонитрил<br>Вода                   | 77            | 84<br>16     | Бензол<br>Циклогексан                      | 78            | 55<br>45     |
| Ацетонитрил<br>1,2-Дихлорэтан         | 79            | 49<br>51     |  |               |              |

| Компоненты                        | Т. кип.<br>°С | Состав.<br>% | Компоненты   | Т. кип.<br>°С | Состав.<br>% |
|-----------------------------------|---------------|--------------|--|---------------|--------------|
| Бензол<br>Этанол                  | 68            | 68<br>32     | трет-Бутиловый<br>спирт<br>Сероуглерод                 | 45            | 7<br>93      |
| 1-Бутанол<br>Вода                 | 93            | 57<br>43     | трет-Бутиловый<br>спирт<br>Циклогексан.                | 72            | 37<br>63     |
| 1-Бутанол<br>Гексан               | 68            | 3<br>97      | трет-Бутиловый<br>спирт<br>Четыреххлористый<br>углерод | 71            | 83<br>17     |
| 1- Бутанол<br>Гептан              | 94            | 18<br>82     | Гексан<br>Вода   | 62            | 94<br>6      |
| 1-Бутанол<br>1,2-Дибромэтан       | 115           | 44<br>56     | Гексан<br>Метанол                                      | 50            | 74<br>26     |
| 1-Бутаиол<br>Нитрометан           | 98            | 29<br>71     | Гексан<br>Метилацетат                                  | 52            | 39<br>61     |
| 1-Бутанол<br>Пиридин              | 119           | 70<br>30     | Гексан<br>Тринитрометан                                | 62            | 79<br>21     |
| 1-Бутапол<br>Тетрахлорэтилен      | 110           | 32<br>68     | Гексан<br>1-Пропанол                                   | 66            | 96<br>4      |
| 1-Бутанол<br>Толуол               | 106           | 28<br>72     | Гексан<br>2-Пропанол                                   | 63            | 77<br>23     |
| 1-Бутапол<br>Трихлорэтилен        | 87            | 3<br>97      | Гексан<br>Титрагидрофуран                              | 63            | 46<br>54     |
| 1-Бутапол<br>Циклогексан          | 80            | 10<br>90     | Гептан<br>Вода   | 79            | 87<br>13     |
| 2-Бутапол<br>Вода                 | 87            | 73<br>27     | Гептан<br>Метанол                                      | 59            | 46<br>54     |
| 2-Бутапол<br>Тетрахлорэтилен      | 97            | 57<br>43     | Гептан<br>Метилацетат                                  | 57            | 4<br>96      |
| 2-Бутанол<br>Толуол               | 95            | 55<br>45     | Гептан<br>Пиридин                                      | 96            | 75<br>25     |
| 2-Бутанол<br>Циклогексан          | 76            | 18<br>82     | Дибромметан<br>Этанол                                  | 70            | 62<br>38     |
| трет-Бутиловый<br>спирт<br>Вода   | 80            | 88<br>12     | 1,4-Диоксан<br>Вода                                    | 88            | 82<br>18     |
| трет-Бутиловый<br>спирт<br>Гексан | 64            | 22<br>78     | 1,4-Диоксан<br>Нитрометан                              | 100           | 43<br>57     |



| Компоненты                                     | Т. кип.<br>°С | Состав.<br>% | Компоненты                      | Т. кип.<br>°С | Состав.<br>% |
|--|---------------|--------------|---------------------------------|---------------|--------------|
| 1,4-Диоксан<br>1-Пропанол                      | 95            | 45<br>55     | Метанол<br>Октан                | 63            | 68<br>32     |
| Дихлорметан<br>Вода                            | 39            | 98<br>2      | Метанол<br>Пентан               | 31            | 7<br>93      |
| Дихлорметан<br>Метанол                         | 38            | 93<br>7      | Метанол<br>Тетрахлорэтилен      | 64            | 64<br>36     |
| Дихлорметан<br>2-Пропанол                      | 41            | 70<br>30     | Метанол<br>Толуол               | 64            | 71<br>29     |
| 1,1-Дихлорэтан<br>Этанол                       | 55            | 86<br>14     | Метанол<br>Трихлорэтилен        | 69            | 38<br>62     |
| 1,2-Дихлорэтан<br>Метанол                      | 60            | 65<br>35     | Метилацетат<br>Вода             | 56            | 95<br>5      |
| 1,2-Дихлорэтан<br>2-Пропанол                   | 73            | 61<br>39     | Метилацетат<br>Пентан           | 34            | 12<br>88     |
| 1,2-Дихлорэтан<br>Трихлорэтилен                | 82            | 61<br>39     | Метилэтилкетон<br>Вода          | 73            | 89<br>11     |
| 1,2-Дихлорэтан<br>Этанол                       | 61            | 73<br>27     | Метилэтилкетон<br>Гексан        | 64            | 30<br>70     |
| Изобутиловый спирт<br>Вода                     | 90            | 67<br>33     | Метилэтилкетон<br>2-Пропанол    | 78            | 68<br>32     |
| Изобутиловый спирт<br>1,2-Дихлорэтан           | 83            | 6<br>94      | Муравьиная<br>кислота<br>Вода   | 100           | 74<br>26     |
| Изобутиловый спирт<br>Толуол                   | 101           | 45<br>55     | Муравьиная<br>кислота<br>Толуол | 86            | 50<br>50     |
| Изобутиловый спирт<br>Трихлорэтилен            | 86            | 9<br>91      | Нитрометан<br>Вода              | 84            | 76<br>24     |
| Изобутиловый спирт<br>Циклогексан              | 78            | 14<br>86     | Нитрометан<br>1-Пропанол        | 90            | 48<br>52     |
| Изобутиловый спирт<br>Четыреххлористый углерод | 76            | 5<br>95      | Нитрометан<br>2-Пропанол        | 79            | 28<br>72     |
| Иодметан<br>Метанол                            | 38            | 96<br>4      | Нитрометан<br>Толуол            | 97            | 55<br>45     |
| Иодметан<br>2-Пропанол                         | 42            | 98<br>2      | Нитрометан<br>Трихлорэтилен     | 81            | 20<br>80     |
| Метанол<br>Метилацетат                         | 54            | 18<br>82     | Нонан<br>Вода                   | 95            | 60<br>40     |

| Компоненты         | Т. кип.<br>°С | Состав.<br>% | Компоненты        | Т. кип.<br>°С | Состав.<br>% |
|--------------------|---------------|--------------|-------------------|---------------|--------------|
| Октан              | 90            | 74           | Сероуглерод       | 44            | 90           |
| Вода               |               | 26           | Нитрометан        |               | 10           |
| Пентан             | 35            | 99           | Сероуглерод       | 36            | 11           |
| Вода               |               | 1            | Пентан            |               | 89           |
| Пентан             | 36            | 6            | Сероуглерод       | 46            | 95           |
| 2-Пропанол         |               | 94           | 1-Пропанол        |               | 5            |
| Пиридин            | 94            | 58           | Сероуглерод       | 41            | 92           |
| Вода               |               | 42           | 2-Пропанол        |               | 8            |
| Пиридин            | 113           | 49           | Сероуглерод       | 42            | 91           |
| Тетрахлорэтилен    |               | 51           | Этанол            |               | 9            |
| Пиридин            | 110           | 22           | Сероуглерод       | 46            | 97           |
| Толуол             |               | 78           | Этилацетат        |               | 3            |
| 1-Пропанол         | 88            | 72           | Сероуглерод       | 34            | 1            |
| Вода               |               | 28           | Этиловый эфир     |               | 99           |
| 1-Пропанол         | 94            | 48           | Сероуглерод       | 39            | 63           |
| Тетрахлорэтилен    |               | 52           | Этилформиат       |               | 37           |
| 1-Пропанол         | 93            | 49           | Тетрахлорэтилен   | 88            | 84           |
| Толуол             |               | 51           | Вода              |               | 16           |
| 1-Пропанол         | 82            | 17           | Толуол            | 86            | 80           |
| Трихлорэтилен      |               | 83           | Вода              |               | 20           |
| 2-Пропанол         | 80            | 88           | 1,1,2-Трихлорэтан | 86            | 84           |
| Вода               |               | 12           | Вода              |               | 16           |
| 2-Пропанол         | 76            | 30           | Трихлорэтилен     | 73            | 95           |
| Трихлорэтилен      |               | 70           | Вода              |               | 5            |
| Сероуглерод        | 44            | 98           | Уксусная кислота  | 80            | 2            |
| Вода               |               | 2            | Бензол            |               | 98           |
| Сероуглерод        | 36            | 35           | Уксусная кислота  | 118           | 95           |
| Дихлорметан        |               | 65           | Бромбензол        |               | 5            |
| Сероуглерод        | 46            | 94           | Уксусная кислота  | 120           | 43           |
| 1,1-Дихлорэтан     |               | 6            | 1-Бутанол         |               | 57           |
| Сероуглерод        | 38            | 86           | Уксусная кислота  | 92            | 33           |
| Метанол            |               | 14           | Гептан            |               | 67           |
| Сероуглерод        | 40            | 70           | Уксусная кислота  | 95            | 16           |
| Метилацетат        |               | 30           | Дибромметан       |               | 84           |
| Сероуглерод        | 46            | 84           | Уксусная кислота  | 114           | 56           |
| Метилэтилкетон     |               | 16           | 1,2-Дибромэтан    |               | 45           |
| Сероуглерод        | 43            | 83           | Уксусная кислота  | 119           | 80           |
| Муравьиная кислота |               | 17           | 1,4-Диоксан       |               | 20           |

| Компоненты                                   | Т. кип.<br>°С | Состав.<br>% | Компоненты  | Т. кип.<br>°С | Состав.<br>% |
|--|---------------|--------------|---|---------------|--------------|
| Уксусная кислота<br>Пиридин                  | 138           | 51<br>49     | Циклогексан<br>Метанол                            | 45            | 63<br>37     |
| Уксусная кислота<br>Тетрахлорэтилен          | 107           | 39<br>61     | Циклогексан<br>Метилацетат                        | 55            | 17<br>83     |
| Уксусная кислота<br>Толуол                   | 101           | 28<br>72     | Циклогексан<br>Нитрометан                         | 70            | 73<br>27     |
| Уксусная кислота<br>Трихлорэтилен            | 86            | 4<br>96      | Циклогексан<br>1-Пропанол                         | 75            | 81<br>19     |
| Уксусная кислота<br>Циклогексан              | 80            | 2<br>98      | Циклогексан<br>2-Пропанол                         | 69            | 68<br>32     |
| Уксусная кислота<br>Четыреххлористый углерод | 76            | 2<br>98      | Циклогексан<br>Этанол                             | 65            | 69<br>31     |
| Хлороформ<br>Вода                            | 56            | 97<br>3      | Циклогексан<br>Этилацетат                         | 72            | 44<br>56     |
| Хлороформ<br>Гексан                          | 60            | 72<br>28     | Четыреххлористый<br>углерод<br>Вода               | 66            | 96<br>4      |
| Хлороформ<br>Метанол                         | 53            | 87<br>13     | Четыреххлористый<br>углерод<br>1,2-Диоксан        | 75            | 83<br>17     |
| Хлороформ<br>Метилацетат                     | 65            | 77<br>23     | Четыреххлористый<br>углерод<br>Метанол            | 56            | 79<br>21     |
| Хлороформ<br>Метилэтилкетон                  | 80            | 17<br>83     | Четыреххлористый<br>углерод<br>Метилэтилкетон     | 74            | 71<br>29     |
| Хлороформ<br>Этанол                          | 59            | 93<br>7      | Четыреххлористый<br>углерод<br>Муравьиная кислота | 67            | 82<br>18     |
| Циклогексан<br>Вода                          | 70            | 92<br>8      | Четыреххлористый<br>углерод<br>Нитрометан         | 71            | 83<br>17     |
| Циклогексан<br>1,4-Диоксан                   | 80            | 75<br>25     | Четыреххлористый<br>углерод<br>1-Пропанол         | 73            | 89<br>11     |
| Циклогексан<br>1,2-Дихлорэтан                | 75            | 50<br>50     | Четыреххлористый<br>углерод<br>2-Пропанол         | 69            | 82<br>18     |

| Компоненты               | Т. кип.<br>°С | Состав.<br>% | Компоненты    | Т. кип.<br>°С | Состав.<br>% |
|--------------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|
| Четыреххлористый углерод | 65            | 84           | Этанол        | 77            | 68           |
| Этанол                   |               | 16           | Толуол        |               | 32           |
| Четыреххлористый углерод | 75            | 57           | Этанол        | 71            | 27           |
| Этилацетат               |               | 43           | Трихлорэтилен |               | 73           |
| Этанол                   | 78            | 96           | Этанол        | 72            | 26           |
| Вода                     |               | 4            | Этилацетат    |               | 74           |
| Этанол                   | 58            | 21           | Этилацетат    | 71            | 92           |
| Гексан                   |               | 79           | Вода          |               | 8            |
| Этанол                   | 72            | 48           | Этилацетат    | 62            | 51           |
| Гептан                   |               | 52           | Метанол       |               | 49           |
| Этанол                   | 41            | 3            | Этилацетат    | 76            | 75           |
| Иодметан                 |               | 97           | 2-Пропанол    |               | 25           |
| Этанол                   | 75            | 34           | Этилформиат   | 51            | 84           |
| Метилэтилкетон           |               | 66           | Метанол       |               | 16           |
| Этанол                   | 76            | 71           | Этиловый эфир | 34            | 99           |
| Нитрометан               |               | 29           | Вода          |               | 1            |
| Этанол                   | 61            | 25           | Этиловый эфир | 33            | 68           |
| Пентан                   |               | 75           | Пентан        |               | 32           |

## РАБОЧЕЕ МЕСТО ХИМИКА

(фоторепортаж)

Подобные фотографии публикуются не так уж и редко. Одна только беда: как правило, это образцово-показательные снимки, которые имеют мало общего с реальными буднями химиков. Мы планируем сделать серию фоторепортажей с разнообразных мест, где работают химики. Главная их цель – изобразить работу химика такой, какой она есть в действительности.

Лаборатория химического анализа.



Лаборатория исследования катализа.





Фото В.Н. Витер и А.В. Зубко.

Надеемся, что найдутся желающие прислать нам **свои снимки**. Обещаем, что мы не оставим их без внимания. Напоминаем адрес для переписки: [chemistryandchemists@gmail.com](mailto:chemistryandchemists@gmail.com)

Не забудьте также указать, от чьего имени был прислан снимок (фамилию или ник). Авторство всех присланных нам фотографий будет указано в обязательном порядке (за исключением случаев, когда автор пожелал остаться incognito).

ЮНЫМ ХИМИКАМ

Олимпиадные задачи.

(Краевая олимпиада 2001 - 2002 года, 10 класс, теоретический тур, Краснодарский край)

Задание 1 (15 баллов) Твёрдое при комнатной температуре вещество А содержит 50% (мол.) водорода. Оно не реагирует с водным раствором перманганата калия, а при действии бихромата калия в 30% растворе серной кислоты превращается только в кислоту Б, содержащую 58,5% углерода и 3,7 % водорода. Выделения газа при этом не наблюдается. При нагревании кислота Б плавится, после чего теряет воду и образует вещество В. Если А обработать нитрующей смесью при слабом нагревании, то среди многочисленных продуктов нитрования преобладают 3 соединения (Г, Д и Е) в соотношении по массе 1:1:1, с трудом поддающиеся разделению. Все эти соединения содержат 49,5% углерода, 3,1% водорода и 14,4% азота. При окислении любого из этих трёх соединений кислым раствором бихромата калия образуется только одно вещество - кислота Ж. Укажите вещества А - Ж и напишите соответствующие превращения.

Задание 2 (12 баллов) При полной нейтрализации 200 мл соляной кислоты с массовой долей 0,0352 ( $\rho = 1036 \text{ кг/м}^3$ ) раствором КОН выделилось 11,18 кДж теплоты (условия стандартные). В реакции нейтрализации 500 мл 0,1 М уксусной кислоты при тех же условиях выделилось 2,38 кДж.

- 1) Определите молярную теплоту диссоциации воды. Ответ обоснуйте.
- 2) Предложите способ (теоретический или экспериментальный) определения молярной теплоты диссоциации воды.
- 3) Как меняется величина ионного произведения воды с ростом температуры. Ответ обоснуйте.

Задание 3 (10 баллов)

Элемент X образует множество кислородсодержащих кислот. Содержание (в процентах по массе) калия, элемента X и кислорода в калиевых солях некоторых из них приведено в таблице:

- 1) определите X
- 2) запишите молекулярные и графические формулы кислот, дайте их названия и названия солей, указанных в условии.

## К задаче 3

| соль | К    | Х    | О    |
|------|------|------|------|
| I    | 44.8 | 17.8 | 36.8 |
| II   | 49.4 | 19.6 | 30.4 |
| III  | 30.7 | 24.4 | 44.1 |
| IV   | 37.5 | 29.8 | 30.8 |

## Задание 4 (8 баллов)

При взаимодействии 1,0000 г сложного эфира некоторой органической кислоты с избытком раствора гидроксида натрия было получено 1,1356 г натриевой соли этой кислоты.

1) Установите формулу сложного эфира.

2) Составьте кинетическое уравнение и рассчитайте, во сколько раз увеличится скорость гидролиза эфира, если концентрацию эфира увеличить в 3 раза, а концентрацию щёлочи в 4 раза. Медленной и равновесной считать 1-ю стадию присоединения OH к эфиру.

## Задание 5 (5 баллов)

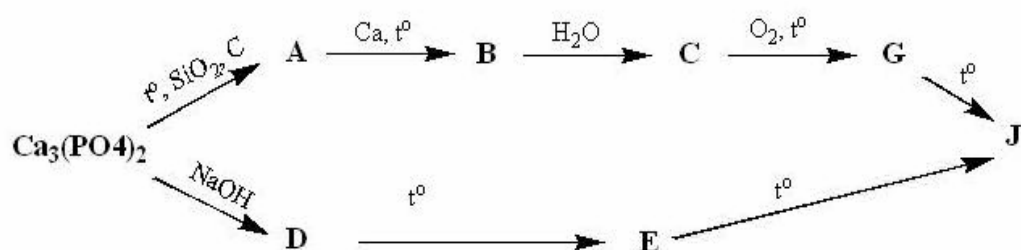
Неизвестный металл массой 4,8 г обработали избытком очень разбавленного раствора азотной кислоты. К полученному раствору прибавили избыток раствора щёлочи и нагрели, при этом выделилось 1,12 л газа (н.у.). Определите металл, напишите уравнения реакций

## Задание 6 (4 балла)

Осуществите следующие превращения:



## К задаче 6



Обсудить решения задач можно на форуме

[forum.xumuk.ru/](http://forum.xumuk.ru/), раздел Помощь, тема Олимпиадные задания

(<http://forum.xumuk.ru/index.php?showtopic=3831>)

ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОГО ОБРАЗОВАНИЯ

ПЯТОЕ ПРАВИЛО АРИФМЕТИКИ

В. ДОЦЕНКО

Уровень математической подготовки даже в развитых странах вызывает тревогу. Академик Владимир Игоревич Арнольд, например, считает, что школьное образование Франции, Англии и Америки просто гибнет в результате непродуманных реформ, проведенных там во второй половине XX века (см. "Наука и жизнь" № 12, 2000 г. ). Умение пользоваться калькулятором привело к неумению мыслить аналитически и логически, понимать суть физических и математических задач (см. "Наука и жизнь" № 3, 2002 г. ). О своем опыте преподавания в Парижском университете и размышлениях, связанных с ним, рассказывает доктор физико-математических наук Виктор Степанович Доценко.

Историки до сих пор спорят: как же могло получиться, что такие мудрые и образованные древние египтяне столь быстро разучились строить свои замечательные пирамиды? Все произошло на протяжении буквально нескольких поколений (на рубеже IV и V династий, около XXVI века до Р.Х.). И в самом деле, это была поразительная историческая катастрофа: веками учились, учились, по крохам совершенствовались мастерство, передавали все это из поколения в поколение, накапливали знания и опыт, потом выстроили свои три Великие пирамиды (Хеопса, Хефрена и Микерина) и вдруг разом все забыли, потеряли навык, умение и мастерство, перестали понимать элементарные вещи. Что особенно удивляет - это произошло как бы само по себе, безо всяких войн и нашествий варваров. Все, что было построено после, выглядело лишь как жалкое подобие Великих пирамид и сейчас представляет собой не более чем груды развалин.

Я теперь знаю, как такое может происходить: дело в том, что уже пятый год преподаю физику и математику в Парижском университете (Университет имени Пьера и Марии Кюри, известный также под именем "Paris VI", или "Jussieu"). Надо сказать, что Париж не последнее место на планете по уровню образования, а мой университет далеко не худший в Париже. Россия всегда несколько отстает от Запада, и, судя по тому, как энергично, а главное, во что нас реформирует родное Министерство образования, сейчас в Париже я могу наблюдать наше недалекое будущее. Сразу оговорюсь: я вовсе не претендую на роль "пророка из будущего" и поэтому буду стараться избегать обобщений. Мне все равно не по силам сравнивать средний уровень французского образования (о котором имею весьма смутное представление) со средним уровнем нынешнего российского образования (о котором тем более ничего не знаю). И если честно, вообще не понимаю, что такое "средний уровень образования". Я буду рассказывать только о своем личном опыте - так сказать, "что вижу, то и пою".

Сначала небольшая справка. Во Франции уже давно введен и действует "Единый государственный экзамен" (ЕГЭ), только называется он у них БАК (от слова "бакалавр"), но это сути не меняет. Мотивация введения французского БАКа была примерно та же, что и нашего ЕГЭ: чтобы поставить всех учеников в равные условия, чтобы свести на нет коррупцию на почве образования, чтобы унифицировать требования к выпускникам, ну и так далее. Короче, чтобы все было и по-честному, и по

справедливости. Есть и отличие: у БАКа имеется несколько специализаций. Он может быть научным, когда приоритет (повышенный коэффициент) имеют экзамены по математике и физике; гуманитарным, когда приоритет отдается языкам, философии; экономическим и т. д. Человек, сдавший БАК, имеет право безо всяких вступительных экзаменов записаться в любой университет своего профиля (правда, только по месту жительства - прописка у французов очень даже имеется) и учиться в нем совершенно бесплатно (если не считать "комиссионного сбора" размером в три сотни евро в начале каждого учебного года). А если студент документально докажет, что доходы его семьи ниже определенного уровня, то может получать стипендию (совершенно независимо от своей успеваемости). Ученик, сдавший БАК с отметкой выше определенного уровня (больше чем 15 из 20), имеет право записаться на подготовительное отделение в одну из так называемых Гранд Эколь (самая известная из которых Эколь Нормаль Суперьер) - это что-то вроде элитных университетов, для поступления в которые после подготовительных курсов нужно выдержать еще и вступительные экзамены. Далее, в процессе учебы как в Гранд Эколь, так и в университете, в зимнюю и в весеннюю сессии происходит отсев. Если у студента сумма баллов всех экзаменов оказывается ниже определенного уровня, его выгоняют (или, в определенных ситуациях, оставляют на второй год). Отсев идет серьезный: в моем университете в первую зимнюю сессию выгоняют около 40 процентов студентов, в следующую - еще процентов 30 и т.д. В результате к концу второго года обучения остается едва ли четверть из тех, кто начинал учиться (фактически это растянутые на два года вступительные экзамены). Далее отсев тоже продолжается, хотя не столь интенсивно, и, наконец, венчают всю эту учебу два или три года так называемого ДЕА, которое с некоторыми поправками соответствует нашей аспирантуре и которое, как и у нас, завершается (точнее, должно завершаться) диссертацией и ученой степенью. Естественно, что до этого уровня добираются только "самые-самые"... Ну и чтобы завершить это довольно скучное вступление, немного о себе: доктор физико-математических наук, профессор, занимаюсь теоретической физикой; в университете "Paris VI" преподаю математику и общую физику первокурсникам, а еще, в качестве "контрастного душа", читаю некий теоретический курс (уж не стану разъяснять о чем) и веду семинары для аспирантов последнего года Эколь Нормаль Суперьер (т. е. именно для тех, которые не только "самые-самые", но еще и "супер" и "экстра").

Ну вот, как видите, система образования задумана как будто совсем неплохо, все устроено вполне разумно, и даже деньги на все это есть (французы, правда, все время тоже говорят, что денег на образование катастрофически не хватает, но это просто оттого, что они не знают, что значит не хватает на самом деле). И тем не менее могу сообщить тем, кто еще не знает, что "хотели, как лучше, а получилось, как всегда" бывает не только в России. Французское образование (и я подозреваю, что далеко не только французское) - яркий тому пример.

В силу специфики своей деятельности в своем дальнейшем повествовании я буду иногда вынужден апеллировать к экспертам в области высшей математики. Я имею в виду тех, кто знает все четыре правила арифметики, а также умеет складывать дроби и в общих чертах знаком с таблицей умножения. Части текста, для понимания которых требуются столь специфические знания, я выделю курсивом.

Так вот, в этом учебном году я обнаружил, что среди пятидесяти моих учеников-первокурсников (у меня две группы) восемь человек считают, что три шестых ( $\frac{3}{6}$ ) равно одной трети ( $\frac{1}{3}$ ). Подчеркну: это молодые люди, которые только что сдали "научный БАК", то есть тот, в котором приоритет отдается математике и физике. Все эксперты, которым я это рассказывал и которые не имеют опыта преподавания в парижских университетах, сразу же становятся в тупик. Пытаюсь понять, как такое

может быть, они совершают стандартную ошибку, свойственную всем экспертам: пытаются найти в этом логику, ищут (ошибочное) математическое рассуждение, которое может привести к подобному результату. На самом деле все намного проще: им это сообщили в школе, а они, как прилежные ученики (а в университет попадают только прилежные ученики!), запомнили. Вот и все. Я их переучил: на очередном занятии (темой которого вообще-то было производная функции) сделал небольшое отступление и сообщил, что  $3/6$  равно  $1/2$ , а вовсе не  $1/3$ , как считают некоторые из присутствующих. Реакция была такая: "Да? Хорошо..." Если бы я им сообщил, что это равно  $1/10$ , реакция была бы точно такой же.

В предыдущие два учебных года процентов десять-пятнадцать моих студентов систематически обнаруживали другое, не менее "нестандартное" математическое знание: они полагали, что любое число в степени  $-1$  равно нулю. Причем это была не случайная фантазия, а хорошо усвоенное знание, потому что проявлялось неоднократно (даже после моих возражений) и срабатывало в обе стороны: если обнаруживалось что-либо в степени  $-1$ , то оно тут же занулялось, и наоборот, если что-либо требовалось занулить, подгонялась степень  $-1$ . Резюме то же самое: их так научили.

Вот чему несчастных французских детей никак не могут по-настоящему научить, так это обращаться с дробями. Вообще, дроби (их сложение, умножение, а особенно деление) - постоянная головная боль моих студентов. Из своего пятилетнего опыта преподавания могу сообщить, что сколько-нибудь уверенно обращаться с дробями могли не больше десятой части моих первокурсников. Надо сказать, что арифметическая операция деления - это, пожалуй, самая трудная тема современного французского среднего образования. Подумайте сами, как объяснить ребенку, что такое деление: небось станете распределять поровну шесть яблочек среди троих мальчиков? Как бы не так. Чтобы рассказать, как учат делению во французской школе, я опять вынужден обращаться к экспертам. Пусть не все, но кое-кто из вас еще помнит правило деления в столбик. Так вот, во французской школе операция деления вводится в виде формального алгоритма деления в столбик, который позволяет из двух чисел (делимого и делителя) путем строго определенных математических манипуляций получить третье число (результат деления). Разумеется, усвоить этот ужас можно, только проделав массу упражнений, и состоят эти упражнения вот в чем: несчастным ученикам предъявляются шарады в виде уже выполненного деления в столбик, в котором некоторые цифры опущены, и эти отсутствующие цифры требуется найти. Естественно, после всего этого, что бы тебе ни сказали про  $3/6$ , согласишься на что угодно.

Разумеется, кроме описанных выше, так сказать, "систематических нестандартных знаний" (которым научили в школе) имеется много просто личных, случайных фантазий. Некоторые из них очень смешные. Например, один юноша как-то предложил переносить число из знаменателя в числитель с переменной знака. Другая студентка, когда косинус угла между двумя векторами у нее получился равным 8, заключила, что сам угол равен  $360$  градусов умножить на восемь, ну и так далее. У меня есть целая коллекция подобных казусов, но не о них сейчас речь. В конце концов, то, что молодые люди еще способны фантазировать, - это не так уж плохо. Думать в школе их уже отучили (а тех, кого еще не отучили, в университете отучат - это уж точно), так пусть пока хоть так проявляют живость ума (пока они, живость и ум, еще есть).

Довольно долго я никак не мог понять, как с подобным уровнем знаний все эти молодые люди сумели сдать БАК, задачи в котором, как правило, составлены на вполне приличном уровне и решить которые (как мне казалось) можно, лишь обладая вполне приличными знаниями. Теперь я знаю ответ

на этот вопрос. Дело в том, что практически все задачи, предлагаемые на БАКе, можно решить с помощью хорошего калькулятора - они сейчас очень умные, эти современные калькуляторы: и любое алгебраическое преобразование сделают, и производную функции найдут, и график ее нарисуют. При этом пользоваться калькулятором при сдаче БАКа официально разрешено. А уж что-то, а быстро и в правильном порядке нажимать на кнопки современные молодые люди учатся очень лихо. Одна беда - нет-нет да и ошибешься, в спешке не ту кнопку нажмешь, и тогда получается конфуз. Впрочем, "конфуз" - это с моей, старомодной, точки зрения, а по их, современному, мнению - просто ошибка, ну что поделаешь, бывает. К примеру, один мой студент что-то там не так нажал, и у него получился радиус планеты Земля равным 10 миллиметрам. А, к несчастью, в школе его не научили (или он просто не запомнил), какого размера наша планета, поэтому полученные им 10 миллиметров его совершенно не смущали. И лишь когда я сказал, что его ответ неправильный, он стал искать ошибку. Точнее, он просто начал снова нажимать на кнопки, но только теперь делал это более тщательно и в результате со второй попытки получил правильный ответ. Это был старательный студент, но ему было абсолютно "до лампочки", какой там радиус у Земли: 10 миллиметров или 6400 километров, - сколько скажут, столько и будет. Только не подумайте, что проблему можно решить, запретив калькуляторы: в этом случае БАК просто никто не сдаст, дети после школы вынуждены будут вместо учебы в университетах искать работу, и одновременно без работы останется целая армия университетских профессоров - в общем, получится страшный социальный взрыв. Так что калькуляторы трогать не стоит, тем более, что в большинстве случаев ученики правильно нажимают на кнопки.

Теперь о том, как, собственно, учат математике и физике в университете. Что касается математики, то под этой вывеской в осеннем семестре изучаются три темы: тригонометрия (синусы, косинусы и т. д.), производные функций и несколько интегралов от стандартных функций - в общем, все то, что и так нужно было знать, чтобы сдать БАК. Но в университете, как это часто бывает, учат все сначала, чтобы научить наконец "по-настоящему".

Что касается тригонометрии, то ее изучение сводится к заучиванию таблицы значений синуса, косинуса и тангенса для стандартных углов 0, 30, 45, 60 и 90 градусов, а также нескольких стандартных соотношений между этими функциями. Старательные студенты, которых в действительности не так уж мало, все это знают и так. Однако вот ведь какая заковыка, я каждый год упорно задаю своим ученикам один и тот же вопрос: кто может объяснить, почему синус 30 градусов равен  $1/2$ ? Я преподаю уже пять лет, и каждый год у меня около пятидесяти учеников; так вот, из двухсот пятидесяти моих учеников за все время на этот вопрос мне не ответил ни один человек. Более того, по их мнению, сам вопрос лишен смысла: то, чему равны все эти синусы и косинусы (так же, впрочем, как и все остальные знания, которыми их пичкали в школе, а теперь продолжают пичкать в университете), - это просто некая данность, которую нужно запомнить. И вот каждый год я как последний зануда пытаюсь их в этом разубедить, пытаюсь рассказывать, что откуда берется, какое отношение все это имеет к миру, в котором мы живем, тужусь изо всех сил рассказывать так, чтобы было интересно, а они смотрят на меня, как на придурка, и терпеливо ждут, когда же я наконец угомонюсь и сообщу им, что, собственно, нужно заучить на память. Своим большим успехом я считаю, если к концу семестра один или два человека из группы раз-другой зададут мне вопрос "почему?". Но достичь этого мне удается не каждый год...

Теперь производная функции. Милые эксперты, не пугайтесь: никакой теоремы Коши, никакого "пусть задано  $\epsilon$  больше нуля..." тут не будет. Когда я только начинал работать в университете, некоторое время ходил на занятия моих коллег - других преподавателей, чтобы понять что к чему. И

таким образом я обнаружил, что на самом деле все намного-намного проще, чем нас когда-то учили. Спешу поделиться своим открытием: производная функции - это штрих, который ставится справа вверху от обозначения функции. Ей-богу, я не шучу - прямо так вот и учат. Нет, разумеется, это далеко не все: требуется заучить свод правил, что произойдет, если штрих поставить у произведения функций и т.п.; выучить табличку, в которой изображено, что этот самый штрих производит со стандартными элементарными функциями, а также запомнить, что если результат этих магических операций оказался положительным, значит, функция растет, а если отрицательным - убывает. Только и делов. С интегрированием точно такая же история: интеграл - это такая вот вертикальная карлючка, которая ставится перед функцией, затем даются правила обращения с этой самой карлючкой и отдельное сообщение: результат интегрирования - это площадь под кривой (и на кой им нужна эта площадь?..).

С преподаванием физики дела обстоят похоже, только рассказывать про это скучно - здесь не так много смешного. Потому очень кратко (просто для полноты картины): курс физики в первом семестре в Университете имени Пьера и Марии Кюри начинается почему-то с линейной оптики (при этом параллельно на лабораторных занятиях студенты зачем-то изучают осциллограф), затем - два занятия подряд они зубрят наизусть огромную таблицу с размерностями физических величин (то есть как выражается в килограммах, секундах и метрах, скажем, гравитационная постоянная и т. п.; замечу попутно - при этом они понятия не имеют, что такое гравитационная постоянная), затем - механика (столкновения шариков, равновесие сил и т. п.), и наконец венчает осенний семестр почему-то гидродинамика. Почему именно такая выборка - понятия не имею, возможно, это то немногое, что знает главный координатор (и лектор) нашей секции. Почему именно в таком порядке? Да, собственно, какая разница, в каком порядке все это зубрить...

Бедные Мария и Пьер Кюри... Они на том свете небось места себе не находят от стыда.

Попробую предложить отдаленную аналогию всей этой ахинеи для гуманитариев. Представьте себе, что программа университетского курса под названием "Русская литература" состоит из следующих разделов: 1. Творчество А. П. Чехова; 2. Лингвистический анализ произведений русских и советских писателей XIX и XX веков; 3. "Слово о полку Игореве"; 4. Творчество А. Платонова. И на этом все...

Что же касается аспирантов Эколь Нормаль Суперьер (то есть тех, которые "супер-самые-самые"), то здесь ситуация совершенно иная. Эти ребята прошли такой суровый отбор, что ни вольных фантазеров, ни тем более разгильдяев здесь уже не встретишь. Более того, и с дробями у них все в порядке, и алгебру они знают прекрасно, и еще много-много всего, что им полагается знать к этому возрасту. Они очень целеустремленные, работоспособные и исполнительные, и с диссертациями у них, я уверен, будет все в полном порядке. Одна беда - думать они не умеют совершенно. Исполнить указанные, четко сформулированные преподавателем манипуляции - пожалуйста, что-нибудь выучить, запомнить - сколько угодно. А вот думать - никак. Эта функция организма у них, увы, атрофирована полностью. Ну а кроме того, теоретическую физику они, конечно, не знают совершенно. То есть они, конечно, знают массу всевозможных вещей, но это какая-то пестрая, совершенно хаотичная мозаика из массы всевозможных маленьких "знаний", которые они с успехом могут использовать, только если вопросы им приготовлены в соответствии с заранее оговоренными правилами, совместимыми с этой мозаикой. Например, если такому аспиранту задается некий вопрос, то ответом на него должно быть либо "знание А", либо "знание В", либо "знание С", потому что если это ни А, ни В, ни С, он станет в ступор, который называется "так не бывает". Хотя, конечно, и у аспирантов Эколь Нормаль Суперьер

бывают довольно смешные дыры в знаниях - но тут несчастные детишки совершенно не виноваты - это преподаватели у них были такие. Например, из года в год я обнаруживаю, что никто из моих слушателей (аспирантов последнего года Эколь Нормаль Суперьер!) не способен взять Гауссов интеграл и вообще не имеет представления о том, что это такое. Ну это как если бы человек писал диссертацию, скажем, о месте природы в поэзии позднего Пушкина и при этом не имел представления о том, что такое синонимы. Но, вообще, конечно, из этих аспирантов получатся прекрасные исполнители, как те "роботы-исполнители" из давнего фильма "Москва - Кассиопея"... И поэтому мне больше нравится преподавать первокурсникам университета: там все-таки еще есть хоть небольшая надежда кого-то чему-то научить...

Мне их так жалко, этих детишек! Вы только представьте: из года в год с раннего детства зубрить, зубрить и зубрить весь этот бред... Но ведь понятно, что вызубрить все невозможно. Даже у самых прилежных учеников хоть в чем-то, но будут пробелы. На практике это иногда выглядит дико (по крайней мере для меня). Представьте себе: прилежный студент, умеет находить производные, умеет интегрировать (то есть он вызубрил все правила, про "штрих" и "вертикальную карлючку"), но вот дроби складывать не умеет. Или, допустим, складывать умеет, а вычитать - никак - ну не выучил вовремя! При этом он может знать всю таблицу умножения, но вот чему равно 6 умножить на 7 - нет (может, он просто проболел в тот день, когда учитель в школе это сообщал). Теперь вы, надеюсь, поняли, что на самом деле  $3/6$  может равняться не только  $1/3$ , а вообще чему угодно. Если хотите, это можно назвать "пятым правилом арифметики": сколько скажем, столько и будет!

Мне неизвестно, сколько времени здесь продолжается весь этот образовательный "апокалипсис", может, лет десять, может, чуть меньше, но то, что в школы уже пришли преподаватели "нового поколения" - выпускники таких вот университетов - это точно, я вижу по своим ученикам. Что же касается моих коллег - нынешней университетской профессуры... Нет, с арифметикой у них все в порядке, и, вообще, в каком-то смысле все они довольно грамотные люди - стареющее вымирающее поколение. Но, с другой стороны, когда происходит такой всеобщий бардак в образовании, вольно или невольно, но тупеют все - не только ученики, но и преподаватели, видимо, это какой-то неизбежный закон природы. Разврат развращает...

В этом учебном году на семестровой контрольной одной из задач была такая (я думаю, наши восьми-, а может, и семиклассники ее бы оценили): "Воздушный шар летит в одном направлении со скоростью 20 км/час в течение 1 часа и 45 минут. Затем направление движения меняется на заданный угол ( $60^\circ$ ), и воздушный шар летит еще 1 час и 45 минут с той же скоростью. Найти расстояние от точки старта до точки приземления". Перед контрольной на протяжении двух недель среди преподавателей университета шла бурная дискуссия - не слишком ли сложна эта задача для наших студентов. В конце концов решили рискнуть выставить ее на контрольную, но с условием, что те, кто ее решит, получат дополнительно несколько премиальных очков. Затем в помощь преподавателям, которые будут проверять студенческие работы, автор этой задачи дал ее решение. Решение занимало половину страницы и было неправильным. Когда я это заметил и поднял было визг, коллеги тут же успокоили меня очень простым аргументом: "Чего ты нервничаешь? Все равно эту задачу никто не решит..." И они оказались правы. Из полутора сотен студентов, писавших контрольную, ее решили только два человека (и это были китайцы). Из моих пятидесяти учеников примерно половина даже не попыталась ее решать, а у тех, кто сделал такую попытку, спектр полученных ответов простирался от 104 метров до 108 500 километров. Отдавая работу той студентке, которая умудрилась получить расстояние в 108,5 тысячи километров, я попытался было воззвать к ее здравому смыслу: дескать, ведь это два с

половиной раза облететь вокруг земного шара! Но она мне с достоинством ответила: "Да, я уже знаю - это неправильное решение". Такие вот дела...

Читатель небось уже измучился в ожидании ответа на давно созревший вопрос: "Как же такое может быть?!" Ведь Франция - высокоразвитая культурная страна, в которой полным-полно умных образованных людей. Это один из главных мировых лидеров и в теоретической физике, и в математике, и в высоких технологиях, страна, где по российским понятиям "все хорошо". И в конце концов куда подевалась выдающаяся французская математическая школа "Бурбаки"? И вообще, при чем тут "Единый государственный экзамен"?

Про "Бурбаки" ответить проще всего. Эта школа никуда не делась, она продолжает функционировать, но при этом стала похожей на "черную дыру": людей (и талантливых людей!) она продолжает в себя "всасывать", но что там у нее делается внутри, те, кто находится снаружи, уже не знают. Это стало чем-то вроде "игры в бисер" Германа Гессе. Хотя мощная математическая традиция "Бурбаки" во французском обществе конечно же осталась. Именно поэтому несчастных детишек здесь так мучают шарадами про деление в столбик. Или, к примеру, когда нужно было решить уравнение  $5x + 3 = 0$ , один мой студент исписал целую страницу рассуждениями про структуру и счетность множества решений такого типа уравнений, но само уравнение решить так и не смог. Хорошо известно, что получается, если из учения, веры или науки уходит дух, а остается один формальный ритуал: маразм.

Что же касается "как же такое может быть?!", то, как видите, может, очень даже может! Правда, я подозреваю, только до поры до времени. Во-первых, нужно иметь в виду, что вся эта катастрофа в образовании началась не так уж давно, и когда говорят про умных и образованных людей, то это в действительности очень тонкий слой общества (на котором на самом деле все и держится), состоящий из пожилых, стареющих (и вымирающих) "динозавров". И подпитки в этот слой сейчас просто не происходит (точнее, она происходит за счет китайцев и прочих там русских). Во-вторых, существует и совершенно другая точка зрения на происходящее. Этот крайне циничный взгляд на современное общество как-то растолковал мне один мой коллега по университету (огромный патриот Франции, по происхождению поляк, несколько лет проучившийся в Москве, прекрасно говорящий по-русски, большой знаток русской литературы). Он очень умный человек, тоже преподает и прекрасно видит, что происходит, но при этом считает, что никакой катастрофы нет, а наоборот, все правильно, все развивается как надо. Дело в том, что современному развитому обществу нужны только хорошие исполнители. Творческие, думающие люди, конечно, тоже требуются, но буквально единицы. Поэтому вся система образования должна быть настроена на отбор, выращивание и дрессировку именно хороших исполнителей, а учить думать молодых людей совершенно не нужно: в современном обществе это только повредит их будущей профессиональной деятельности, какой бы она ни была. Что же касается творческих личностей, то о них особенно беспокоиться не следует: тот, кто действительно талантлив, так или иначе все равно пробьется. В этом смысле, по большому счету, совершенно не важно, каким предметам мы их тут, в университете, учим (по крайней мере на первых курсах). Вместо физики с математикой вполне можно было бы заставлять зубрить, например, латынь (вот только специалистов таких сейчас не сыщешь). Все равно в будущей профессиональной деятельности никакое понимание физики с математикой им не понадобится. На уровне школы и университета важно просто производить отбор и дрессировку самых послушных, трудолюбивых и исполнительных, вот и все. А для тех, кто вылетает из этой системы, для тех, кто идет в "отходы", существуют метлы для подметания улиц, кассовые аппараты в супермаркетах, заводские конвейеры и т. д. Вы вон в Советском Союзе в свое время напроизводили миллионы образованных "думающих"



инженеров - и что? По части своих прямых профессиональных обязанностей они, как правило, ни черта делать не умели, а предпочитали размышлять о судьбах мира, о смысле жизни, о Достоевском... Причем, согласитесь, сами эти, так сказать, "думающие образованные инженеры" сплошь и рядом чувствовали себя несчастными людьми: невоплощенные мечты о великих свершениях, нереализованные таланты, мировая скорбь и тому подобное. А тут жизненные претензии и запросы, как личные, так и профессиональные, четко алгоритмированы, и все счастливы и довольны...

Я думаю, мысль понятна, и дальше можно не распространяться. Обо всем этом уже писано-переписано в бесчисленных утопиях и антиутопиях. Мне лично подобная точка зрения на развитое современное общество крайне несимпатична, но это отнюдь не значит, что она ошибочна. Мне кажется, что в подобной системе никакие таланты никуда не пробьются (просто потому, что их некому будет учить), и тогда люди, точнее, "роботы-исполнители" очень быстро разучатся строить "Великие пирамиды". Но, может, я и ошибаюсь...

Теперь, надеюсь, понятно, при чем тут "Единый государственный экзамен"? Когда люди, вместо того чтобы думать самим и учить думать своих детей, пытаются в конечном итоге все на свете сводить к алгоритмам и тупым тестам, наступает всеобщее отупение. Впрочем, что тут первично, а что вторично, не знаю: вполне возможно, что все эти БАКи, ЕГЭ и прочие тесты не более чем следствие (а вовсе не причина) всеобщего, скажем так, "радикального упрощения мышления" в развитом обществе. В моей молодости экзамены в стиле ЕГЭ проводились только на военной кафедре, что как раз было вполне оправданно и понятно: "приказ начальника - закон для подчиненного", и все тут, а думать при этом было противопоказано. Теперь подобный стиль обучения похоже становится всеобщим. По мне так уж лучше пусть будет коррупция, чем кристально честное общество исполнительных роботов-идиотов. Хотя, впрочем, у меня есть сильные подозрения, что в этом смысле России ничего особенно серьезного не грозит. У нас сплошь и рядом вязнут идохнут не только благие начинания, но, к счастью, и идиотские.

Ну а если подобная "алгоритмизация" жизни и в самом деле есть магистральная дорога дальнейшего развития человечества (в конце концов, если это эффективно, то почему нет?), что ж, тогда мне просто останется пожелать ему счастливого пути. Удачи вам, ребята, дальше продолжайте без меня, я остаюсь.

(Журнал Открытия и гипотезы)

## Иногда самое трудное — увидеть очевидное!

19 декабря 1989 г., ушел из жизни еще один из могикан русской интеллигенции и отечественной науки — **Иван Павлович АЛИМАРИН**, действительный член Академии наук СССР, лауреат Государственной премии СССР, член Королевского химического общества Великобритании, иностранный член Академии Финляндии, почетный доктор Гетеборгского и Бирмингемского университетов, автор более 600 научных трудов и многих книг. Последние 36 лет И.П. Алимарин заведовал кафедрой аналитической химии МГУ им. М. В. Ломоносова, а общий стаж его педагогической деятельности — 60 лет. Так уж случилось, что последнюю беседу с Иваном Павловичем записал его ученик профессор **Юрий Александрович УСТЫНЮК**. Эта запись была напечатана в «Журнале Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева» (1990, № 3) и журнале «Химия и жизнь» (1990, № 12).

Сейчас - через много лет - остается только констатировать, что многие прогнозы выдающегося ученого уже сбылись, а практически все его предупреждения не послужили руководством к конкретным действиям.



Я впервые увидел его, когда начал слушать лекции по аналитической химии в сентябре 1954 г. Профессор Иван Павлович Алимарин был элегантен, строен, сдержан в жестах. Прекрасная дикция, звонкий голос, строгость в изложении. Лекции его показались поначалу малоинтересными и скучноватыми. И лишь через три месяца я обнаружил в них удивительную глубину.

Делом чести всякого студента 2-го курса, работавшего в большом практикуме по качественному анализу, было вовремя сдать «профессорскую задачу». Из каждой группы Иван Павлович выбирал наугад двух студентов и давал им задачи сам. Вернувшись со всесоюзных соревнований по конькам, я спешно догонял ушедших вперед товарищей и заканчивал последние работы. Выбор профессора пал на меня. Пригласив в кабинет, он подал мне маленькую колбочку с прозрачной жидкостью и желтоватым осадком на дне. Это было в четверг 23 декабря 1954 г. В понедельник у меня был готов ответ. В осадке находился основной нитрат висмута, о чем я и сообщил профессору. Он посмотрел на меня, одобрительно кивнул и добавил: «Но там было еще одно вещество. Идите и подумайте еще». Самым тщательным образом я переделал задачу, а затем снова повторил анализ. Вечером 31 декабря, за 7 часов до наступления Нового года, я вновь пришел в его кабинет и сказал: «Иван Павлович! Только основной нитрат висмута. Больше нет ничего! Я проверил дважды». — «Вы ошибаетесь, мой друг. Если вы как следует подумаете, то сможете мне сразу назвать еще одно вещество», — сказал профессор. Мой лоб покрылся холодным потом. Я держал на ладони проклятую колбочку с остатками осадка под тонким слоем жидкости. «Итак, — улыбнулся профессор, — осадок — это основной нитрат висмута. Правильно. Это осадок на дне колбы. Думайте, есть ли в ней что-нибудь еще?» — «Боже мой! Вода!» — завопил я. Иван Павлович засмеялся: «Видите, иногда самое трудное — обнаружить очевидное! С Новым годом! Желаю успеха». Он протянул мне зачетную книжку. «Самое трудное — обнаружить очевидное!!!» — повторял я, пулей вылетая с факультета. Огоньки новогодней иллюминации вспыхивали, подобно озорным зайчикам, в глазах профессора Алимарина. Это был второй год его работы на химическом факультете МГУ, а для меня — второй год учебы.

После сдачи экзамена я забыл об аналитике. Органическая химия и металлоорганические соединения захватили меня. Но слова «иногда самое трудное — обнаружить очевидное» остались на всю жизнь и выручали не раз.

Одно время я в душе считал академика Алимарина ретроградом. Его выступления на ученом совете бывали резкими. Он частенько выступал против новшеств, и его критические замечания всегда попадали в самое уязвимое место. На защите моей докторской диссертации он неожиданно задал мне пару таких вопросов, которые мог задать только настоящий профессионал. Сложные чувства я испытывал по отношению к нему. Это была смесь глубокого уважения к его уму и эрудиции с некоторым неодобрением.

И вот 27 ноября 1989 г. я пришел в его кабинет в назначенный час. Он был по-прежнему элегантен, подтянут и строг, так же четко звучала его горячая речь. Сейчас, вновь прослушивая запись нашей беседы, я удивляюсь сохранившейся увлеченности этого немолодого человека, ясности его мысли. Привожу здесь текст беседы почти без купюр и еще раз убеждаюсь в том, что «самое трудное иногда — обнаружить очевидное». В его смерть не хочется верить.

Может быть то, что я скажу, покажется вам слишком революционным даже в наше бурное время. Однако именно сейчас нужно точно и ясно выражать свои мысли, формулировать свою позицию, последовательно и настойчиво ее отстаивать. Надо научиться терпеливо доказывать свою правоту.

Мне случалось делать ошибки. Я часто спорил со своими коллегами и учениками. И если я оказывался не прав, то признавал это даже с некоторой радостью, ведь для ученого нет ничего выше истины, мы все добывали ее. И после того, как новое знание, новая истина добыты, они становятся нашим общим достоянием. И не так важно, кто ее добыл, поэтому настоящий ученый всегда радуется успехам своих коллег. В науке (я имею в виду науку настоящую) не должно быть места зависти, здесь может быть соперничество, соревнование. Однако основу взаимоотношений между учеными должно составлять взаимное уважение.

Как-то один из моих товарищей по работе удивился тому, что я поздоровался за руку с уборщицей. Я не удержался и вспылал (знаете ли, я часто вспыхиваю, несдержанность — мой большой недостаток). Наговорил ему резкостей и, признаюсь вам, об этом не жалею — терпеть не могу чванства. Да, я здороваюсь с уборщицей, со студентом, с рабочим и со всемирно известным ученым одинаково. Все они для меня такие же люди, как и сам я. Мы все равны.

Я отклонился, кажется, от темы нашей беседы. Но все-таки хотел бы сначала высказать несколько самых общих мыслей. Тогда вы и читатели журнала сможете лучше понять и основную часть нашей беседы. Я говорю об уважительном отношении к людям потому, что на собственном опыте убедился в том, какое огромное воспитательное значение имеет такое отношение.

Это было в 1924 г. Тогда я увлекался структурами алюмосиликатных минералов и сделал научный доклад о двух таких минералах. После этого академик В. И. Вернадский пригласил меня к себе. Он сказал: «Молодой человек, мне хотелось бы продолжить разговор на эту тему. Не благоволите ли вы придти ко мне домой?». В назначенный день и час я робко постучался в дверь его квартиры. Мне исполнился тогда 21 год. Я был начинающим химиком, говорить мне предстояло с ученым, имя которого знали очень многие. Экономка открыла дверь и сказала: «Проходите, профессор вас ждет!». Во внешнем облике Владимира Ивановича, в его манере слушать собеседника, говорить — все покоряло. Он говорил со мной, как с равным. Я думал, что разговор не займет больше получаса. Но он задавал вопросы и сам отвечал на мои. Мы сидели уже больше часа. «Не откажите в любезности выпить со мною чаю», — предложил Владимир Иванович. А в заключение нашей встречи вынул из шкафа два оттиска своих публикаций в «Comptes rendus» и, подписав их, подарил мне на память. До

сих пор я храню их как самую ценную реликвию. Я ушел, вдохновленный и окрыленный. Неподдельный интерес выдающегося ученого к моим первым опытам, его одобрение оказали огромное воздействие. Этот случай стал для меня образцом на всю жизнь. Вот вам пример настоящей высокой культуры.

К сожалению, сейчас многим этой культуры не хватает. Что же удивляться! Ведь больше семидесяти лет в стране велась настоящая охота на культурных людей, на ученых и других интеллигентов, на цвет нации. Люди не могут думать одинаково, каждый думает по-своему. Нас же приучили к мысли, что существует только один правильный взгляд на мир, один способ понимания целей и задач жизни, один путь к достижению благосостояния и счастья всех людей. Нас пытались отучить думать. К счастью, не все еще потеряно. Я горячо верю, что мы сумеем отодвинуться от той пропасти, в которую чуть-чуть не скатились.

Полагаю, что самое главное в жизни ученого — это вовсе не его собственные научные достижения и его дела. Самое важное и самое ценное — его ученики! Воспитать достойных учеников, которые могут пойти в науке дальше учителя,— это самая высокая цель. Труд профессора — очень тяжелый труд, это труд каторжный. Почти все годы работы в университете я читал общий курс аналитической химии, готовился к каждой лекции, каждый раз что-то в них менял и имел привычку накануне проговаривать все перед доской у себя дома, размещая на ней материал так, чтобы его легко можно было воспринимать. Помню один курьезный случай. Как-то заболела наша домработница, и мы наняли новую женщину. Прошло две недели, и жена говорит: «Знаешь, а наша Настя расчет просит». Я очень удивился и спрашиваю, что же ей не нравится. А жена смеется: «Настя заявила, что не может жить у сумасшедшего, который, „надысь, запершись, два часа сам с собою говорил"».

Высока ответственность профессора в Московском университете. Все важно в его облике: высокая увлеченность предметом, глубокие профессиональные знания, артистизм; и как одет, и как держится, и как говорит. Нужно уметь установить контакт с аудиторией и постоянно его поддерживать — это высокое искусство. Именно поэтому я не люблю, когда меня отвлекают перед лекцией, я должен сосредоточиться. И после лекции мне нужно определенное время, чтобы проанализировать ошибки. У меня была прекрасная ассистентка Зоя Федоровна Шахова. Она без всяких стеснений всегда после лекции мне говорила, где я ошибся, где неудачно выразился, где не сумел полностью раскрыть тему. И я ей всегда был очень благодарен. Я не могу понять, как можно читать по бумажке. Ведь каждый раз важно показать студенту, как рождается мысль, нужно приучить его думать вместе с профессором, лекция должна быть сотворчеством. Я никогда не читал по учебнику, говорил студентам: «Это прочитайте и разберите сами в книге там-то и там-то».

К очень глубокому моему огорчению, все меньше наших лучших ученых читают лекции студентам. Это даже стало считаться чем-то зазорным. А ведь именно возможностью вступить в контакт с лучшими умами всегда был славен наш Университет. Вот сейчас я передал кафедру своему ученику — академику Ю. А. Золотову. Это прекрасный ученый, замечательный эрудит, профессионал и очень содержательный, культурный человек. Но он сильно поразил меня, когда сказал, что не будет читать общий курс — нет ничего важнее для профессора университета, чем это дело. Он сказал, что курс будет читать доцент И. Ф. Долманова, знающий специалист, занимающийся кинетическими методами анализа. Но ведь в аналитической химии масса сложных областей, которые она знает в лучшем случае на уровне последнего обзора, я не уверен, сможет ли она зажечь студентов, увлечь их проблемами электрохимических методов и хроматографии. В этом я Золотова одобрить не могу.

Но и я, наверное, в этом виноват. Ведь он пришел ко мне на 4-м курсе застенчивым пареньком и попросил разрешения работать, а затем делать дипломную работу. Я его спросил, как он относится к экстракции, и предложил тему по экстракции урана а-нитрозо-б-нафтолом. Он сделал отличную работу,

а затем развил методы экстракции пятивалентного нептуния в кандидатской диссертации. Научные успехи у него были быстрые и блестящие. А вот к преподаванию я его не приобрел. Так что здесь есть доля и моей вины. Впрочем, я никогда никому из учеников ничего своего не навязывал. Мой принцип воспитания совсем иной — ученый может вырасти только в условиях полной свободы, без всякого принуждения. Дело руководителя — подсказать вовремя, предложить на выбор несколько вариантов решения задачи, поспорить с выводами, поделиться интересной идеей. Терпимость, доброта и еще раз терпимость!

Видите, нам уже пришлось затронуть многие вопросы, связанные с культурой. Но я считаю постановку вопроса о «химической культуре» общества неправомерной и совершенно неправильной. Нет культуры химической, физической, астрономической и биологической, есть общая культура. Другое дело, что культурный человек в наше время должен иметь солидный запас химических знаний, сейчас без этого нельзя работать в любой области.

По существу, антропогенная нагрузка на биосферу приобрела такие масштабы, что под угрозу поставлено само существование человечества. Много пишут об экологическом императиве. Мне не нравится этот термин, но дело не в этом. Как можно поправить дело? Только терпеливым разъяснением обществу основ химических знаний, то есть объяснением того, какие последствия имеет тот или иной вид деятельности. Не секрет, что вовсе не химические производства наносят самый большой вред природе. Самые страшные ее враги — энергетика, транспорт, металлургическая промышленность. Химия, кажется, идет после них. К ужасным последствиям приводит удивительно дремучая химическая безграмотность тех лиц, которые в этих отраслях промышленности разрабатывают новые технологии, строят предприятия и на них работают. Очень плохо дело обстоит и с грамотностью руководителей самого высокого ранга, принимающих ответственные решения на правительственном уровне. А претензии предъявляются во всех случаях не этим людям, а нам, химикам. Однако самое печальное в том, что и среди крупных ученых встречаются такие, которые не хотят смотреть в будущее и думать об этом будущем.

Как-то я сидел на заседании президиума АН СССР. Обсуждали в очередной раз вопрос о перспективных планах развития чего-то там до 2000-го или какого-то другого года. Смотрю, сосед справа тихо дремлет. Я спрашиваю, почему он не слушает. А он мне отвечает: «Дорогой Иван Павлович, а мне это не интересно. Для меня это совсем не актуально. Мне до конца века не дожить». Но я думаю, что ученый переживает себя в тех делах, которые продолжают его ученики, а всякий человек — в своих детях. О них надо думать, о будущем страны.

А вот еще один пример такого бездумного отношения к будущему, пример «близорукости», которая нам дорого стоит. Я ценю дружбу с Николаем Михайловичем Жаворонковым, но всегда говорил ему, что его действия в отношении строительства целлюлозно-бумажного комбината на Байкале — безответственные действия. Ведь это он подписал от имени химиков правительственные документы: «Не страшно, там спускают совсем немного в Байкал, ниже предельно допустимых концентраций». Я спрашивал его: «А вы думали о том, к чему эти малые сбросы приведут через 50 лет? А что будет, если какой-нибудь разгильдяй испортит очистные сооружения?». Это поразительно! Половина страны живет по принципу «после нас — хоть потоп!».

Я, как химик-аналитик, самую большую опасность вижу в том, что мы совершенно не готовы к решению этих проблем. Ведь, прежде всего, нужно обнаружить опасность и точно определить, измерить ее размеры, нужны простые, точные и надежные аналитические приборы с высоким быстродействием. Вот недавно беседовал с одним химиком из Средней Азии. Он работает на горном комбинате и отвечает за охрану окружающей среды: «Я знаю, что в три и пять часов ночи в реку были

сброшены большие массы воды, содержащие ртуть и другие тяжелые металлы, но сделать ничего не могу. Поступил к нам сигнал, мы собрались отбирать пробы, через два часа приехали, а река все уже унесла. Преступник просто надо мной издевательски смеется, за руку его не поймал».

Чтобы такого не случилось, нужен непрерывный контроль, мониторинг. День и ночь! Нужны химические сенсоры, которые всегда стоят на страже. Я за развитие этого направления, это наша надежда. Нужно создавать полифункциональные сенсоры сразу на несколько компонентов, однако пока у нас нет таких приборов. Мы, химики-аналитики, находимся в отчаянном положении, выделяемые средства совершенно не соответствуют огромным задачам.

Опять немного о заседании президиума АН СССР. Слушаем доклад чл.-кор. АН СССР М. Л. Александрова из Ленинграда, возглавляющего научно-производственное объединение по приборостроению. Он с гордостью говорит, что правительство выделило около сорока миллионов рублей, что он присмотрел старый заводик-развалюху, хочет его купить, реконструировать и делать на нем аналитические приборы. Я спрашиваю у Г. И. Марчука, нашего президента: «А что, Гурий Иванович, теперь каждый будет себе заводик строить и для того, чтобы сапоги тачать?». Можно организовать на специальном заводе Академии наук производство уникальных приборов, которые будут выпускаться десятками штук или даже штуками. Но сейчас страна нуждается во многих тысячах простых и надежных аналитических приборов, таких, как аналитические весы и рН-метры. Их на таком заводике не сделаешь! Я с горечью думаю о том, как дорого заплатят наши дети и внуки за столь близорукое и безответственное наше поведение.

Я предупредил вас, что буду высказывать мысли крамольные. Безответственность в принятии важнейших решений может привести к катастрофе, безответственность граничит с преступлением. Это уже проблема нравственности. Химия и прежде всего аналитическая химия должны спасти страну от экологической катастрофы.

Сейчас много спорят о предмете аналитической химии. Например, многие считают, что аналитическая химия — наука о методах и средствах определения состава веществ. Так, например, считает Золотов, а я с ним не согласен. Думаю, что это наука о составе и строении химических веществ. Чтобы было яснее, я приведу такую аналогию. Что такое астрономия? На мой взгляд, это наука о небесных телах (звездах, планетах и так далее), наука об устройстве Вселенной. А если встать на точку зрения Золотова, то это наука о методах и средствах наблюдения за небесными телами, наука о телескопах, разных зондах, космических аппаратах и всяких астрономических приборах. Чувствуете разницу в подходе? Аналитическая химия, в моем понимании, пронизывает и интегрирует все химические дисциплины. В каждой области химии есть свои аналитические задачи.

Здесь еще раз хочу вернуться к вопросу о культуре. Я уже многое об этом сказал, но ведь это вопрос наиважнейший. Культура научного спора, научной дискуссии — очень важна для ученых. Это важнейший элемент научной этики. Я сразу могу распознать во время спора, кто истинный ученый, а кто попал в науку случайно. Истинный ученый тот, кто бескорыстно и беззаветно служит своему делу, который заражен неумолимой жаждой нового знания, которому всякое новое знание приносит огромную радость.

Но в науке, к сожалению, встречаются и другие люди. Это те, кто в науке прежде всего видит себя. Для таких наука — среда обитания, место охоты. Такой в споре не истину защищает, а свою территорию. Берегитесь таких людей, они живут по законам джунглей!

Вы спрашивали меня об уровне подготовки наших химиков и о соответствии этого уровня мировому стандарту. В определенном смысле это неудачный вопрос, не может быть такого стандарта. Ни мирового, ни национального, вообще никакого. Все химики-ученые должны быть разными, не может

быть двух похожих. Какой уж тут стандарт! Вспоминаю беседу с коллегами в Болгарии. Они жалуются, что страна у них маленькая и химического сырья немного, нефти и газа почти нет. Вся надежда на землю, на сельское хозяйство. А их принуждали готовить химиков в течение многих лет по той же программе, что и в Московском университете. Вот вам вред погони за стандартом!

Конечно, можно понять вопрос и по-другому. Вероятно, он просто нечетко сформулирован и имеется в виду уровень, объем и качество знаний. Тогда и ответ другой: «Метр должен быть метром и в Москве, и в Нью-Йорке, и в Ташкенте, и в Душанбе». Это касается не только выпускников вуза, но и кандидата наук и доктора — в еще большей степени. Пример совсем свежий. Привозит мне женщина из одной автономной республики докторскую диссертацию по аналитической химии. Посмотрел — сплошная эклектика. Пригласил диссертанта, задаю вопросы. Вижу в диссертации молекулярную структуру, спрашиваю, каким методом она получена, отвечает, что М. А. Порай-Кошиц сделал рентгеноструктурный анализ. Спрашиваю, в чем разница между дебайеграммой и лауэграммой — молчание. Тогда спрашиваю насчет нового определения произведения растворимости — очень невнятное бормотание. Прошу тогда сформулировать первый закон термодинамики — молчание. Спрашиваю тогда, одинаков ли килограмм массы в Москве и Алма-Ате — слава Богу, говорит, что одинаков. Я ей сказал, что не могу поддержать такого доктора. Она обиделась: «Во-первых, я женщина. Во-вторых, я башкирка. А таких докторов совсем нет». Пришлось собирать семинар. И мои коллеги тоже ее не поддержали. Так что «Метр — везде метр». Мы должны поддерживать высокий профессиональный уровень, иначе брак в работе обернется когда-нибудь страшными бедами.

Я должен сказать, что наши лучшие выпускники не уступают лучшим иностранным студентам и образование наше ценится высоко. Думаю, что около половины наших студентов подготовлены хорошо, а другая половина — это люди, которые попали к нам случайно и в химии себя не нашли; иногда это весьма талантливые люди, но сделавшие неверный выбор, а процентов тридцать пришли в науку за длинным рублем, прельстившись легкой жизнью. Я о них уже говорил только что. Нужно безжалостно избавляться от таких людей. Ни в коем случае нельзя им давать дипломов.

Трудно подготовить хорошего химика. Изменились времена, совсем другие ценности в жизни у молодежи. Раньше молодые люди приходили в университет за знаниями. Сейчас (таково наше время) преобладает прагматический интерес. Вот я во время проведения дня открытых дверей встречаюсь со школьниками и их родителями. Много записок такого содержания: «Сколько буду получать после окончания университета? А через сколько лет можно зарабатывать по 300 рублей в месяц?». И даже такой вопросик: «Смогу ли я найти себе подружку на вашем факультете?». Во всем мире падает престиж химического да и другого естественнонаучного образования. Молодежь двинулась в гуманитарную сферу. Адвокаты и юристы зарабатывают больше. Это жизнь. Поэтому очень важно, чтобы лучшие ученые преподавали на химическом факультете, участвовали во встречах со школьниками, выступали по телевидению, иначе мы потеряем много талантов.

Вы спрашивали о материально-технической базе образования. Опять ненужный вопрос. Как я ее оцениваю? Это нищенская база, положение ужасно. Оснащение нашего университета нищенское. А разве есть другое мнение? Покажите мне серьезного и честного преподавателя, который думает иначе, — я хотел бы посмотреть ему в глаза. Ужас состоит в том, что наши политики, наши государственные мужи не понимают простой вещи: выпуская негодных специалистов сейчас, мы закладываем мину замедленного действия в фундамент дома, который строим. Она взорвется через 10 или 20 лет. Но она взорвется! Все та же поразительная близорукость!

Какими качествами должен обладать химик-ученый? Мне кажется, что мы об этом только и говорим. А ко всему, уже сказанному, я добавлю немного. Самое главное — неординарность

мышления. Открытие обычно приходит только к тому, кто думает иначе, чем другие. Свежесть мысли, творческое горение и огромный труд — все в воспитании и преподавании должно быть сконцентрировано на этих главных качествах. И в пятый, и в десятый раз скажу: важнейшая проблема в нашем химическом образовании — проблема преподавателей, профессоров. Можно иметь великолепное оснащение, богатое финансирование и лучшие приборы. Но не будет настоящего наставника-учителя — новое поколение ученых не подготовить. Я многое повидал, многое пережил и многое передумал. И опять выскажу крамольную мысль: нужно срочно обновлять преподавательский корпус. Нужно избавляться от конформистов, от иждивенцев, от потерявших порыв и веру — вот где корень. Нужно создать нормальные условия для работы профессоров и преподавателей. Иначе произойдет страшная вещь: сейчас выезд за рубеж станет свободным и наши лучшие умы «утекут» в другие страны. Как можно не видеть этой опасности!

Еще о качествах ученого-химика. Я люблю гулять в лесу. Жена идет впереди и смотрит по сторонам, а я иду за ней и собираю грибы. Она всегда удивляется, как я их нахожу там, где она не заметила. Вот иллюстрация к тому, что смотреть и видеть — вещи разные. Мы должны научить наших учеников видеть, то есть быть предельно внимательными, собранными, нацеленными. Это очень трудная задача.

Какова должна быть система планирования выпуска специалистов? Только одна система — рынок труда и никакой другой. Все остальное — это пресловутая административно-командная система. Только в том случае, когда выпускник сам должен будет искать работу, он будет стремиться получить не диплом-бумажку, а реальные знания. Знаний, полученных во время учебы, современному химику хватает ненадолго. Большую часть сведений и навыков химик должен получать за счет непрерывной самостоятельной работы. Однако сейчас при приеме на работу сплошь и рядом не истинная квалификация решает дело, а совсем другие факторы, например прописка. Велик разрыв, отделяющий нас от цивилизованных наций. Нам предстоит трудный и долгий путь.

Я сказал вам много горьких, но правдивых слов, но не хотел бы показаться здесь глубоким пессимистом. Потому и говорю эту горькую правду, что верю в наши силы. Огромна наша страна, и могуч ее народ. И есть еще порох в пороховницах. Посмотрите, это последнее издание итальянской энциклопедии по науке и технике, почитаем первый том. Сколько здесь имен советских ученых! Вот ваш покорный слуга, а вот здесь еще и еще — больше тридцати ученых нашей страны. Вот номер «Talanta», международного журнала, специально посвященного аналитической химии в СССР, это в 1987 г. А вот два года спустя другой номер об американской аналитической химии, только что полученный. Здесь мы их опередили. Хотя нам трудно соревноваться с Европой и США, но есть еще области, где мы сохраняем лидерство. Я могу назвать в качестве примера создание новых органических реактивов для аналитической химии.

Я все-таки оптимист. Всю жизнь я служил своей стране и своему народу и верю, что у нас есть будущее. Оно есть, если каждый из нас осознает свою ответственность и будет твердо отстаивать свои взгляды во всем. Нам нужны честность и принципиальность. Ответственность за страну и ее будущее велика, а работа предстоит огромная. Так давайте же возьмемся за дело!



## Преподавание химии: взгляд научного работника.

В.Н. Витер

Традиционно проблемы образования беспокоят в основном две категории людей: с одной стороны это преподаватели, с другой – студенты, ученики (а также их родители). Но от качества образования зависит нормальное функционирование практически всех сфер общества. В частности, падение уровня образования довольно остро сказывается на науке. Без подготовки адекватной смены нашей науке грозит кризис, значительно более глубокий, чем тот, который мы сейчас ощущаем. Данная статья является своеобразным "взглядом со стороны" на систему химического образования.

Хотел бы привлечь внимание читателей к следующему вопросу. Упрощенное изложение учебного материала значительно повышает его усвоение. Но злоупотребление этим может привести к ошибочным или оторванным от практики знаниям. А к чему ведет потеря связи с реальностью и практикой можно легко себе представить, вспомнив средневековую схоластику. С другой стороны, нынешнее "усложнение" школьной программы понижает и доступность знаний, и их адекватность.

Поясню примерами. Всех нас учили в школе, что кислоты-неокислители не реагируют с металлами, более электроположительными, чем водород. Правильно? Конечно.

В институте мы узнаем, что водные растворы  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$  растворяют  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$  и  $\text{Ag}$  с выделением  $\text{H}_2$ . Даже золото способно вытеснять водород из воды в присутствии цианида и в отсутствие кислорода. Про неводные растворы я вообще молчу. Экзотика? Не совсем. Для некоторых технологов и исследователей подобные процессы не более чем обыденная работа. Продолжим.

Учась на 5-м курсе института я прочитал, как в промышленности получают медный купорос. Сырьем служат: отходы меди, разбавленная серная кислота и воздух. Процесс идет при комнатной температуре. Все это школьных догм никак не опровергает. Но специалист, вооруженный только этими догмами не смог бы предложить столь простой и эффективный метод. На основе школьных и университетских знаний велик соблазн использовать концентрированную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании. Соответственно возникнут проблемы с  $\text{SO}_2$  и аэрозолем серной кислоты. Все это в промышленных масштабах...

Таким образом, путь получения химических знаний можно упрощенно разделить на этапы:

1. Школа. Тут даются основы. Появляется реальный шанс заинтересовать ученика предметом. В тоже время, полученная информация зачастую не совсем правильна или оторвана от практики.

2. Университеты. Происходит расширение и углубление знаний. А часто и простое опровержение материала, выученного в школе.

3. Работа химика. И наконец, бывшие студенты осознают как все на самом деле. Но только в своей узкой области.

Можно провести массу других примеров из школьной химии (слава Богу, не все из них вошли в учебники):

- кислород всегда имеет степень окисления (-2);
- при действии азотной кислоты на металлы никогда не выделяется водород;
- гидроксид аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ );
- анион  $\text{F}^-$  не может быть окислен химическим путем, т.к. фтор – самый сильный окислитель;
- углерод всегда четырехвалентен (органическая химия);

Тем, кто сдал и забыл химию, это не вредит. Но, оказывается, есть некоторые “несознательные” люди, которые хотят стать химиками. И они потом узнают, например, что этан конечно можно получить из хлористого метила и натрия, но на практике так никто не делает. Ведь есть же природный газ. Или из дешевого вещества А можно получить дорогое вещество Б, но это нерентабельно, поскольку образуется трудноразделимая смесь продуктов. Пример из сферы техники безопасности. Выпускники школ и ВУЗов, как правило, имеют понятие про последствия острого действия того или иного опасного вещества. Но они часто даже не подозревают про наличие хронического действия. А его последствия могут быть еще более плачевны.

Отдельно следует вспомнить замысловатые цепи превращений веществ, которые так любят давать на уроках органической химии. И в школе и в ВУЗе. С одной стороны, это очень помогает изучить свойства разных классов соединений. Но с другой стороны, у студентов и учеников часто формируется убеждение, что именно так и получают вещества – в промышленности и лаборатории. А потом удивляешься, слыша вопросы: “Как в промышленности синтезируют пропан и бутан? По какой реакции получают природный газ?”. Вспомним, какое внимание уделяется изучению правил Марковникова и Зайцева. А ведь на практике их реальное применение значительно скромнее. Особенно для соединений с несколькими разными заместителями при кратной связи.

Есть и другая сторона медали. Не давать же детям с нуля “высшие материи”. Иначе усвояемость материала упадет до нуля. А если давать упрощенные, не строгие и оторванные от практики знания, то так легче – и преподавателю и ученикам.

Где тут компромисс, чтобы знания имели доступную форму и вместе с тем - реальную ценность. Чтобы не пришлось сначала учить, а потом переучивать (или переучиваться). Ответ на эти вопросы дать объективно трудно. Возможно, оптимальной является форма изложения, которую принял в своем учебнике “Общая и неорганическая химия” Б.В. Некрасов. Сначала основы, а дальше мелким шрифтом необязательные подробности. Кто заинтересовался – прочитает. Время не стоит на месте. Теперь появилась очень удобная возможность давать дополнительный материал в форме гиперссылки. И в любом случае не лишним будет изложение материала в легкой, увлекательной форме. Разумеется, не всегда это возможно, и не все это могут. Но вполне хватило бы хотя бы несколько таких учебников.

К сожалению, современные тенденции в школьном образовании полностью противоположны данным пожеланием. Яркий пример - учебная литература О.С. Габриеляна для 8-11 классов. Открываем учебник за 8-й класс (а заодно и материал по домашним заданиям) и что мы видим? Почти в начале курса дается строение атома, изотопы, трубка Томсона, исследование радиоактивности. Далее все это плавно переходит в квантовую химию. А закон сохранения массы? Так оказывается его излагать ученикам совсем не нужно. Но еще больше бросается в глаза другое - бессистемность изложения материала, почти полное отсутствие логической связи между разделами. И даже на этом фоне выделяются отдельные “перлы”. Например, молекулы  $\text{Li}_2$  и  $\text{Na}_2$ . Это же “экзотика”. Не каждый химик про них знает, а дети в 8-м классе знать должны. Да еще и указывается, что связь в них ковалентная. Кто же спорит, только, как это поможет освоить тему про металлическую связь - можно себе представить. Кроме того, оказывается связь металл-неметалл (всегда) ионная. А ковалентная связь в фосфине - неполярная! Электроотрицательности водорода и фосфора, видите ли, равны, - но это смотря по какую шкалу использовать. А металлический водород? По моему, его “закрыли” не успев открыть. Изучать биологические свойства дейтериевой воды без сомнения интересно, но стоит ли

давать этот материал в начале курса химии? Подобные факты можно было бы приводить еще долго. Отдельного внимания заслуживает стиль изложения материала. Приведу только одну цитату:

*“Оба атома осуществляют свою “заветную мечту” – получают столь желанную восьмерку на внешнем уровне. Но какой ценой? Разноименно заряженные ионы в полном соответствии с законом притяжения противоположных зарядов тут же соединяются...” (Габриелян О.С. Химия. 8 класс. Учеб. для общеобразоват. учеб. заведений. – М.: Дрофа, 2002. Ст.37).*

Я попытался рассказать вышеизложенные факты знакомому физику. Химию он знал, но всей серьезности ситуации не ощутил. Тогда, собрав все свои скудные знания физики, я постарался сформулировать аналогичную ситуацию. Представьте себе, что детям, которые только начинают изучать физику, дают уравнение Максвелла для N-мерного пространства. Ответом было: “Неужели все это так серьезно. Не может быть! Я подумаю над этим...”. А подумав, он рассказал мне про большое количество недостатков в самой концепции преподавания физики. Но это уже другой разговор.

Много преподавателей считают, что в Украине ситуация с программой для 12-ти летней школы ничуть не лучше. А в некоторых отношениях даже хуже. Например, не предусмотрено изучение закона Авогадро, взаимодействия кислорода с металлами. Одни авторы учебников, в меру своих сил, исправляют эти “провалы”. Другие же излагают материал об углероде и кремнии или этилене и ацетилене в одном (!) параграфе. Отдельного внимания достойна “новая” химическая номенклатура в Украине. Конечно – своя номенклатура просто необходима, но зачем же ее так усложнять, что путаются даже профессиональные химики?

Разумеется, подобное положение вещей может привести только к одному. У детей сформируется непреодолимое отвращение к химии на всю жизнь. А тех, кто все-таки освоит подобный материал путем механического заучивания, будет невозможно научить мыслить творчески. И не воспринимать теорию как абсолютную догму.

Так мы получим полуграмотных исполнителей, которые ни над чем не будут задумываться. Как утверждают, обществу нужны и такие. Но именно они и “организовали” аварию на Чернобыльской АЭС, составили проект вышеупомянутой станции на месте современного киевского массива Троещина (Господи, что бы было, если бы его утвердили!?), приказали засыпать горящий реактор свинцом и сделали еще многое другое... Без людей творческих движение общества вперед невозможно. А как раз таких людей и пытаются перевоспитать с самого начала. Чтобы отбить у них и желание, и возможность. Прочитую доктора физ.-мат. наук В. Доценко, преподавателя, который переехал во Францию уже в зрелом возрасте “Мне кажется, что в подобной системе таланты никуда не пробьются, и тогда люди, точнее – роботы-исполнители очень быстро разучатся строить “Великие пирамиды” (Открытия и гипотезы № 5, 2005 г.). Сказано это было про образование во Франции, и с явной ностальгией за советской системой обучения. Но разве в Украине и России сейчас не то же самое? И разве такие тенденции не были заложены еще в той старой системе? Естественно, были.

Напоследок добавлю, что, несмотря на полученные аттестаты, дипломы и научные звания, далеко не все прошли все вышеизложенные три стадии образования. Многие остановились на полпути, и не имеют желаний и / или возможности двигаться дальше. Где я сам? Затрудняюсь ответить.

## Цитаты.

Довольно интересный прогноз развития образования на недалекое будущее сделал **Станислав Лем** в своем романе *"Мир на Земле"* (1986 г.). Как говорится, в каждой шутке есть доля шутки, остальное - правда. Будучи художественной по форме, эта книга научна по своему содержанию.

<<...В большинстве развитых государств было отменено обязательное школьное обучение. «Быть ребенком, – гласила доктрина дешколяризации, – все равно что быть осужденным на ежедневное заключение в камере психических пыток, называемых учением». Только сумасшедшему нужно знать, сколько мужских рубашек можно сшить из восемнадцати метров перкаля, если на одну рубашку идет 7/8 метра, или на какой скорости столкнутся два поезда, один из которых ведет со скоростью 180 км/час пьяный восьмидесятилетний машинист, страдающий насморком, а другой поезд навстречу ему ведет дальтоник со скоростью на 54,8 км/час меньше, если учесть, что на 23 километра пути приходится 43,7 семафора доавтоматической эпохи.

Ничуть не полезнее сведения о королях, войнах, завоеваниях, крестовых походах и прочих исторических свинствах. Географии лучше всего учат путешествия. Нужно только ориентироваться в ценах на билеты и расписании авиарейсов. Зачем изучать иностранные языки, когда можно вставить в ухо мини транслятор? Естественные науки только угнетают и расстраивают юные умы, а пользу из них никто не может извлечь, раз никто не может стать врачом или хотя бы дантистом (с тех пор как в массовое производство были запущены дентоматы, в обеих Америках и Евразии ежегодно кончали самоубийством около 30.000 экс дантистов). Изучение химии необходимо не более, чем изучение египетских иероглифов. Впрочем, если родители вопреки всему горят желанием учить своих отпрысков, они могут воспользоваться домашним терминалом. Но с тех пор как Верховный суд вынес решение, что дети таких отсталых родителей имеют право подать на папу с мамой апелляцию, семейно домашнее обучение, и терминальное в том числе, ушло в подполье, и только законченные садисты усаживали своих бедных малышей перед педагогами. Педагоги, однако, все еще разрешалось производить и продавать, во всяком случае в Соединенных Штатах, а для приманки фирмы бесплатно прилагали к ним что нибудь из огнестрельного оружия посимпатичнее. Азбуку постепенно вытеснил язык рисунков, даже на табличках с названиями улиц и дорожных знаков. Рассел не особенно убивался из за всего этого, – мол, теперь уж ничего не поделаешь. На свете жил еще десяток с лишним тысяч ученых, но средний возраст доцента составлял уже 61,7 года, а пополнения не было... >>

**Суперудобрение.**

В Научно-исследовательском институте по удобрениям и инсектофунгицидам (НИИУИФ) работал в свое время некто Юзько. Он писал жалобы и вносил, причем на самый верх, невероятные предложения. Институт много занимался вопросами промышленного получения фосфорных удобрений, которые производят, как известно из Фосфоритов или апатита. Юзько предложил «гениальное» решение вовсе не производить фосфорные удобрения на заводах, а вносись в почву непосредственно добытые фосфориты и затем поливать поля серной кислотой!

(chem.tut.ru)

\*\*\*

Один доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой (и мой первый научный руководитель) придумал гениальную идею. Зачем вносить суперфосфат (фосфорное **макроудобрение**) с добавками соединений кобальта (микроудобрение)? Не лучше ли взять фосфат кобальта и использовать его в качестве основного фосфорного удобрения. Т.е. в таких же количествах, как и обычный суперфосфат (мешками, тоннами, горами..). Все бы ничего, но с этой идеей он выступал на авторитетных конференциях. Слава Богу, что там не посмотрели ни на должность ни на звание. Ему довольно аргументировано объяснили, что все живое возле таких полей погибнет в радиусе десятков километров. Может быть бы тут и сказки конец, но один доцент подсказал профессору спасительную идею: использовать фосфаты кобальта не как макро-, а как микроудобрение. Другими словами, в **микроколичествах**. После этого у "выдающегося ученого" было еще много "гениальных" идей, которые совсем не уступали предыдущим. А умного доцента он "щедро" отблагодарил, уволив его с работы.

**ЛЕКЦИЯ О ЖИДКОМ ВОЗДУХЕ**

пленку обнаружил В. Гайданский.

При раскопке остатков сгоревшего по неизвестным причинам лекционного зала парка культуры и отдыха Н-ского района была найдена пленка с записью лекции. Эту лекцию мы и предлагаем вниманию читателей.

Дорогие граждане! В наши дни, когда средняя температура зимнего сезона так высока, как никогда не бывало при царском режиме, вопрос о низких температурах живо волнует широкие слои общественности.

Всем Вам известно, товарищи, что при очень низких температурах на улицу выходить не хочется. Вот так и молекулы не мечутся при этом как попало, а стараются держать себя в рамках. Отсюда происходит явление, известное среди

ученых как замерзание. Жидкость превращается непосредственно в твердое тело, а газ прodelывает это превращение через посредство жидкости.

Вот здесь у меня, в этом своеобразном сосуде, содержится одна небезынтересная жидкость. Мамаша, вот Вы, в сером платочке, прошу Вас выйти из рядов и подойти ко мне. Опустите-ка палец в этот стаканчик. Так-так, да не выдергивайте, малость подержите. Ничего, не кричите, постыдитесь людей, пусть они посмотрят. Так, хорошо. А теперь минуточку внимания. Вот я беру молоточек и ударяю по пальцу. Ану, паренек, подбери с полу палец. Вот, граждане, как видите, я держу в своих руках этот бывший палец, отделенный от тела почти без боли, благодаря удивительной жидкости. А Вы, мамаша, можете пройти за сцену, Вам перевяжут руку. Показанный мною опыт с пальцем лишний раз убеждает нас, граждане, что Бога нет.



**Жидкий воздух**  
(Википедия)

покажу Вам третий опыт.

Вот я беру два стаканчика: в одном – жидкий водород, а в другом – жидкий кислород. Теперь зажигаем горелку и начинаем лить на нее из двух стака...

**(сильный шум, на котором звукозапись обрывается).**

(Перепечатано из пожелтевшей газетной вырезки.)

Классика и Классики

В Академии наук заседает князь Дундук.

Говорят, не подобает Дундуку такая честь...

Почему ж он заседает?

Потому-что .... есть!

А.С. Пушкин, 1831 г.

Основной Закон Экономики

Известно, что в науке большие деньги не делаются. Это можно доказать математически.

Используем две аксиомы: 1: **Knowledge is Power**. 2: **Time is Money**.

Если в формулу мощности: **Power = Work / Time** подставить:  
Knowledge = Power и Time = Money

получим: **Knowledge = Work / Money**

Отсюда следует формула успеха: **Money = Work / Knowledge**

т.е. при знаниях, стремящихся к нулю, деньги бесконечно возрастают, и наоборот. А объем работы при этом решающего значения не имеет.

**Аннотация по применению Цианистого калия® (Kalii cyanidum).**

Цианистый калий® [коммерческие названия: Трупеин® (ICN-Югославия), Цианид® (Ranbaxy-Индия), Цианид-UPSA® (UPSA-Франция), Калия цианид (Борщаговский ХФЗ-Украина), Новоциан® (Ново-Нордиск- Дания)].

**ДЕЙСТВУЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО:**

Калия цианид.

**ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА:**

Цианистый калий® относится к группе блокаторов тканевого дыхания. Путь введения - пероральный. Эффект наступает через 5-15 сек. И продолжается неограниченное время. При пероральном применении взаимодействует с HCl желудка с образованием HCN и KCl. Хорошо всасывается в ЖКТ. Прием алкоголя и сладкой пищи замедляет всасывание препарата и наступление эффекта. Препарат равномерно распределяется в крови, связываясь с глюкозой, солями  $Ca^{2+}$  и серосодержащими соединениями. Легко проникает в клетки, где оказывает свой биологический эффект. Период полувыведения - 30-40 лет. Препарат выводится с мочой, калом, гниющими тканями. Хорошо проникает через биологические барьеры, долгое время сохраняется в разложившихся тканях и досках гроба. В цинковых гробах сохраняется практически неограниченное время.

**ПОКАЗАНИЯ К ПРИМЕНЕНИЮ:**

Цианистый калий® применяют для лечения хронической, длительно не прекращающейся жизни в любой фазе заболевания. Также назначается при маниакально-депрессивном психозе в депрессивной фазе для осуществления суицидальных действий, хроническом прогрессирующем невезении на поздних стадиях. В хирургии применяют при острых разрывах близких отношений, душевной травме, острой потере смысла жизни. Как препарат выбора назначается для терапии любых заболеваний и осложнений во всех стадиях.

**СПОСОБ ПРИМЕНЕНИЯ И ДОЗИРОВКА:**

Цианистый калий® назначают внутрь в начальной дозе 0.12 г. Препарат рекомендуется принимать по 1 капсуле, 1 дозированному порошку или 1 чайной ложке за 30 минут до еды. Стойкий клинический эффект наблюдается в 95-100 % случаев. При отсутствии желаемого эффекта дозу следует увеличить.

**ПРОТИВОПОКАЗАНИЯ:**

Цианистый калий® противопоказан при запущенной неизлечимой жизни, частых приступах оптимизма, изменении течения маниакально-депрессивного психоза на маниакальную фазу, общем удовлетворительном самочувствии. Не рекомендуется



назначение препарата беременным и кормящим женщинам, а также детям до 16 лет.

**СОВМЕСТИМОСТЬ С ДРУГИМИ ПРЕПАРАТАМИ:**

Цианистый калий® совместим со всеми препаратами, включая препараты суцидинового ряда: Застрелин®, Гильотин-форте®, Венвскривин-ретард® и т.п. Несовместим с Удавином® ввиду схожести механизма действия.

**ПОБОЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ:**

При назначении Цианистого калия® возможны следующие побочные эффекты: головокружение, головная боль, металлический привкус во рту, спазм, цианоз, судороги, повышение тонуса глазных яблок вплоть до экзофтальма, непроизвольное прикусывание языка, мочеиспускание и дефекация. При появлении вышеуказанных симптомов проконсультируйтесь у своего лечащего врача. По мере наступления терапевтического эффекта, побочное действие препарата может проходить самостоятельно.

**ФОРМА ВЫПУСКА:**

Цианистый калий® выпускается в виде белого кристаллического дозированного порошка с привкусом горького миндаля по 0.12 г. в упаковке, капсулах для раскусывания по 0.12 г., 41.7% водного раствора в ампулах по 1 мл. для приёма внутрь.

**ХРАНЕНИЕ:**

Хранить в защищённом от света месте. Срок годности не ограничен. Принимать только по назначению врача. Отпускается по рецептам.

(forum.xumuk.ru)

РАЗНОЕ

**Объявление в центральной научной библиотеке Киева:**

Правом пользоваться услугами ксерокса без очереди имеют:

- беременные
- инвалиды 1-й группы
- доктора наук
- академики

Интересно, а к какой из указанных категорий приравниваются академики?

**Правильные расшифровки  
аббревиатур:**

м.н.с. – малонужный сотрудник;  
н.с. – ненужный сотрудник;  
с.н.с. – соовсем ненужный сотрудник.

**Творчество студентов-  
химиков**

Грязные руки, дикая рожа

Дырки в одежде пугают прохожих.

Это не жертва убийцы-маньяка,

Это студент, выходящий с химфака  
(авторство неизвестно)

**Афоризмы.**

\*

Извините, что я говорю, когда Вы перебиваете.

\*

Как трудно иметь дело с неискренними людьми: ты их обманываешь, а они делают вид, что поверили.

\*

Жили-были три поросенка: нуф-нуф, наф-наф и заф-каф.

\*

Образование развивает все способности, в том числе лень и глупость.

\*

Человечество – тупиковая ветвь развития обезьян.

\*

Бог его обидел, и поступил совершенно правильно.

\*

Легче договорится с голодным тигром, чем с сытым бараном.

\*

Влипнуть в историю намного проще, чем попасть в нее.

\*

Пожарные и медики – самые нелогичные профессии: люди борются с тем, за счет чего живут.

\*

Ученые доказали: если орать на чайник в течение 10 миллионов лет, то чайник вскипит!

## ВЕСЕЛЬЕ КАРТИНКИ

## Гугл знает лучше, что именно Вам нужно!

Файл Правка Вид Закладки Виджеты Инструменты Справка

Создать вкладку нарочно не придумаеш... x кислотность по Гаммет... x

http://www.google.com/search?client=opera&rls=ru&q=%D0%BA%D0%B8

Веб [Зображення](#) [Групи](#) [Каталог](#) [Фотознімки](#) [Gmail](#)

Google  Пошук [Складний пошук](#) [Налаштування](#)

Пошук в Веб  Шукати сторінки українська

Веб

Можливо, ви мали на увазі: [кислотность по Гамлету](#)

стр. 239 из Фурман М.С.. Производство циклогексана и адипиновой ...  
**Кислотность по Гаммету** 158 КНК см. Карбоксинитроловая кислота Кобальт  
 гексагидробензоат 14 о-метилциклогексанкарбоновокислый нафтенат 52, 76, 77, 179 ...  
[www.nglib.ru/book\\_view.jsp?idn=024243&page=239&format=free](#) - 23k -  
[Кеш](#) - [Подібні сторінки](#)

фотохимия озона - Пошук Google - Опера

Файл Правка Вид Закладки Виджеты Инструменты Справка

Создать вкладку Форум химиков на ХиМ... x фотохимия озона - Пош... x

http://www.google.com/search?client=opera&rls=ru&q=%D1%84%D0%BE

Веб [Зображення](#) [Групи](#) [Каталог](#) [Фотознімки](#) [Gmail](#) [Документи](#)

Google  Пошук [Складний пошук](#) [Налаштування](#)

Пошук в Веб  Шукати сторінки українська

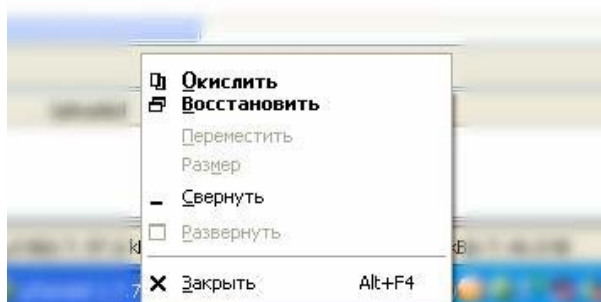
Веб Результат

Можливо, ви мали на увазі: [автохимия озона](#)

**Физическая химия озона**  
 Самовоспламенение **озона**, 235. IV.8.2. Ударная волна в газе, 241. IV.8.3. Детонация **озона**, 246. Глава V. **ФОТОХИМИЯ ОЗОНА**, 250. V.1. Общие замечания, 250 ...  
[www.chem.msu.su/rus/books/1991-2000/lunin/welcome.html](#) - 21k - [Кеш](#) - [Подібні сторінки](#)

**Озон в атмосфере над горными районами Северного Кавказа**  
 1.4 Горизонтальная адвекция **озона** и его предшественников 24 1.5 **Фотохимия озона**  
 в горных районах 29 1.5.1 **Фотохимические** процессы, определяющие ОСО 29 ...  
[planetadisser.com/see/dis\\_166718.html](#) - 60k - [Кеш](#) - [Подібні сторінки](#)

Озон  
 Поскольку образование **озона** происходит главным образом в результате **фотохимических** реакций в стратосфере, здесь сосредоточена его основная масса (около 85 ...



## ЛИТПОРТАЛ

## Про Федота-стрельца

Леонид Филатов.

Скоморох-потешник

Верьте аль не верьте, а жил на белом свете Федот-стрелец, удалой молодец. Был Федот ни красавец, ни урод, ни румян, ни бледен, ни богат, ни беден, ни в парше, ни в парче, а так, вообще. Служба у Федота -- рыбалка да охота. Царю -- дичь да рыба, Федоту -- спасибо. Гостей во дворце -- как семян в огурце. Один из Швеции, другой из Греции, третий с Гавай -- и всем жрать подавай! Одному -- омаров, другому -- кальмаров, третьему -- сардин, а добытчик один! Как-то раз дают ему приказ: чуть свет поутру явиться ко двору. Царь на вид сморчок, башка с кулачок, а злобности в ем -- огромный объем. Смотрит на Федьку, как язвенник на редьку. На Федьке от страха намокла рубаха, в висках застучало, в пузе заурчало, тут, как говорится, и сказке начало...

Царь

К нам на утренний рассол  
Прибыл аглицкий посол,  
А у нас в дому закуски --  
Полгорбушки да мосол.

Снаряжайся, братец, в путь  
Да съестного нам добудь --  
Глухаря аль куропатку,  
Аль ишо кого-нибудь.

Не сможешь -- кого винить? --  
Я должен тебя казнить.  
Государственное дело --  
Ты улавливаешь нить?..

Федот

Нешто я да не пойму  
При моем-то при уму?..  
Чай, не лаптем щи хлебаю,  
Сображаю, что к чему.

Получается, на мне  
Вся политика в стране:  
Не добуду куропатку --  
Беспрременно быть войне.

Чтобы аглицкий посол  
С голодухи не был зол --  
Головы не пожалею,  
Обеспечу разносол!..

Скоморох-потешник

Слово царя тверже сухаря. Пошлет на медведя -- пойдешь на медведя, а куда деваться -- надо, Федя! Или дичь и рыба -- или меч и дыба. Обошел Федот сто лесов, сто болот, да все зазря -- ни куропатки, ни глухаря! Устал, нет мочи, да и дело к ночи. Хоть с пустой сумой, а пора домой. Вдруг видит -- птица, лесная голубица, сидит, не таится, ружья не боится...

Федот

Вот несчастье, вот беда,  
Дичи нету и следа.  
Подстрелю-ка голубицу,  
Хоть какая, да еда!

А вообще-то говоря,  
Голубей ругают зря.  
Голубь -- ежели в подливке --  
Он не хуже глухаря!..

Голубица

Ты, Федот, меня не трожь,

Пользы в энтот ни на грош,--  
И кастрюлю не наполнишь,  
И подушку не набьешь.

Чай, заморский господин  
Любит свежий галантин,  
А во мне какое мясо,  
Так, не мясо, смех один!..

Федот

То ли леший нынче рьян,  
То ли воздух нынче пьян,  
То ли в ухе приключился  
У меня какой изъян?

То ль из царских из окон  
Оглашен такой закон,  
Чтобы птицы говорили  
Человечьим языком?..

Голубица

Не твори, Федот, разбой,  
А возьми меня с собой.  
Как внесешь меня в светелку  
Стану я твоей судьбой.

Буду шить, стирать, варить,  
За обиды не корить,  
И играть тебе на скрипке,  
И клопов тебе морить!..

Федот

Что за притча -- не пойму?..  
Ладно, лезь ко мне в суму!..  
Там, на месте, разберемся,  
Кто куды и что к чему!

Скоморох-потешник

Принес Федот горлинку к себе, значит, в горенку. Сидит невесел, головушку повесил. И есть для кручины сурьезные причины. Не сладилась охота у нашего Федота. А царь шутить не любит -- враз башку отрубит. Сидит Федот, печалится, с белым светом прощается. Вспомнил про птицу, лесную голубицу. Глядь -- а средь горенки заместо той горлинки стоит красна девица, стройная, как деревце!..

Маруся

Здравствуй, Федя!.. Ты да я --  
Мы теперь одна семья.

Я жена твоя, Маруся,  
Я супружница твоя.

Что молчишь, мил-друг Федот,  
Как воды набрамши в рот?..  
Аль не тот на мне кокошник,  
Аль наряд на мне не тот?..

Федот

На тебя, моя душа,  
Век глядел бы не дыша,  
Только стать твоим супругом  
Мне не светит ни шиша!..

Был я ноне -- чуть заря --  
На приеме у царя,

Ну и дал мне царь заданье  
В смысле, значит, глухаря.

Хоть на дичь и не сезон --  
Спорить с властью не резон:  
Ладно, думаю, добуду,  
Чай, глухарь, а не бизон.

Проходил я цельный день,  
А удачи -- хоть бы тень:  
Ни одной сурьезной птицы,  
Все сплошная дребедень!..

И теперь мне, мил-дружку,  
Не до плясок на лужку --  
Завтра царь за энтот дело  
Мне оттяпает башку.

А такой я ни к чему  
Ни на службе, ни в дому,  
Потому как весь мой смысл  
Исключительно в уму!..

Маруся

Не кручинься и не хнычь!  
Будет стол и будет дичь!  
Ну-ко станьте предо мною,  
Тит Кузьмич и Фрол Фомич!

(Маруся хлопает в ладоши -- появляются  
два дюжих молодца)

Коли поняли приказ --  
Выполняйте сей же час!

Молодцы

Не извольте сумлеваться,  
Чай, оно не в первый раз!..

Скоморох-потешник

А царь с послом уже сидят за столом. Рядом -- ты глянь-ка! -- царевна да нянька. И все ждут от Феде обещанной снеди. Какая ж беседа без сытного обеда? А на столе пусто: морковь да капуста, укроп да петрушка -- вот и вся пирушка. Гость скучает, ботфортой качает, дырки на скатерти изучает. Царь сердчает, не замечает, как Федьку по матери величает. Вдруг -- как с неба: каравай хлеба, икры бадейка, тушенная индейка, стерляжья уха, телячьи потроха -- и такой вот пищи названий до тыщи! При эдакой снеди -- как не быть беседе!..

Царь

Вызывает антирес  
Ваш технический прогресс:  
Как у вас там сеют брюкву --  
С кожурою али без?..

Посол

Йес!

Царь

Вызывает антирес  
Ваш питательный процесс:  
Как у вас там пьют какаву --  
С сахарином али без?..

Посол

Йес!

Царь

Вызывает антирес  
И такой ишо разрез:  
Как у вас там ходют бабы --  
В панталонах али без?

Посол

Йес!

Нянька

Постеснялся хоть посла б!..  
Аль совсем башкой ослаб?..  
Где бы что ни говорили --  
Все одно сведет на баб!

Царь

Ты опять в свою дуду?  
Сдам в тюрьму, имей в виду!  
Я ж не просто балабоню,  
Я ж политику веду!

Девка эвон подросла,  
А тоща, как полвесла!  
Вот и мыслю, как бы выдать  
Нашу кралю за посла!

Только надо пользы для  
Завлекать его не зля --  
Делать тонкие намеки  
Невсурьез и издаля.

Нянька

Да за этого посла  
Даже я бы не пошла,--  
Так и зыркает, подлюка,  
Что бы стибрить со стола!

Он тебе все "Йес" да "йес",  
А меж тем все ест да ест.  
Отвернись -- он пол-Расеи  
Заплотнет в один присест!

Царь

Али рот себе зашей,  
Али выгоню взашей!  
Ты и так мне распужала  
Всех заморских атташей!

Даве был гишпанский гранд,  
Уж и щеголь, уж и франт!  
В каждом ухе по брильянту --  
Чем тебе не вариант?

Ты ж подстроила, чтоб гость  
Ненароком сел на гвоздь,  
А отседова у гостя --  
Политическая злость!..

Нянька

Как же, помню!.. Энтот гранд  
Был пожрать большой талант:  
С головою влез в тарелку,  
Аж заляпал жиром бант!

Что у гранда не спроси --  
Он, как попка,-- "си" да "си",  
Ну а сам все налегает  
На селедку иваси!

Царь

Я за линию твою  
На корню тебя сгною!  
Я с тобою не шуткую,  
Я сурьезно говорю!

Из Германии барон  
Был хорош со всех сторон,  
Дак и тут не утерпела --

Нанесла ему урон.

Кто ему на дно ковша  
Бросил дохлого мыша?  
Ты же форменный вредитель,  
Окаянная душа!..

Нянька

Да уж энтот твои барон  
Был потрескать недурен!  
Сунь его в воронью стаю --  
Отберет и у ворон.

С виду гордый -- "я-а" да "я-а",  
А прозорлив, как свинья,  
Дай солому -- съест солому,  
Чай, чужая, не своя!..

Царь

Ну, шпиенка, дай-то срок --  
Улеку тебя в острог!  
Так-то я мужик не злобный,  
Но с вредителями строг.

Вот ответь мне -- слов не трать!  
Где царевне мужа брать?  
Чай, сама, дурында, видишь --  
Женихов у ей не рать!

Кабы здесь толпился полк --  
В пререканьях был бы толк,  
Ну а нет -- хватай любого,  
Будь он даже брянский волк!..

Царевна

Коли ты в Расее власть,  
Дак и правь Расеей всласть,  
А в мою судьбу не суйся  
И в любовь мою не влазь!

В доме энтих атташе  
По сту штук на этаже,  
Мне от их одеколону  
Аж не дышится уже!..

Царь

Коль любовь и вправду зла,

Дак полюбишь и посла.  
А попутно мне поправишь  
И торговые дела.

Я под энтот антирес  
Сплавлю им пеньку и лес,  
Вся обчественность согласна,  
Только ты идешь вразрез!..

Царевна

Сколь бы ты не супил бровь --  
Повторяю вновь и вновь:  
Индивид имеет право  
На слободную любовь!

Может, дело наконец  
И дошло бы до колец,--  
Кабы вдруг меня сосватал  
Твой Федотушко-стрелец!..

Царь

Цыц, дуреха!.. Замолчи!..  
Тесту место у печи!  
Ну-ка, марш к себе в светлицу  
И сольфеджию учи!

А проклятого стрельца,  
Наглеца и подлеца,  
Я плетью да батогами  
Враз отважу от дворца!..

Скоморох-потешник

Был у царя генерал, он сведенья собирал. Спрячет рожу в бороду -- и шасьт по городу. Вынюхивает, собака, думающих инако. Подслушивает разговорчики: а вдруг в стране заговорщики? Где чаво услышит -- в книжечку запишет. А в семь в аккурат -- к царю на доклад.

Царь

Что невесел, генерал?  
Али корью захворал,  
Али брагою опился,  
Али в карты проиграл?

Али служба не мила,  
Али армия мала,  
Али в пушке обнаружил  
Повреждение ствола?

Докладай без всяких врак,  
Почему на сердце мрак,--  
Я желаю знать подробно,  
Кто, куда, чаво и как!..

Генерал

Был я даве у стрельца,  
У Федота-удальца,  
Как узрел его супругу --  
Так и брякнулся с крыльца.

Третий день -- ей-ей не вру! --  
Саблю в руки не беру,  
И мечтательность такая,  
Что того гляди помру!

А намедни был грешок --  
Чуть не выдумал стишок,  
Доктора перепужались,  
Говорят: любовный шок!..

Царь

Обошел меня стрелец!..  
А ведь знал, что я вдовец!  
Ну-ко мигом энту кралю  
Мне доставить во дворец!

А коварного стрельца  
Сей же час стереть с лица,  
Чтобы он не отирался  
Возле нашего крыльца!..

Генерал

Умыкнуть ее -- не труд,  
Да народец больно крут:  
Как прознают, чья затея,--  
В порошок тебя сотрут!

Дерзкий нынче стал народ,  
Не клади им пальца в рот,--  
Мы не жалуем Федота,



А народ -- наоборот!

Царь

Ты у нас такой дурак  
По субботам али как?  
Нешто я должен министру  
Объяснять такой пустяк?

Чтоб худого про царя  
Не болтал народ зазря,  
Действуй строго по закону,  
То бишь действуй... втихаря.

Ну а я уж тут как тут --  
Награжу тебя за труд:  
Кузнецам дано задание --  
Орден к завтраму скуют!..

Скоморох-потешник

Целый день генерал ум в кулак собирал. Все кумекал в поте лица – как избавиться от стрельца. Да в башке мысли от напряжения скисли. Вспомнил на досуге о старой подруге, Бабе Яге-костяной ноге. Схожу-ко к ней, она поумней!.. А та середь дубравы собирает травы, варит всяческие отравы. Как увидела генерала -- все гербарии растеряла. Соскучилась в глуши без родственной души!..

Баба Яга

Ты чавой-то сам не свой,  
Не румяный, не живой!..  
Али швед под Петербургом,  
Али турок под Москвой?..

Съешь осиновою коры --  
И взбодришься до поры:  
Чай, не химия какая,  
Чай, природные дары!

В ейном соке, генерал,  
Есть полезный минерал,--  
От него из генералов  
Ни один не помирал!..

Генерал

Полно, бабка!.. Я не хвор!..  
Отойдём-ка за бугор!..  
Расшугай ежей и белок,  
Есть сурьезный разговор.

Тут у нас один стрелец --  
Шибко грамотный, стервец!..  
Вот и вышло мне задание  
Извести его вконец!

Только как? Башку срубить -  
Дак молва начнёт трубить!..  
Не сможешь ли советом,  
Как хитрей его сгубить?..

Баба Яга

Колдуй, баба, колдуй, дед,  
Трое сбоку -- ваших нет,  
Туз бубновый, гроб сосновый,  
Про стрельца мне дай ответ!

Коль он так ретив и скор,  
Что с царем вступает в спор,-  
Пусть он к завтраму добудет  
Шитый золотом ковер.

Чтоб на ем была видна,  
Как на карте, вся страна.  
Ну а коли не добудет,--  
То добытчика вина!..

Генерал

Ай да бабка! Ай да спец!  
Вот и хлопотам конец!  
Хоть вынай тебя из ступы --  
Да министром во дворец!

Ноне с немцем нелады,  
Далеко ли до беды,  
А с тобою я готовый  
Хоть в разведку, хоть куды!

За добро плачу добром:

Хошь -- куницей, хошь -- бобром,  
А не хошь -- могу монетой,  
Златом али серебром!..

Баба Яга

Полно, голубь, не греши,

Убери свои гроши,--  
Я ведь энто не для денег,  
Я ведь энто для души.

Будет новая беда --  
Пряником спеши сюда.  
Чай, и мы в лесу не звери,  
Чай, поможем завсегда!..

Скоморох-потешник

Зовет царь стрельца, удалого молодца. Ишо не дал задание, а уж сердит заранее. Руками сучит, ногами стучит, очами вращает, в обчем, стращает. Уж так ему охота извести Федота, что ажно прямо в костях ломота!..

Царь

Раздобудь к утру ковер --  
Шитый золотом узор!..  
Государственное дело,--  
Расшибись, а будь добер!

Чтоб на ем была видна,

Как на карте, вся страна,  
Потому как мне с балкону  
Нет обзору ни хрена!

Не найдешь, чаво хочу,--  
На башку укорочу,  
Передам тебя с рассветом  
Прямо в лапы палачу!

Потешник

Пришел Федот домой, от горя немой. Сел в уголок, глядит в потолок, ясные очи слезой заволок. Маня есть кличет, а он шею бычит, ничаво не хочет, супится да хнычет...

Маруся

Ты чаво сердит, как еж?  
Ты чаво ни ешь ни пьешь?  
Али каша подгорела,  
Али студень нехорош?

Федот

Да какая там еда!  
Царь лютует -- прям беда!  
Нет на энтого злодея  
Ни управы, ни суда!

Раздобудь, кричит, ковер,  
Шитый золотом узор,  
Шириной во всю Расею,  
В сто лесов и в сто озер!..

Маруся

Не кручинься и не хнычь!  
Пусть лютует старый хрыч!  
Ну-ко станьте предо мною,  
Тит Кузьмич и Фрол Фомич!..

(Маруся хлопает в ладоши -- появляются  
два дюжих молодца.)

Коли поняли приказ --  
Выполняйте сей же час!

Молодцы

Не извольте сумлеваться,  
Чай, оно не в первый раз!

## Скоморох-потешник

Наутро Федот -- у царевых ворот. Пришел на прием, и ковер при ем. Стоит улыбается, стражи не пугается. Царь удивился, аж икрой подавился. Злоба его точит, а показать не хочет. Делает взгляд, что вроде бы рад!..

Федот

Ты вчерась просил ковер,--  
Ну дак я его припер.  
Все согласно договору --  
И рисунок, и колер.

Вся Расеюшка сполна  
На ковре отражена.  
Сей ковер тебе в подарок  
Соткала моя жена!..

Царь

Ай да ухарь! Ай да хват!  
На скольких же ты женат?  
Али ты сосватал сразу  
Цельный ткацкий комбинат?

У тебя, Федот, жена  
Хоть умна, да все ж одна!  
А соткать такое за ночь --  
Их дивизия нужна!..

Федот

Аль ковер не тешит взор?  
Аль не тот в ковре узор?  
Ну дак я его под мышку --  
Да и кончен разговор!

Чтоб не зря пропасть трудам,  
Я купцам его продам,  
И пуцай он из Расеи  
Уплывает в Амстердам!..

Царь

Мне б огреть тебя плетьюми,  
Четырьмя али пятьми,  
Чтобы ты не изгалялся  
Над сурьезными людьми!

Но поскольку я spokон  
Чту порядок и закон,--  
Вот тебе пятак на водку  
И пошел отседа вон!..

## Скоморох-потешник

Зовет царь генерала, штырь ему в забрало! У царя рожа на свеклу похожа, а когда он красный -- он на руку опасный. Бьет, зараза, не больше раза, но попадает не мимо глаза. Энто генерал на себе проверял: с начала сказки ходит в повязке!..

Царь

Ну, браток, каков итог?  
Обмишурился чуток?  
Только сей чуток потянет  
Лет примерно на пяток!

Ты у нас широк в плечах,  
А башкой совсем зачах.  
Вот умишко и поправишь  
На казенных-то харчах!..

Генерал

Упеки меня в острог  
На какой угодно срок --  
Все одно сия наука  
Не пойдет мне, дурню, впрок!

Мне бы саблю да коня --  
Да на линию огня!  
А дворцовые интрижки --  
Энто все не про меня!

Нам Федота побороть!

Царь

Ты мне, вашеблагородь,  
Брось горячку-то пороть!  
Ты придумай, как без сабли

Ну а будешь дураком --  
Не ищи вины ни в ком:  
Я тебе начищу рыло  
Лично этим кулаком!..

Скоморох-потешник

Зря генерал руки потирал: не вышло с налета -- погубить Федота. Опять у бедняги башка в напряге. А в башке -- слышь-ка!-- ну хоть бы мыслишка! Думал-думал, ничаво не надумал. Как ни крутись -- без Яги не обойтись! Поперся опять в дубраву -- искать на Федьку управу!..

Баба Яга

Ты чаво опять смурной?  
Что причиной, кто виной?  
Аль гишпанец гоношится,  
Аль хранцуз пошел войной?

Вот из плесени кисель!  
Чай, не пробовал досель?  
Дак испей -- и враз забудешь  
Про мирскую карусель!

Он на вкус не так хорош,  
Но зато сымает дрожь,  
Будешь к завтраму здоровый,  
Если только не помрешь!..

Генерал

Я опять насчет стрельца!  
Нет беде моей конца!  
Оттого я и хвораю,  
Оттого и спал с лица.

До чего ж, подлец, хитер --

Всем вокруг носы утер!  
Сколь ты тут не колдовала,  
А добыл он тот ковер!

Хоть на вид он и простак,  
А башкой варить мастак,  
Так что впредь колдуй сурьезней,  
С чувством, так твою растак!

Баба Яга

Колдуй, баба, колдуй, дед,  
Трое сбоку -- ваших нет,  
Туз бубновый, гроб сосновый,  
Про стрельца мне дай ответ!

Так!.. Эге!.. Угу!.. Ага!..  
Вот что вызнала Яга:  
Пусть он сыщет вам оленя,  
Чтоб из золота рога!..

Обыщи весь белый свет --  
Таковых в природе нет!  
Энто я тебе, голуба,  
Говорю, как краевед!..

Скоморох-потешник

Совет царь стрельца, удалого молодца. Не успел наш Федот утереть с рожипот, а у царя-злодея -- новая затея. Царь бурлит от затей, а Федька потей! В обчем, жисть у Федьки -- хуже горькой редьки!..

Царь

Ну-ко, сбрось хандру и лень  
И -- в дорогу сей же день!

Государственное дело --  
Позарез нужен олень!

Коли ты царю слуга --

Подь за горы, за луга  
И сыщи мне там оленя,  
Чтоб из золота рога.

А поди и обеспечь,  
А не то в момент узнаешь,  
Как башка слетает с плеч!..

Не гунди и не перечь,

Скоморох-потешник

Пришел Федот домой, сопли -- бахромой! Сел перед лучиной в обнимку с кручиной. Жена-красавица на шею бросается, а он к жене и не прикасается! Сидит, плачет -- горюет, значит!..

Маруся

Ты чаво глядишь сычом?  
Аль кручинишься об чем?  
Аль в солянке мало соли,  
Аль бифштекс недоперчен?

Федот

Да какой уж там обед!  
Царь замучил -- спасу нет!  
Поутру опять придется  
Перед ним держать ответ!

Этот царь лютей врага --  
Снова шлет меня в бега:  
Отыщи, кричит, оленя,  
Чтоб из золота рога!..

Скоморох-потешник

Чуть свет Федот -- у царевых ворот. Пришел на прием, и олень при ем. У царя от гнева закололо слева. Раздавил бы гниду, но не кажет виду. Сидит, зевает -- злобу скрывает!..

Федот

Чай, заждался? Добрый день!  
Глянь в окно, когда не лень!  
Ты заказывал оленя --  
Ну дак вот тебе олень!

И -- заметь! -- рога на нем  
Так и пыхают огнем,  
От него без всякой лампы  
По ночам светло, как днем!..

Царь

Тех оленей -- ты не ври! --  
Нет ни в Туле, ни в Твери.  
Что в Твери -- в самом Багдаде  
Их от силы штуки три!

А теперь прикинь, солдат,--  
Где Москва, а где Багдад!  
Али ты смотался за ночь  
До Багдаду и назад?..

Федот

Ну даешь, ядрена вошь!  
И олень тебе не гож?  
А вчерась мытарил душу:  
Вынь оленя да положи!..

Коли ты и так богат,--  
Я верну его в Багдад.  
Кто там нонича у власти? --  
То-то парень будет рад!..

Царь

Ты мне, Федька, энто брось  
Иль с башкою будешь врозь!  
Я твои намеки вижу  
Исключительно наскрозь!

Ну да ладно, за престиж  
Разве черта не простишь!  
Вот тебе пятак на водку  
И катись куды хотишь!..

Скоморох-потешник

Вызывает царь генерала -- ажно прям из-под одеяла. Генерал в панике, ищет подштанники, понимает -- зовут не на пряники! Царь на троне сидит -- на весь мир сердит. Черный от злости, как ворон на погосте!..

Царь

Сколь не бился ты, милоч,--  
Не попал Федот в силок!  
Об тебе уже составлен  
Фициальный некролог.

Только надобно решить,  
Как верней тебя решить:  
Оглоушить канделябром  
Аль подушкой задушить?..

Генерал

Оплошал я, государь!  
Вот те сабля, хочешь -- вдарь!  
Только больше тем Федотом  
Мне мозги не скипидарь!

Что дурак -- не обессудь!  
У меня иная суть!  
Мне б куды-нибудь в атаку.  
Аль на штурм куды-нибудь!..

Царь

Ты с мечом-то боевой,  
Только вот чаво усвой:  
Побеждать Федота надо  
Не мечом, а головой!

Ну а будешь так же скор,  
Как ты был до энтих пор,--  
Я тебя, коровья морда,  
Сам пристрою под топор!..

Скоморох-потешник

Наш дурак снова ум напряг. А и было того ума -- невеликие закрома. Думал-думал -- ничаво не надумал. Свистнул псов ораву -- и к Яге в дубраву. Увидала та генерала -- сиганула аж до Урала. Да опомнилась и вернулась: как бы хуже не обернулось!..

Баба Яга

Ты чавой-то не в себе!  
Вон и прыщик на губе!  
Ой, растратишь ты здоровье  
В политической борьбе!..

Спробуй заячий помет!  
Он -- ядреный! Он проймет!  
И куды целебней меду,  
Хоть по вкусу и не мед.

Он на вкус хотя и крут,  
И с него, бывает, мрут,

Но какие выживают --  
Те до старости живут!..

Генерал

Ты мне, бабка, не крути!  
Ты изыскивай пути!  
Ты придумай, как Федота  
До могилы довести!

Сколь не билась ты, Яга,  
А не вышло ни фига!  
Раздобыл Федот оленя --  
Драгоценные рога!

Ты башку себе продуй  
Да потщательней колдуй.  
Наш стрелец, как оказалось,  
Не такой уж обалдуй!..

Баба Яга

Вообще-то я хитра  
В смысле подлости нутра,  
Да чавой-то мне сегодня  
Не колдуется с утра!..

Все и колет, и болит,  
И в груди огнем палит!..  
Я давно подозреваю  
У себя энцефалит!..

Ой, чавой-то худо мне!  
Слышь, как хрумкает в спине?  
Словом, раз такое дело --  
Я вообще на бюлютне!

Генерал

Захворала -- не беда!  
Съешь лягушку из пруда!  
Нет надежней медицины,  
Чем природная среда!

Ты морочить мне мозги  
Даже думать не моги!  
Лучше всю свою подлючесть  
На работу напряги!

А полезешь на рожон --  
Выну саблю из ножон!  
Ты хотя мне и подруга,  
А порядок быть должен!..

Баба Яга

Колдуй, баба, колдуй, дед,  
Трое сбоку -- ваших нет,  
Туз бубновый, гроб сосновый,  
Про стрельца мне дай ответ!

Пусть Федот проявит прыть,  
Пусть сумеет вам добыть  
То-Чаво-На-Белом-Свете --  
Вообще-Не-Может-Быть!

Ну, Федот, теперь держись!  
Дело верное, кажись!  
Вот уж энтого заданья  
Ты не выполнишь ни в жисть!..

Скоморох-потешник

Совет царь стрельца, удалого молодца. Опять поручение государственного значения. Да когда же кончится энто мучение! А меж тем сказке -- далеко до развязки!..

Царь

Исхитрись-ка мне добыть  
То-Чаво-Не-Может-Быть!  
Запиши себе название,  
Чтобы в спешке не забыть!

А не выполнишь к утру --

В порошок тебя сотру,  
Потому как твой характер  
Мне давно не по нутру!

Так что неча губы дуть,  
А давай скорее в путь!  
Государственное дело --  
Ты ухватываешь суть?

Скоморох-потешник

Пришел Федот домой -- жутче смерти самой! Бел как мел, лицом занемел. Сел у окна -- в глазах пелена. Кинулась Маня, а он -- ноль внимания!.. Будешь в печали, коли смерть за плечами!..

Маруся

Ну-ко душу мне излей,  
Отчаво ты черта злей?  
Аль в салате по-милански  
Не хватает трюфелей?..

Федот

Я твое, Марушь, меню  
Исключительно ценю,  
Только жисть мою, Маруся,  
Загубили на корню!

Что мне делать? Как мне быть?..  
Как беду мою избыть?  
Приказал мне царь доставить  
То-Чаво-Не-Может-Быть!..

Маруся

Не печалься и не хнычь!  
Стоит только кинуть клич!  
Ну-ко станьте предо мною,  
Тит Кузьмич и Фрол Фомич!

(Маруся хлопает в ладоши -- появляются  
два дюжих молодца.)

Коли поняли приказ --  
Выполняйте сей же час!

Пауза.

Молодцы

Извиняемся, хозяйка,  
Энто дело не про нас!

Кабы схемку аль чертеж --  
Мы б затеяли вертеж,

Ну а так -- ищи сколь хочешь,  
Черта лысого найдешь!

Где искать и как добыть  
То-Чаво-Не-Может-Быть?  
Ведь его ж на свете нету,  
Сколько землю не копыть!..

Маруся

Не взыщи, мил-друг Федот,  
Не велик с меня доход!  
Знать, судьба тебе, любимый,  
Самому идти в поход!

За границей не блуди,  
В чистоте себя блюди.  
В разговоры не мешайся  
И знакомств не заводи!

Избегай пустых морок,  
Избегай кривых дорог,  
Думай больше о здоровье,  
Ешь сметану и творог!..

Федот

Ты, Марушь, того, не трусь!  
Образуется, Марушь!  
Сполню царское заданье --  
И целехоньким вернусь!

Без меня не унывай!  
Чаще фикус поливай!  
Хошь -- играй на балалайке,  
Хошь -- на пяльцах вышивай!

Ну а сунется такой,  
Кто нарушит твой покой,--  
Мне тебя учить не надо:  
Сковородка под рукой!..



## Скоморох-потешник

Ушел Федот в заморский поход. Узнал про то генерал -- последний ум потерял. Бежит наш хитрец к царю во дворец -- доложить, что стрельцу конец. Уж и дырку для ордена просверлил, толстомордина!..

Царь

Хороша ль, плоха ли весть,--  
Докладай мне все как есть!  
Лучше горькая, но правда,  
Чем приятная, но лесть!

Только если энта весть  
Снова будет -- не Бог весть,  
Ты за эдакую правду  
Лет на десять можешь сесть!..

Генерал

Докладаю: чуть заря  
Федька поднял якоря!  
Слава Богу, отвязались  
От него, от упыря!

Вот пущай он, паразит,  
По морям и егозит,--  
Нам с тобою энту харю  
Больше видеть не грозит!..

Царь

Ну-ко, нянька, подь сюды,  
Принимайся за труды --  
Рви из темечка волосья  
Те, которые седы.

А какие не седы,  
Те расчесывай в ряды.  
Да полегче гребешком-то,  
У меня там не сады!..

Нянька

Что ж чесать-то, старый черт,  
Коли лысину печет?!  
У тебя ж тут кажный волос  
Надо ставить на учет!..

И на кой тебе нужна  
В энтот возрасте жена?  
Ведь тебе же, как мужчине,  
Извиняюсь, грош цена!..

Царь

Хоть волосьев я лишен,  
А жениться я должен!  
Шах персидский тоже лысый,  
А имеет сорок жен!

Я ж хочу всего одну  
Завести себе жену!  
Нешто я в интимном смысле  
И одну не потяну?..

Нянька

Дак у шаха-то, видать,  
Есть и силушка, и статья,  
А тебя, сверчок ты дохлый,  
С-под короны не видать!

У тебя в твои лета  
Сила все ж таки не та!  
Поберег бы ты здоровье,  
Ведь тебе уж больше ста!..

Царь

Эка важность -- больше ста!  
Лишь бы кровь была густа!  
Говорят, любви покорны  
Все буквально возраста!

Так что, нянька, хошь не хошь,  
А и я на дело гош!  
Коли все любви покорны,  
Дак и я покорный тож!..

Нянька

Ты, дружок, из тех мужей,  
Что безвреднее ужей:  
Егозят, а не кусают,  
Не сказать ишо хужей!

Чтоб чужую бабу скрасть,  
Надо пыл иметь и страсть!  
А твоя сейчас задача --  
На кладбище не попасть!..

Царь (Генералу)

Ну а ты чаво молчишь  
Да медальками бренчишь?  
Аль не видишь, как поганют  
Государственный престиж?

Нянька гнет меня в дугу,  
А министр -- ни гуту!  
Ты у нас по обороне,  
Вот и дай отпор врагу!..

Генерал

Дак ведь бабьи-то суды

Про мужчин всегда худы!  
Ты в себе не сумлевайся,  
Ты любовник хоть куды!

Гордый профиль, твердый шаг,  
Со спины -- дак чистый шах!  
Только сдвинь корону набок,  
Чтоб не висла на ушах!..

Царь (Няньке)

Вот министр мне не враг,  
Все как есть сказал без врак,  
А ведь он мужик неглупый,  
Не гляди, что он дурак.

От тебя ж -- один бедлам,  
Стыд царю, конфуз послам!  
Я давно антиресуюсь,  
Ты не засланная к нам?..

Не шпионь и не вреди,  
А осмелишься -- гляди:  
Разговор у нас с тобою  
Будет крупный впереди!..

Скоморох-потешник

Едет царь к Мане -- оказывать внимание. Сам в карете сидит, деколоном смердит, за царем свита -  
- напудрена, завита, за свитою сундук -- козинаки и фундук. Все честь по чести -- едет царь к невесте!..

Царь

По заданию царя  
Федька отбыл за моря!  
В обчем, я его отседа  
Сплавил, проще говоря!

Чтоб не бедствовать одной,--  
Становись моей женой!  
А чаво?.. Мужик я видный  
И на ласку заводной!..

Маруся

Не успел ишо Федот  
Шагу сделать от ворот,  
А уж вороны слетелись  
На Федотов огород!..

Царь

Ты мне, девка, не дури!  
Предлагают -- дак бери!  
Чай, к тебе не каждый вечер  
Ходют вдовыя цари!..

Сей же час, я говорю,  
Собирайся к алтарю!  
Очумела от восторга,  
Дак нюхни нашатырю!

Маруся

Ты уж лучше, государь,  
За другими приударь!

Мне ж забота -- ждать Федота  
Да глядеть на календарь!

Царь

Полно, девка,-- слухи врут!  
Ждать стрельца -- напрасный труд.  
Он в каком-нибудь Гонконге  
Жрет какой-нибудь гриб-фрут!

Ты сама, дуреха, взвесь:  
Он-то там, а ты-то здесь!  
Нет теперича Федота,  
Был Федот, да вышел весь!

Маруся

Хоть секи меня бичом,  
Хоть руби меня мечом,--  
Все одно твоей супругой  
Я не стану ничем!

Царь

Ты, Маруся, меня не зли  
И конфликт со мной не дли!  
Мне наемни из Парижу  
Гильотину привезли!

В свете сказанного мной --  
Лучше будь моей женой!  
У меня ведь тоже нервы,

Я ведь тоже не стальной!

Маруся

Уходи, постылый, прочь  
И в мужья себя не прочь!  
Не уйдешь -- дак я могу и  
Сковородкою помочь!

Царь

Ну-ко те, что у дверей,--  
В кандалы ее скорей!  
Энто что ишо за мода --  
Сковородками в царей!

Вот помаешься в тюрьме --  
И поправишься в уме!  
Сколь ты, девка, не кобенясь,  
А поженимся к зиме!..

Маруся

Изловить меня, балда,  
Много надобно труда!  
До свиданья, друг мой ситный,  
Может, свидимся когда!..

(Маруся превращается в голубицу и  
улетает.)

Скоморох-потешник

Проплавал Федот без малого год. Ел халву, ел хурму -- а свое держал в уме! Чудес в мире -- как мух в сортире, а нужного чуда -- не видать покуда. Тревожится Федот -- время-то идет! Решил без истерики -- съезжу до Америки! Плывет Федот среди бескрайних вод, впереди -- закат, позади восход. Вдруг среди похода -- спортилась погода. Не было напасти -- и на тебе, здрасьте, корабль -- хрясь! -- и распался на части!.. Стихла гроза -- открыл Федот глаза: лежит на волне, невредимый вполне. Видит -- островок торчит, как поплавок. Добрался до берега, думал -- Америка. Вынул карту, сверил-ка -- ан нет, не Америка! Остров Буян, будь он окаян,-- может, в карте какой изъян?! Сидит Федот икает, в обстановку вникает...

Федот

Сколь по прихоти царя  
Я не плавал за моря,--  
Не видал паршивей места,  
Откровенно говоря!

Ну и остров -- прям тоска! --  
Сплошь из камня и песка.  
И доколь хватает глазу --  
Ни речушки, ни леска!

Да оно бы не беда,  
Кабы здесь была еда,--

Окажись тут лебеда бы,  
Дак сошла б и лебеда!..

Голос

Кто охочий до еды --  
Пусть пожалует сюды:  
У меня еды навалом,  
У меня ее пуды!

Вот, к примеру, получи,  
Прям из печки калачи,  
Вот жаркое из индейки,  
Вот компот из алычи!

Вот колбасы, вот сыры,  
Вот полцентнера икры,  
Вот карибские омары,  
Вот донские осетры!..

(Появляются столы с яствами.)

Федот

Энто что за чудеса?  
Энто что за голоса?  
Тут и спрятаться-то негде  
Окиян да небеса!

Окажи, хозяин, честь,  
Покажись, каков ты есть!  
Неприлично как-то гостю  
В одиночку пить да есть!

Чай, на острове твоём  
Веселей скучать вдвоем --  
Где картишки раскидаем,  
Где по чарочке нальём!..

Голос

Я бы рад, да мой портрет  
Для меня и то секрет!  
Сам порою сумлеваюсь,  
То ли есть я, то ли нет!..

У меня забот не счесть:  
Есть еда, да нечем есть,  
Есть табак, да нечем нюхать,  
Есть скамья, да нечем сесть!

Так устал за тыщу лет,  
Что не в радость белый свет!

Думал было удавиться,--  
Дак опять же шеи нет!

Федот

Ай да встреча! Стало быть,  
Я сумел тебя добыть  
То-Чаво-На-Белом-Свете --  
Вообще-Не-Может-Быть!

Чем, тоскуя да хандря,  
Жисть расходовать зазря,--  
Может, сплаваешь со мною  
До расейского царя?..

Прогуляйся, освежись,  
С белым светом подружись!  
Что за жисть без приключений, -  
Просто ужась, а не жисть!..

Голос

Я полезных перспектив  
Никогда не супротив!  
Я готов хоть к пчелам в улей,  
Лишь бы только в колектив!

Дай приказ -- и хоть куды,  
Хоть на добычу руды!  
Буду вкалывать задаром,  
Без питья и без еды!

Я к любому делу гожд,  
Я в любые двери вхожд,  
Я тебе что хошь достану,  
Хоть подкованную вошь!..

Федот

Вошь, оно, конечно, что ж?  
Вошь, оно неплохо тожд!  
Но на энтой насекомой  
Далеко не уплывешь!

Раздобудь мне лучше флот --  
Али лодку, али плот,  
Раз уж ты такой искусный  
В энтом деле полиглот!

Нам к утру, часам к пяти,  
Надо быть уже в пути,  
Потому как нас в Расее  
Заждались уже, поди!..

## Скоморох-потешник

А царь меж тем не теряет времени -- принимает посла людоедского племени. Лондоны-парижи смазали лыжи, царю остались послы пожиже! Царь перед послом так и скачет козлом: мол, вот тебе дочка, бери ее -- и точка! Знать, дела уж совсем худы, раз дошло до такой беды! Ну да ладно, бывает и хуже -- лишь бы девка была при муже!..

Царь

Добрый день, веселый час!  
Рады видеть вас у нас!  
Бери гуд, салам алейкум,  
Бона сэра, вас ист дас!

Кто вы родом?.. Сколь вам лет?..  
Вы женаты али нет?  
Не хотите ль с нашей фройлен  
Покалякать тет-а-тет?

Нянька

Перед кем ты, старый бес,  
Тут разводишь политес?  
Твой посол, я извиняюсь,  
Третий день как с пальмы слез!

Будь на ем хотя б картуз,--  
Не такой бы был конфуз,  
А на ем же из одежи --  
Ничаво, помимо бус!..

Царь

Ты -- шпиенка, энто факт!  
Что ни брякнешь -- все не в такт!  
Ты ж со всею границей  
Мне порушила контакт!

Я годами жду гонцов,  
А она их -- из сенцов!  
За кого ж тогда царевну  
Отдавать в конце концов?

Нянька

Ты взгляни ему в лицо:  
Уши врозь, в носу кольцо!  
Да и кожа вся рябая,  
Как кукушкино яйцо!..

Даже я -- чаво скрывать? --  
Не легла бы с ним в кровать!  
Дак неужто нашу девку  
За такого отдавать?..

Царь

Коли шансы на нуле,  
Ищут злата и в золе!  
Девка тоже в смысле рожи  
Далеко не крем-брюле!

Ей сойдет теперь любой --  
Хоть горбатый, хоть рябой,  
Потому как и рябые  
К нам не ломятся гурьбой!..

Нянька

Дак ведь он из диких мест,  
Что увидит, то и ест!  
Помнишь вазу из топазу?  
Слопал, ирод,-- вот те крест!

Кабы он просил, злодей,  
Лососины да груздей --  
Дак ведь жрет чаво попало,  
От фарфору до гвоздей!

Царь

Что ни просит -- он в гостях!  
Все неси ему в горстях!  
Чай, у нас нехватки нету  
Ни в фарфоре, ни в гвоздях?

Коль лосось ему претит,  
Пусть он жрет чаво хотит.  
Глядь, на сытый-то желудок  
И царевну совратит!..

Нянька

Да послы -- им дай хоть яд! --  
На халяву все съедят!  
Может, он и безопасный,  
Но пуцай за ним следят!

Ты скажи ему, как тесть:  
Жри, мол, все, но знай, мол, честь!  
Потому как он в запале  
И царевну может съесть!

Царевна

Чтоб с таким -- да выйти в свет?  
Ну уж дудки!.. Ну уж нет!..  
Он и так-то неказистый,  
Дак ишо и людоед!..

Да пуцай он, троглодит,  
Всю меня озолотит,--  
Никакой ответной страсти  
Он во мне не возбудит!

Царь

Ты посла-то отзови  
Да побудь с ним визави,  
А обтерпишься маленько --  
Там дойдет и до любви!

Коли энтот троглодит  
Твою внешность разглядит,--  
Он навеки потеряет  
К людоедству аппетит!..

Царевна

Сколь, папаша, ты ни ной,--  
Право выбора за мной!  
Отравлюся, а не стану  
Людоедовой женой!

А вот ежели придет  
С предложением Федот,--  
Для меня из кандидатов  
Энтон будет самый тот!..

Царь

Зарядила, как удов,--  
Что ни слово -- то Федот!  
Окромя Федота, нету  
Ни печалей, ни забот!

Твой Федот теперь на дне,  
В окиянской глубине,  
И -- поскольку утонувший --  
Не нуждается в жене!..

Царевна

Коли так оно и есть --  
Я отказываюсь есть!  
Вот тебе моя, папаша,  
Политическая месть!

Вот не стану есть икру,  
Как обычно, по ведру,--  
И на почве истощенья  
Захвораю и помру!..

Царь

Где ни плюнь, куды ни ткни,--  
От министров до родни --  
Все сплошные вольнодумцы,  
Все вредители одни!..

Ну и жисть -- аж в горле ком!  
Нет сочувствия ни в ком!  
Вот сыщу лесок поглуше  
И устроюсь лесником!..

Скоморох-потешник

Год прошел, другой идет -- воротился домой Федот. А дома-то нет, торчит один скелет, балки да стропила, да кругом крапива. А под карнизом комочком сизым свернулась птица, лесная голубица...

Федот

Ну-ко, женушка, давай

Стол для мужа накрывай!  
Доставай мне из духовки  
Порумяньше каравай!

Наливай ядреных щей  
Пожирней да погущей,--  
Я кощя стал тощяе  
От заморских овощей!

В цельном доме никого,  
Кроме ветра одного!  
Подозрительное дело,  
Не случилось ли чаво?

(Голубица превращается в Марусю.)

Маруся

С возвращением, Федот!  
Долго ж длился твой поход!  
Аль забыл свою Марусю,  
Что не ехал цельный год?

За границей-то, поди,  
Развлечений -- пруд пруди!  
Приглядел, небось, подружку  
Да пригрелся на груди!..

Федот

Повидал я белый свет --  
Жозефин и Генриетт,--  
Но таких, как ты, красавиц  
Среди них, Маруся, нет!

А ходил я за моря,

Хоть и долго, да не зря --  
Сполнил все ж таки заданье  
Хитроумного царя!..

Маруся

Кабы ведал ты, Федот,  
На кого ты тратишь пот,--  
Дак и шагу бы не сделал  
От родимых-то ворот!

Ты уехал -- он, срамной,  
Стал ухаживать за мной,  
Уговаривал, охальник,  
Стать евойною женой!

Федот

Да неужто?.. Ах, злодей!..  
Вот и верь теперь в людей,  
Вот и стой за честь мундира,  
Вот за службу и радей!..

Ну да ладно, я ему  
Растолкую, что к чему!  
Я его до самых пяток  
Распишу под хохлому!..

Хватит делать дураков  
Из расейских мужиков!  
Мне терять теперя неча,  
Кроме собственных оков!

Скоморох-потешник

Осерчал Федот, созвал честной народ. Решили соседи пособить Феде. Фрол взял кол, Устин взял дрын, Игнат взял ухват. И все за Федотом к царевым воротам. Навстречу им генерал, черт бы его подрал! Подскочил бочком, посверкал зрачком, произвел догляд -- и к царю на доклад!..

Генерал

Там собрался у ворот  
Энтот... как его... народ!  
В обчем, дело принимает  
Социальный оборот!

А всему виной Федот,  
Энто он мутит народ,--  
Подбивает населенье  
Учинить переворот!..

Царь

Ну а ты у нас на кой,  
С вострой саблюю такой?  
Мы ж за то тебя и держим,  
Чтоб берег царев покой!

Опосля дождя в четверг  
Дам ишо медальку сверх,

Только ты уж постарайся,  
Чтоб народ меня не сверг!..

Генерал

Ишь, медаль!.. Большая честь!..  
У меня наград не счесть:

Весь обвешанный, как елка,  
На спине -- и то их шесть!..

Охранять тебя от бед  
Мне теперь резону нет!  
Ты за собственную подлость  
Сам должен держать ответ!..

Скоморох-потешник

Дурило из дурил, а как заговорил! Хоть и злится царь,-- а попробуй вдарь! Не такое время, чтобы бить в темя. Вышел царь на крыльцо, сделал строгое лицо, а на площади народу -- вся Расея налицо!

Царь

Энто как же, вашу мать,  
Извиняюсь, понимать?  
Мы ж не Хранция какая,  
Чтобы смуту подымать!

Кто хочет на Колыму --  
Выходи по одному!  
Там у вас в момент наступит  
Просветление в уму!

Федот

Что касается ума,--  
Он светлехонек весьма:  
Слава Богу, отличаем  
Незабудку от дерьма!

Ты пошто меня скорей  
Отослал за сто морей?  
Не затем ли, чтоб жениться  
На супружнице моей?..

Царь

Энто где же ты, злодей,  
Набрался таких идей,  
Чтоб клепать чаво попало  
На порядочных людей!

Да к лицу ли энто мне --  
Приставать к твоей жене?..  
Вот и шли вас, обормотов,  
В заграничные турне!..

Федот

Ты не больно-то серчай,--  
Мы к тебе, чай, не на чай!  
Ну а будешь гоношиться,--  
Съезжу в рыло невзначай!

О тебе, о подлеце,  
Слава аж в Череповце!  
Ты всему народу в душу  
Наплевал в моем лице!..

Царь

Зря ты, Федя, для меня  
Мой народ -- моя родня.  
Я без мыслей об народе  
Не могу прожить и дня!..

Утром мажу бутерброд --  
Сразу мысль: а как народ?  
И икра не лезет в горло,  
И компот не льется в рот!

Ночью встану у окна  
И стою всю ночь без сна --  
Все волнуюсь об Расее,  
Как там, бедная, она?

А виновник -- генерал,  
Интриган и аморал!  
Энто он, коровья морда,  
Честь цареву обмарал!

Генерал



Что вы, братцы?.. Я ж за вас  
Потерял в атаке глаз!..  
Нешто я когда посмею  
Супротив народных масс!..

Оправдаю. Отслужу.  
Отстрадаю. Отсижу.  
К угнетающей верхушке  
Больше не принадлежу!..

А виновница -- Яга!  
Нет опаснее врага!  
Перед ней и сам Горыныч --  
Так,-- не змей, а мелюзга!

Ну-ко, где ты, егоза?  
Погляди людям в глаза!  
Лично я не удержуся --  
Врежу саблей два раза!..

Баба Яга

Я -- фольклорный элемент,  
У меня есть документ.  
Я вообще могу отседа  
Улететь в любой момент!

За жару ли, за пургу  
Все бранят меня, каргу,  
А во мне вреда не больше,  
Чем в ромашке на лугу!

Ну, случайно, ну, шутя,  
Сбилась с верного пути!  
Дак ведь я -- дитя природы,  
Пусть дурное, но -- дитя!

Коль судить, дак тех, двоих,  
Соучастников моих.  
Энто я по виду нечисть,  
А по сути чище их!..

Федот

Ну и ушлый вы народ --  
Ажно оторопь берет!  
Всяк другого мнит уродом,  
Несмотря, что сам урод.

Хоть вобче расейский люд

На расправу и не лют,  
Но придется мне, робяты,  
Учинить над вами суд.

Царь

Пощади меня, стрелец!  
Я -- мерзавец! Я -- подлец!  
Я сошлю себя в Воронеж,  
Я сошлю себя в Елец!..

Только не на Магадан,  
Энто мне не по годам:  
Я пока туды доеду,--  
Опасаюсь, дуба дам!

Генерал

Сознаю свою вину.  
Меру. Степень. Глубину.  
И прошу меня направить  
На текущую войну.

Нет войны -- я все приму --  
Ссылку. Каторгу. Тюрьму.

Но желательнo -- в июле,  
И желательнo -- в Крыму.

Баба Яга

А куды ж меня, вдову?  
Разве только что в Хиву!  
Я и так уж на отшибе --  
Дальше некуда! -- живу!..

Мне для отдыха души  
Подошли бы Тетюши!  
Тама в смысле медицины  
Травы больно хороши!..

Федот

Мы посадим вас в бадью,  
Кинем в море -- и адью!  
Обойдетесь и бадью,  
Не давать же вам ладью!

И неси вас окиян  
Прям на остров на Буян!  
Ну а чтоб не одичали,

Вот вам личный мой баян.

Правда, он -- моя вина! -  
Не играет ни рожна,  
Но какая-никакая,  
А культура вам нужна!

Царевна

Что касается царя,--  
Пусть он едет за моря.  
Мне евойные проблемы  
Глубоко до фонаря!

Он наказанный судьбой  
За коварство и разбой.  
Энто он, упырь проклятый,  
Разлучал меня с тобой!

Слава Богу, наконец,  
Узюрпатору конец,  
И теперь мы можем смело  
Отправляться под венец!..

Федот

Я бы рад, да мне в дому  
Две супруги ни к чему!  
Обратись на энту тему  
К неженатому кому!..

Нянька

Ты никак сошел с ума?  
Рыбка в сеть плывет сама!  
Чай, не всем такое счастье  
Достается задарма!

Али думаешь, за ней  
Мало бегают парней?  
В ейном списке кандидатов  
Есть робяты недурней!

Все с волнением в крови  
Ждут царевниной любви,  
Конкуренция такая --  
Прям хоть дустом их трави!

Даже сватались чуть свет  
Разом турок, грек и швед,--  
Дак с порогу получили  
Отрицательный ответ!

А уж нищему стрельцу  
Спесь и вовсе не к лицу.  
Забирай, дурак, царевну  
И тащи ее к венцу!..

Федот

Я не турок и не грек,  
Я -- семейный человек  
И с женой моей Марусей  
Не расстануся вовек!

Царевна

Стало быть, тебе невмочь  
Горю девичью помочь?  
Но ведь я ишо покамест  
Как-никак царева дочь!

Коли я не получу  
От тебя чаво хочу --  
Ты отправишься отседа  
Прямо в лапы к палачу!

Нянька

Где ты -- ох и горяча! --  
Ноне сыщешь палача?  
Он, когда папаню свергли,  
Тут же задал стрекача!

Нам теперь -- имей в виду! --  
Надо быть с толпой в ладу:  
Деспотизм сейчас не в моде,  
Демократия в ходу.

Уезжала б ты отсель  
В энтот... как его... в Бруссель,  
Раз такая происходит,  
Извиняюсь, карусель!

Ты прости ее, Федот,--  
У нее в уму разброд,  
У нее от книжек мысли  
Стали задом наперед.

Начиталася Дюма --  
Вот и сбрендила с ума!  
Перебесится маленько --  
Успокоится сама!..

Федот

Брось, царевна, не грусти!  
И мослами не хрусти!  
Что любовь у нас не вышла, -  
Ты за то меня прости!

Но поскольку я в долгу  
Остаться не могу,  
Я тебе в твоём несчастье --  
Как сумею -- помогу!

Я от Тулы до Торжка  
Все обшарю до вершка,  
Хоть со дна тебе морского --  
А добуду женишка!

Царевна

Я согласна!.. Только все ж  
Не любой мне будет гожд.  
Я хочу такого мужа,  
На тебя чтоб был похож!

Будь он швец там али жнец,  
Лекарь, пекарь аль кузнец,--  
У меня одно условие:  
Пусть он будет твой близнец!..

Федот

Я твою, дружок, мечту  
Обязательно учту,  
Хоть такие экземпляры  
Все в Расее на счету.

Что касается ума --  
Дубликатов мне нема.  
Впрочем, энто, я надеюсь,  
Ты заметила сама.

Ну да слово молодца  
Все ж не жиже холодца:  
Раз уж я пообещался --  
Раздобуду близнеца!

А теперь, честной народ,  
Вынь-ка рожи из бород!  
Чай, у нас не панихида,  
А совсем наоборот!

Нам теперь не слезы лить,--  
Песни петь да меды пить!..  
Ну-ко встань передо мною,  
То-Чаво-Не-Может-Быть!..

Голос

Я давно уж тут стою,  
У крылечка на краю,  
Жду, покамест ты закончишь  
Совещанию свою!..

Федот

Угости честной народ  
От заморских-то щедрот!  
Чай, они таковской пищи  
Отродясь не брали в рот.

Предложи им наяву  
Самаркандскую халву,  
И турецкую фисташку,  
И персидскую айву!

Ставь на скатерть все подряд --  
Шоколад и мармелад,  
И голландскую грудинку,  
И чухонский сервелат!

Не забудь швейцарский сыр,  
Тот, который весь из дыр!  
Закати нам пир на славу,  
Каковых не видел мир!

Ну а коль попросит кто  
Бражки граммов эдак сто --  
Так и быть!.. Сегодня можно!..  
Слава Богу, есть за что!..

Скоморох-потешник

Был и я на том пиру, ел зернистую икру. Пров ел плов, Филат ел салат. Устин ел галантин. А Федот-стрелец ел соленый огурец. А как съел он огурец, тут и сказке конец! А что сказка дурна -- то рассказчика вина. Изловить бы дурака да отвесить тумака, ан нельзя никак -- ведь рассказчик-то дурак! А у нас спокон веков нет суда на дураков!..

## Обращение к читателям.

В последние годы ощущается острая нехватка научно-популярной литературы по химии. Качество того, что все-таки есть, часто оставляет желать лучшего. Если так дело пойдет и дальше, то химики могут остаться без своего научно-популярного журнала. **Электронный журнал Химия и Химики** является попыткой хоть как-то восполнить этот пробел. Он задуман как свободное издание, рассчитанное на всех, кто интересуется химией. Целями журнала является как популяризация химии, так и изложение материала, полезного для специалистов. Мы планируем рассказывать о тех сторонах жизни химиков – ученых, технологов, преподавателей, – которые редко становятся известны массовому читателю. Кроме чисто химической направленности будет уделено внимание и другим областям знаний. Материалы, публикуемые в журнале, берутся из любых доступных и легальных источников. Журнал полностью некоммерческий, следовательно, редакция не имеет возможности выплачивать авторам гонорары. В то же время, мы обязательно указываем автора(ов) и/или на источник материала (если это является возможным). С другой стороны, свободное распространение журнала не только разрешается, но и приветствуется.

Никакая реклама (в явной форме) на страницах журнала не допускается. Желающие почитать рекламу могут воспользоваться многочисленными специализированными (или неспециализированными) изданиями. А для тех, кто хочет читать интересный и полезный материал существуют немногочисленные источники, в частности - **электронный журнал Химия и Химики**.

При использовании материалов журнала не забывайте делать ссылки.

Желающие направить для журнала статьи, отзывы пожелания или замечания могут сделать это по адресу:

**[chemistryandchemists@gmail.com](mailto:chemistryandchemists@gmail.com)**.

(Для статей и др. материалов просьба в графе "тема сообщения" [subject] указать **article**, в случае замечаний и предложений в графе "тема" укажите **remark**).

Редакция гарантирует сохранение авторства и согласование возможных правок. В то же время, редакция не обязательно разделяет точку зрения автора и не несет ответственности за содержание опубликованных материалов.

Во втором номере журнала мы учли ряд замечаний и пожеланий, которые получили после выхода первого номера. Следующие выпуски журнала будут выходить по мере накопления материала без строгого соблюдения периодичности.

С уважением,

к.х.н. В.Н. Витер.

Над журналом работали:

Витер В.Н.

окончательный вариант – 17.08.2008 г.

Зубко А.В.

Гвоздь А.Н.