

В.Г. СЫРКИН

Новые карбонильные материалы

СЕРИЯ XI-1965

Новое
в жизни

8

наука
техника

ХИМИЯ

В. Г. СЫРКИН,
кандидат технических наук

НОВЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Издательство «Знание»
Москва 1965

ХИМИЯ И ТЕХНИКА

Невозможно представить себе развитие всех новых отраслей науки и техники без применения химии для получения целого ряда изделий, обладающих уникальными свойствами.

В этой книжке рассказывается о свойствах, способах получения и о применении очень интересного и важного класса химических соединений — карбониллов металлов, роль которых в техническом прогрессе возрастает с каждым днем.

На примере карбонильных материалов можно проследить, как химия проникает буквально во все отрасли промышленности — электротехнику, радиотехнику, вычислительную технику, авиацию, космонавтику, бионику, пищевую и легкую промышленность...

В каждом радиоприемнике и телевизоре современной конструкции имеются катушки индуктивности с сердечниками, настраивающими контур. Эти сердечники изготовлены из карбонильного железа.

Карбонилы металлов позволяют получить особо чистые металлы, высокодисперсные порошки с идеальной сферической формой и особой микроструктурой частиц, порошковые и пленочные материалы с заданным составом, входящих в них компонентов.

Необыкновенные свойства придает обыкновенному карбонильному железу специальная обработка, которая освобождает металл от малейших примесей других элементов. Карбонильные соединения выступают и в роли катализаторов, в сотни раз ускоряющих многие химические реакции.

Подобно фокуснику карбонилы превращают различные вещества в материалы, из которых можно сделать пряжу, изящный шелковый платок, несгораемую киноплёнку или фотобумагу сочного коричневого цвета, лекарство, мыло и даже пищевые продукты.

Карбонильные соединения, являясь прекрасными антидетонаторами моторных топлив, не только успешно конкурируют с ядовитым тетраэтилсвинцом, но в самом ближайшем будущем, возможно, начнут его вытеснять.

Особенно большую роль играют карбонильные материалы в тех отраслях науки и техники, где требуются высокая надежность, малые габариты и вес. Немало ученых в настоящее

время работают над проблемой получения тонких ферромагнитных пленок для электронно-счетных решающих устройств. Крошечная пленка, состоящая из сложной узорной схемы, заменяет десятки радиоламп и других деталей. Микроминиатюризация радиоэлектронной аппаратуры позволяет не только в десятки и сотни раз уменьшить габариты электронно-счетной вычислительной машины, но и значительно расширить ее так называемый предел возможности, т. е. объем хранящейся в ней информации.

Как видите, химия и, в частности, химия карбониллов, успешно соперничают с физическими методами в науке и технике.

ПОЧЕМУ УГАСАЛИ ФОНАРИ

Любопытна история открытия класса карбонильных соединений.

В конце прошлого века для освещения улиц использовали светильный газ, который получали газификацией различных масел в газогенераторах. Однако широкому распространению газовых фонарей мешал существенный недостаток: яркость их свечения постепенно падала. Поэтому приходилось часто менять сетки колпачков накаливания.

Пытаясь разгадать причину уменьшения яркости свечения фонарей, химики обнаружили, что на сетках накаливания постепенно образуется красно-бурый налет окислов железа. Откуда берутся эти окислы?

В результате многолетних кропотливых исследований ученые определили, что окислы на сетках фонарей возникают при распаде и окислении пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — нового, ранее неизвестного химического соединения.

А в 1891 г. Варт в Германии, Бертелю во Франции и Монд в Англии одновременно выделили в чистом виде пентакарбонил железа путем обработки железных стружек и опилок окисью углерода.

Сразу стало понятным появление карбонила и в светильном газе: присутствующая при газификации масел окись углерода частично реагировала с железным корпусом газогенератора и трубопроводов, в результате чего образовывался карбонил.

Позже пентакарбонил железа обнаружили в других процессах, где окись углерода встречалась с железом. Карбонил нашли, например, в составе газа при обжиге кокса, а также в компремированном водороде.

На одном химическом предприятии необходимо было удалить примесь окиси углерода из газообразного водорода, т. е. произвести его очистку. Окись углерода под большим давлением отводили по металлической трубе с никелевыми вентилями.

ми. Через некоторое время вентили стали выходить из строя: их заклинивало, и они переставали вращаться. Проверкой было установлено, что окись углерода образовывала с никелем, из которого были сделаны вентили, жидкий тетракарбонил никеля, моментально разлагающийся на металлический никель, забивающий все пазы.

Наблюдая за карбонилами металлов, специалисты пришли к заключению, что эти вещества играют важную роль во многих химических процессах.

Интерес ученых к классу карбонильных соединений стал возрастать, и начались систематические исследования. В начале XX века были получены карбонилы некоторых других металлов: вольфрама, молибдена, кобальта и других.

ЖИДКОСТЬ В ЗАБЫТОМ БАЛЛОНЕ

Началу промышленного получения карбониллов помог случай, происшедший в 1916 году на одном из заводов, где решили использовать старый стальной баллон, в котором несколько лет хранили под давлением смесь водорода и окиси углерода.

Баллон вскрыли и обнаружили в нем светло-коричневую жидкость с запахом, напоминающим запах дорожной пыли.

Жидкость исследовали и установили, что в баллоне образовалось малоизвестное до сих пор соединение — пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Как же он попал в баллон?

Водород, восстановив окислы железа, которые всегда покрывают поверхность стали, чрезвычайно активизировал железо корпуса баллона, и оно вступило во взаимодействие с окисью углерода. Этому способствовали давление в баллоне и солнечные лучи, согревавшие баллон, когда он валялся под открытым небом.

Создав подобные условия для смеси водорода и окиси углерода в специальном реакторе, на заводе получили большое количество пентакарбонила железа.

ПЕРВОЕ ЗНАКОМСТВО С КАРБЕНИЛАМИ

Что же представляет собой класс карбонильных соединений?

Карбонилы металлов — это соединения металлов с группой CO, или, как ее называют химики, с карбонильной группой.

В обычных условиях почти все карбонилы представляют собой кристаллические порошки различного цвета: карбонил вольфрама — маленькие прозрачные кристаллики, карбонил иридия — ярко-зеленые огоньки, карбонил кобальта — крупные оранжевые кристаллы.

Из всех существующих карбониллов металлов только четыре карбонила — никеля, железа, рубидия и осмия — жидкости

желтовато-коричневого цвета с неприятным запахом и очень ядовитые, особенно тетракарбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$. От ничтожной примеси паров $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в воздухе человек может погибнуть.

Высокая токсичность карбониллов объясняется тем, что связь углерода и кислорода в карбонильной группе CO слабее, чем в свободной молекуле окиси углерода CO . Поэтому группа CO в отличие от молекулы CO чрезвычайно легко окисляется. Попадая в кровь человека через легкие, она интенсивно реагирует с гемоглобином крови; образуется карбооксигемоглобин, не способный поглощать кислород, в результате чего наступает «кислородное голодание» организма.

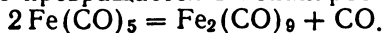
И в то же время как раз наиболее токсичные карбонилы железа и никеля являются для промышленности наиболее ценными со многих точек зрения продуктами. Их производят в больших количествах химические заводы во всех технически развитых странах.

По внешнему виду и по физическим свойствам карбонилы железа и никеля напоминают керосин или бензин. Они легко воспламеняются и могут на воздухе даже взорваться. Эти соединения очень хорошо растворяются в органических растворителях, диамагнитны и почти не обладают дипольным моментом.

Но говорить «карбонил железа» — не очень точно. Кроме обычного, одноядерного, карбонила железа — пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ существуют и многоядерные — нонакарбонил железа $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и тетракарбонил¹ железа $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$.

В отличие от одноядерных карбониллов металлов многоядерные, как это видно на примере карбониллов железа, имеют не один, а несколько центральных атомов металла. Их свойства резко отличаются от одноядерных: при обычных условиях они всегда имеют кристаллическую форму, почти не растворяются в органических растворителях, гораздо менее стойки.

Одноядерные карбонилы легко можно перевести в многоядерные. Например, пентакарбонил железа уже под воздействием света легко превращается в нонакарбонил:



А если собрать кристаллы нонакарбонила в трубку и нагреть до 100° в атмосфере углекислого газа, то при резком охлаждении на стенках трубки образуются зеленые кристаллики тетракарбонила железа $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$.

Существуют целые «семьи» карбониллов одного и того же металла и, по аналогии с железом, можно проследить образование многоядерных карбониллов и у других металлов.

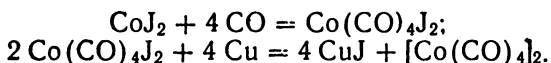
¹ Пента, наона и тетра — по латыни пять, девять и четыре (числа соответствуют количеству групп CO).

Поскольку жидкие карбонилы не проводят электричества, при их транспортировке по трубам может образоваться статическое электричество от трения жидкости о стенки трубы. Поэтому для безопасности трубы нужно заземлять.

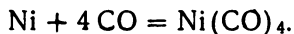
С химической точки зрения карбонилы довольно инертны. Наиболее характерны для них реакции замещения не всех, а одной или нескольких групп СО как нейтральными молекулами (спиртов, аминов), так и радикалами.

Легко, например, получить карбонилгидриды — $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$; их металллические соли — $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$; карбонилгалогениды — $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ или $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{J}_2$; карбонилнитрозилов — $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$; карбонилцианиды — $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_5]$; карбониламмиакаты — $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$; карбонилоспирты — $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{OH})$ и др.

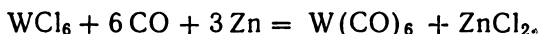
Получают карбонилы несколькими способами. Карбонил кобальта, например, образуют воздействием окиси углерода на галогениды или сульфиды металлов в присутствии меди:



Действуя окисью углерода на металлы, можно получить карбонил никеля:



При взаимодействии окиси углерода с безводными хлоридами металлов в присутствии восстановителя, например цинка, получается карбонил вольфрама:



Из этих способов сравнительно хорошо разработан лишь второй.

Одно из самых важных свойств карбониллов — летучесть. Они способны распадаться на металл и свободную окись углерода при очень низкой температуре. Температура кипения тетракарбонила никеля $+43^\circ\text{C}$, пентакарбонила железа $+103^\circ$. А нижний порог разложения этих карбониллов лежит где-то около $60\text{--}80^\circ$. Таким образом, у пентакарбонила железа он находится даже ниже, чем его температура кипения.

Итак, первое знакомство с карбонилами состоялось. Но пока это, как говорят, «шапочное» знакомство. Ниже мы рассмотрим возможности карбониллов и материалов на их основе и узнаем, почему химики так дорожат дружбой с этими коварными соединениями.

СЕКРЕТ СТРОЕНИЯ РАСКРЫТ

Вокруг класса карбонильных соединений разгорелись споры: каков характер их химических связей?

Одни ученые считали, что карбонилы — это соли псевдокислот типа $\text{H}_m(\text{CO})_n$. Другие относили их к продуктам

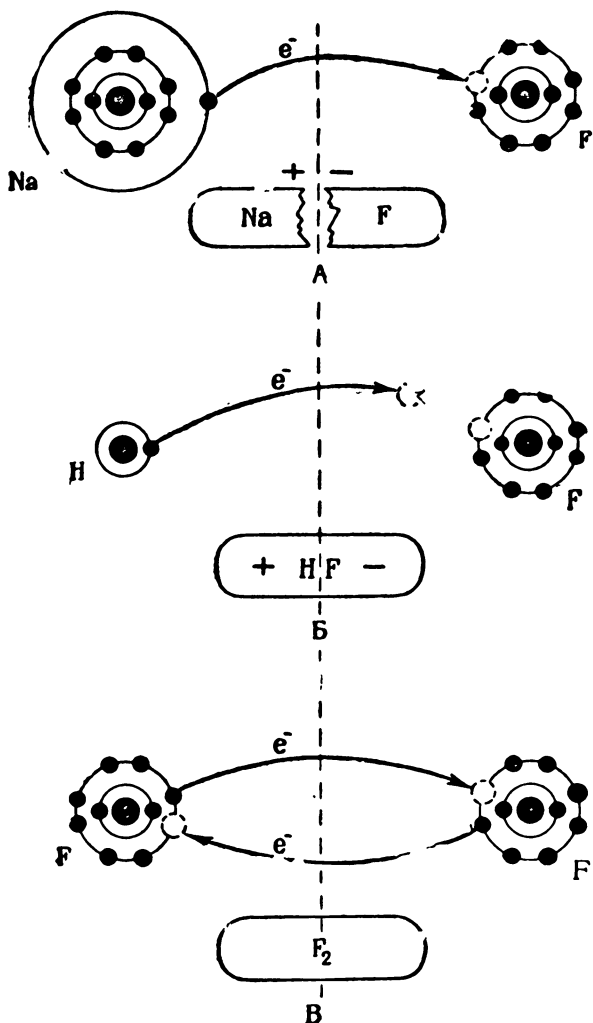


Рис. 1. Типы неорганических молекул:
 А. Ионный тип. Электрон передается атому фтора для заполнения его орбиты, образуя ионы;
 Б. Полярный тип. Электрон оттягивается к атому фтора, образуя электрические заряды;
 В. Неполарный тип. Электронная пара принадлежит сразу двум атомам, молекула нейтральна.

взаимодействия радикала, которым они считали группу CO, с металлом.

Из курса общей химии известны три типа молекул, образующихся в соответствии с тремя типами связи — ионной, полярной и неполярной (рис. 1).

Однако эта теория химических связей не объясняет строения, например, пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, где к атому железа присоединены целых 5 групп CO вместо одной.

Когда обнаружили, что карбонилы по сравнению с солями диамагнитны и очень плохо проводят электричество, то стало ясно, что строение карбониллов надо объяснять как-то иначе.

Решили применить координационную теорию, согласно которой атом железа (акцептор) стремится заполнить свои внешние электронные оболочки до полного соответствия структуре электронных оболочек ближайшего за ним инертного газа — криптона. Заполнение оболочек происходит за счет электронов окиси углерода, которая служит как бы донором. От каждой карбонильной группы CO железо получает по два электрона, но только в совместное владение.

Заполнение оболочек железа до структуры криптона идет постадийно: сначала под воздействием окиси углерода два электрона с внешней орбиты атома железа переходят на третью электронную орбиту, а затем атом железа получает недостающие электроны. Так как для «насыщения» достаточно 10 электронов, то атом железа связывается с пятью карбонильными группами CO. Так возникает новое соединение — пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

На рис. 2 видно, что одна из пяти карбонильных групп CO должна иметь слабую связь. Исследования подтвердили, что она легко вытесняется галогенами и выделяется при облучении светом.

Большая роль в изучении строения карбониллов различных металлов принадлежит советским ученым и, в частности, профессору Б. Ф. Ормонту, который на основании процесса заполнения электронных орбит создал теорию устойчивости карбонильных соединений. На устойчивость карбониллов влияют также число карбонильных групп CO вокруг центрального атома и его первоначальная валентность.

У карбониллов некоторых металлов существуют химические связи обычного типа. Например, атому цезия легче потерять один-единственный электрон внешней орбиты, чем получить извне 31 электрон для приобретения структуры инертного газа. Поэтому карбонил цезия CsCO имеет ионную связь. Существуют карбонилы также и с ковалентной связью.

Как же выглядит в пространстве молекула карбониллов металлов? На рис. 3 показаны молекулярные решетки наиболее распространенных карбониллов — железа и никеля, взятые нами из работы Б. Ф. Ормонта. Молекула пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ имеет конфигурацию тригональной бипирамиды, а молекула тетракарбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — правильного тетраэдра. В центре этих геометрических фигур расположены атомы металла, а по углам — атомы кислорода. Атомы углерода находятся между металлом и кислородом.

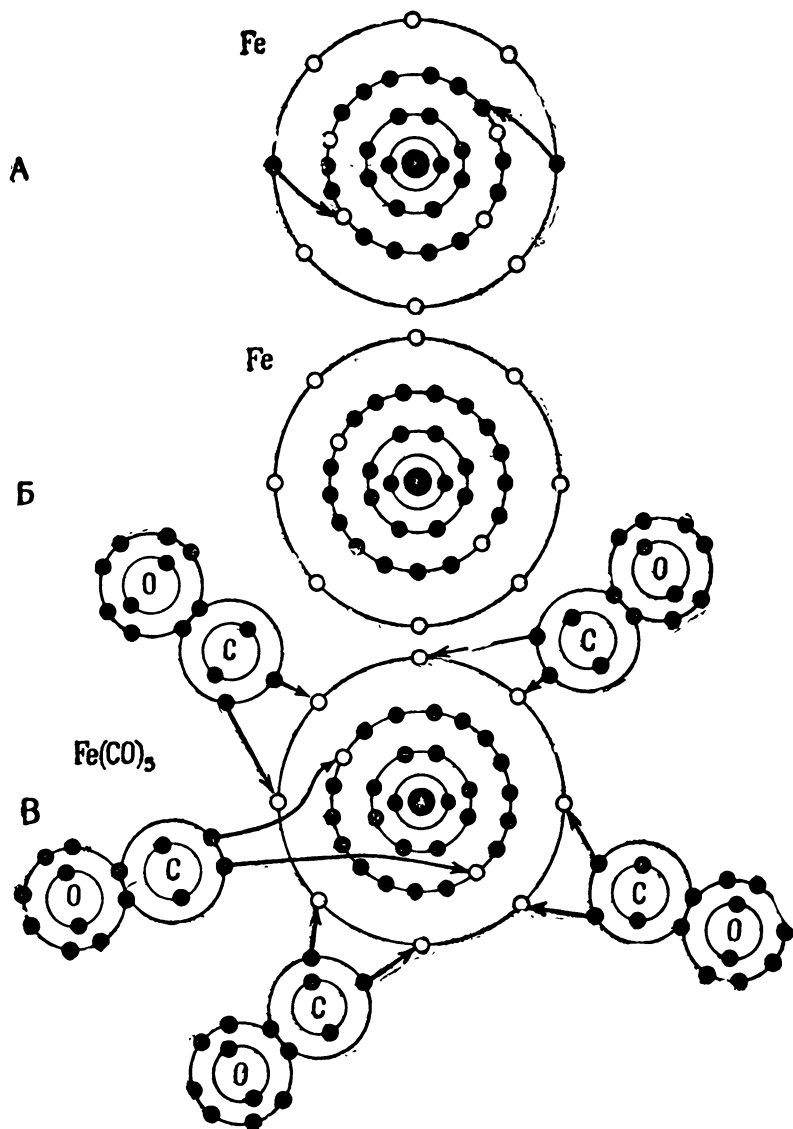


Рис. 2. Так раскрыли «секрет» строения пентакарбонила железа.
 А. Атом железа имеет не полностью заполненные электронами внешние орбиты. Пустые кружочки — места для электронов.
 Б. Под воздействием СО два электрона с внешней орбиты атома железа переходят на третью — электронную орбиту.
 В. Атом железа получает недостающие электроны от пяти молекул СО. Как видно из схемы, пятая молекула должна иметь слабую связь, что и имеется в действительности — она легко вытесняется галоидами.

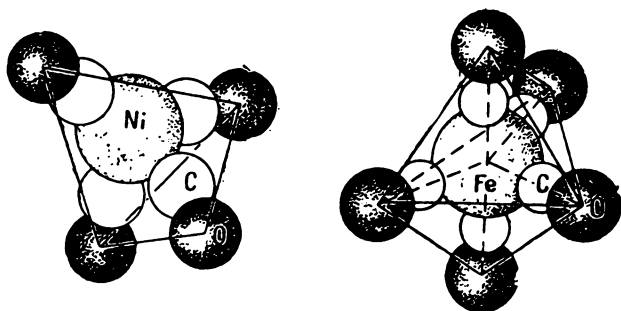


Рис. 3. Структура молекул тетракарбонила никеля и пентакарбонила железа.

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ УСКОРИТЕЛЬ

Во всех технически развитых странах, в том числе и в СССР, в отдельную отрасль индустрии выделено производство различных катализаторов химических процессов. Их производят промышленным способом в огромных масштабах.

Прекрасными катализаторами являются и карбонильные соединения. Тетракарбонил никеля катализирует, например, процесс получения ценного восстановителя гидрохиона, необходимого для проявления негативов в фотографии. Кроме того, он значительно ускоряет образование различных алифатических и ароматических карбоновых кислот из того же ацетилена, но в присутствии не воды, а водорода. Применение карбонила никеля позволяет резко снизить давления, которые при этом процессе иногда достигают 1,5 тыс. атм. Карбонилы никеля, железа и кобальта ускоряют и процессы получения карбоновых кислот из олефинов, опиртов, эфиров при взаимодействии их с окисью углерода. В присутствии карбонильных катализаторов образуются всевозможные альдегиды, эфиры, спирты и амины.

Из ароматических олефинов с помощью карбонил-катализаторов можно получить, например, такое важное сырье для текстильной промышленности, как анилин, служащий основой красителей.

Огромное значение для легкой промышленности имеет целлюлоза. Она и ее производное — метилированная целлюлоза — являются основным сырьем для производства искусственного шелка, а теперь и искусственной шерсти. Химическая формула кофточки из объемной искусственной пряжи чуть ли не равна длине самой пряжи. Если разорвать формулу, она будет иметь такой вид (рис. 4). Тетракарбонил никеля активно катализирует вызревание целлюлозы из природных материалов,

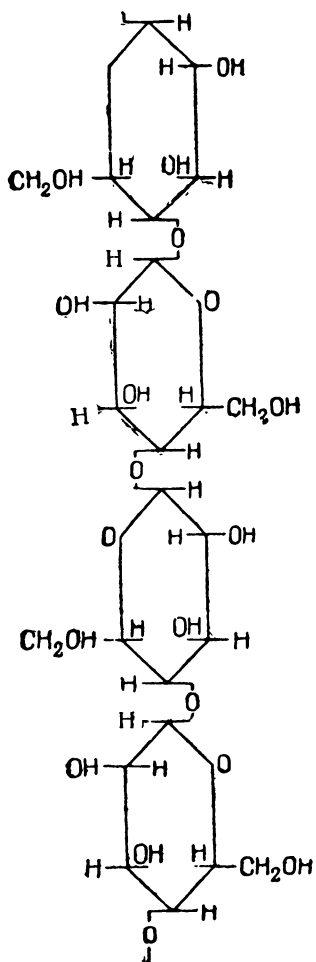


Рис. 4. Формула целлюлозы.

например из древесины. В природе это соединение является основой клеточных стенок растений, поэтому его часто называют клетчаткой. Особенно много целлюлозы содержит хлопок. А теперь можно получить клетчатку искусственным путем с помощью карбониллов.

Химические волокна все чаще вытесняют природные. Подсчитано, что в 1970 г., например, удельный вес химических волокон в балансе текстильного сырья страны возрастет до 38,5%. Экономия от замены натуральных волокон химическими составит более двух миллиардов рублей!

Из целлюлозы вырабатывают не только искусственные шелк и шерсть, но пластмассы и киноленту.

Карбонильные соединения в качестве катализаторов могут быть применены в медицине. Если к ацетиленовым карбонилам типа $\text{CH}_2(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{C} = \text{CH}$ прибавить карбонил никеля, то он самопроизвольно превращается в ценнейший антибиотик — альфаметиленбутиролактон.

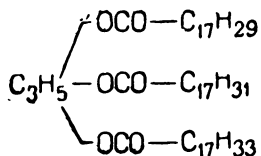
ОБ ОДНОМ ЗАБЫТОМ МЕТОДЕ

С карбонилами связана одна из первых попыток превращения различных растительных масел в твердые жиры, из которых делают маргарин, мыло, стеарин.

На свечном и стеариновом заводе в Санкт-Петербурге русский заводчик А. А. Жуков в начале нашего века опытным путем установил, что высокодисперсный металлический никель в момент выделения из тетракарбонила никеля является прекрасным катализатором реакции отверждения жиров.

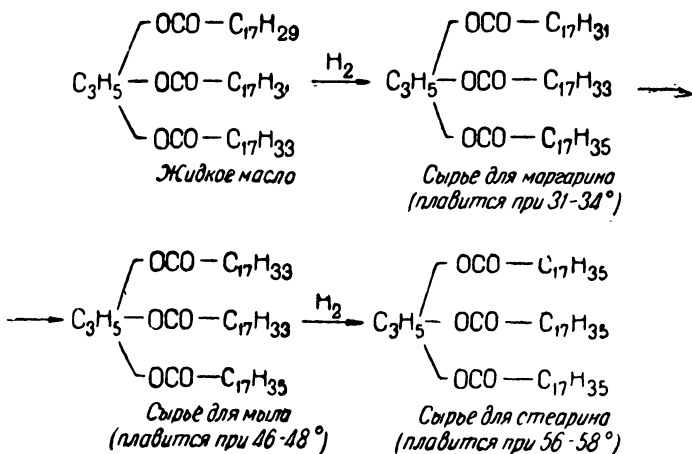
Растительные масла представляют собой смесь различных триглицеридов — соединений глицерина с тремя ненасыщен-

ными жирными кислотами, например, линоленовой $C_{18}H_{30}O_2$, линолевой $C_{18}H_{32}O_2$ и олеиновой $C_{18}H_{34}O_2$ ¹.



Если обработать нагретый до 200° жидкий жир водородом в присутствии металлического никелевого катализатора, то в результате насыщения жирных кислот триглицерида водородом, их изомеризации и частичной переэтерификации произойдет отверждение жира. Этот процесс называется гидрогенизацией.

Насыщение водородом происходит постепенно, и в зависимости от степени насыщения можно получить твердые жиры с различными точками плавления, необходимыми для производства маргарина, мыла и стеарина:



Изомеризация заключается в получении различного геометрического расположения двойной связи между двумя атомами углерода одной, двух или всех трех кислот глицерида. Например, жидкая олеиновая кислота $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ может иметь такие твердые изомеры:

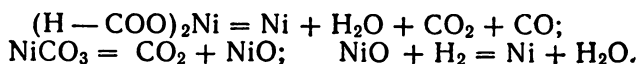
а) $CH_3(CH_2)_{14}CH=CHCOOH$ (плавится при 59°),

¹ Три кислоты для простоты изложения указаны условно; в действительности их гораздо больше — от $C_nH_{2n-2}O_2$ до $C_nH_{2n-12}O_2$.

б) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ (плавится при 34°).

Переэтерификация — изменение геометрического положения самих кислот в триглицериде; она оказывает влияние на температуру плавления получающихся отвержденных жиров.

Процесс гидрогенизации жиров не будет протекать без катализатора — металлического никеля. Никель получают из различных соединений осаждением прямо в горячем масле, чтобы в момент выделения он не окислялся и не потерял каталитических свойств. Такими соединениями могут быть формат $(\text{H}-\text{COO})_2\text{Ni}$ или карбонат никеля NiCO_3 , легко превращающиеся в каталитический никель:



Жуков еще в 1907 г. предложил использовать для получения каталитического никеля тетракарбонил никеля. Он растворял его в жидких маслах, нагревая до выделения никеля, и после обработки водородом получал твердые жиры, пригодные для изготовления маргарина, мыла и стеарина.

С началом первой мировой войны Жуков оставил опыты, и его метод был забыт.

СТРЕЛЯЮЩИЕ АВТОМОБИЛИ

Нередко причиной быстрого выхода из строя автомобильных двигателей бывают взрывы выхлопного газа; к тому же они снижают мощность мотора и загрязняют воздух.

С момента начала использования автомобильного транспорта началась борьба с детонацией топлива (именно так называют взрывы и хлопки в двигателях).

Работа автомобильного двигателя внутреннего сгорания основана на использовании энергии периодических взрывов в цилиндрах, где газовая смесь поджигается с помощью электрической искры. Эффективность работы мотора зависит от степени сжатия смеси перед взрывом: чем больше сжатие, тем выше эффективность двигателя. Однако существует предел сжатия, после которого начинается детонация топливной смеси.

Оптимально допустимая степень сжатия характеризуется так называемым октановым числом топлива: чем оно больше, тем сильнее можно сжать смесь, а значит, и повысить эффективность работы двигателя.

Повысить октановое число можно с помощью антидетонаторов — химических веществ, присадка которых в ничтожных количествах значительно повышает допустимую степень сжатия. Особенно хорошим антидетонатором считается ТЭС —

тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$. Пентакарбонил железа по эффективности приближается к нему.

В 1926 г. немецкая фирма «Рибек» стала торговать новым горючим — моталином с присадкой пентакарбонила железа. Но вскоре высокооктановый моталин перестали покупать: пентакарбонил железа, разлагаясь на поршневых кольцах мотора, забивал их выделяющимся железом. Поршни в цилиндрах заклинивало, и автомобиль останавливался.

Ровно тридцать лет понадобилось, чтобы разработать новый, очень эффективный карбонильный антидетонатор — циклопентадиенилтрикарбонил марганца $C_5H_5Mn(CO)_3$, или ЦТМ. Он увеличивает, так же, как и тетраэтилсвинец, октановое число бензинов. А добавки ЦТМ к низкооктановым автомобильным бензинам А-55 и А-66 повышают их октановое число больше, чем такое же количество ТЭС. Но главное — новый антидетонатор не токсичен и не отравляет атмосферу.

В настоящее время ведутся интенсивные работы по стабилизации бензиновых растворов на основе еще одного антидетонатора — карбонила марганца $Mn_2(CO)_{10}$. По своей эффективности этот карбонил и его производные не уступают ЦТМ, а производство его гораздо проще и дешевле, так как не требует ценного продукта циклопентадиена.

Успешно разрабатывают новые антидетонаторы советские ученые академик А. Н. Несмеянов и В. А. Зайцев с сотрудниками.

Пентакарбонил железа в качестве антидетонатора теперь не используют. Он стал известен именно благодаря применению в качестве антидетонационной присадки, и дальнейшие исследования привели к его широкому внедрению в другие, не менее важные отрасли народного хозяйства.

КАРБОНИЛЫ И ФОТОГРАФИЯ

Мы уже упоминали, что тетракарбонил никеля способствует получению гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$, который используют в качестве восстановителя солей серебра при проявлении фотографий.

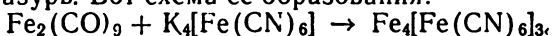
Обычный процесс фотографии состоит в том, что засвеченные с разной интенсивностью места фотографической эмульсии сначала проявляют, а затем оставшееся незасвеченным галоидное серебро связывается закрепителем, и водорастворимый комплекс смывается водой. В результате на бумаге остается серебро, являющееся основой фотографического отпечатка.

На получение фотографий расходуется огромное количество серебра. Ученые давно стремятся разработать процесс фотографирования без участия серебра. Вспомнили о карбонильных соединениях,

Немецкие исследователи предложили интересный метод получения карбонильной светочувствительной эмульсии. Бумагу пропитывают в темноте пентакарбонилем железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$. После экспонирования на свету и промывки в воде на бумаге остаются оранжево-коричневые отпечатки. Они возникают в результате фотохимического превращения пентакарбонила железа под действием квантов света в нонакарбонил железа:



Коричневые отпечатки можно превратить в синие, если промыть фотоизображение в подкисленном растворе желтой кровяной соли. В результате этого процесса получается берлинская лазурь. Вот схема ее образования:



Карбонильный метод получения фотоотпечатков очень прост и экономит серебро.

Неустойчивость пентакарбонила железа к свету еще раньше (в 1924 г.) была использована Франкенбургом для приготовления синих копировальных бумаг, «синек».

В принципе изготовление «синек» и фотобумаги почти ничем не отличается от описанного выше процесса изготовления фотобумаги. Теперь копировальные бумаги делают другим методом, но называют их по-прежнему «синьки».

ПУДРА ИЗ... ЖЕЛЕЗА

На одной опытной установке по производству карбонила железа как-то обнаружили, что сброс давления из реактора происходит чересчур медленно. Разбирая магистраль, аппаратики увидели, что она вся забита какой-то рыхлой порошковой массой, напоминающей дамскую пудру, но только очень темную. Порошок исследовали под микроскопом и установили, что он состоит из круглых шариков диаметром от 1 до 15 мк. А некоторые шарики были особенно мелкими — диаметром менее микрона. Поэтому действующие между ними силы сцепления связывали их между собой в длинные нити, толщиной в 1 шарик и длиной в 10—20 шариков. Химический анализ показал, что шарики представляют собой абсолютно чистое или окисленное карбонильное железо.

Условия термического разложения пентакарбонила железа можно подобрать таким образом, чтобы получить или тяжелый порошок из сферических частиц железа, или легкую пушистую вату, состоящую из тончайших железных нитей. В некоторых случаях получали железо в виде микроскопической пленки толщиной от нескольких ангстрем до нескольких десятков микрон.



Рис. 5. Под электронным микроскопом видно, что срезы железных шариков, полученных карбонильным методом, имеют луковичное строение.

Карбонильные материалы обладают уникальными электромагнитными свойствами. Это объясняется особой внутренней структурой шарообразных частиц порошка карбонильного железа. Когда срезы шариков были исследованы под электронным микроскопом, то ученые увидели, что каждый шарик очень похож на обычную разрезанную пополам луковицу (рис. 5), со слоями неодинаковой толщины и различной окраски.

ЖЕЛЕЗНАЯ ЛУКОВИЦА

Долгое время процесс формирования «луковицы» объясняли таким образом.

Вначале из распадающегося пентакарбонила железа образуются шарообразная железная микрочастица (зародыш) и газообразная окись углерода. Поскольку железо является катализатором реакции распада окиси углерода на углерод и двуокись углерода, то на поверхности зародыша, кроме продолжающего оседать железа, образуется также свободный углерод. По мере насыщения растущего слоя углеродом замедляется распад окиси углерода, так как прекращается каталитическое действие железа. Тогда вновь начинает преобладать реакция образования железа, оно вновь катализирует реакцию распада окиси углерода и т. д.

После многократного повторения процесса вокруг зародыша образуются слои железа, чередующиеся со слоями, содержащими, кроме железа, углерод.

Эта так называемая к а т а л и т и ч е с к а я теория оказалась несостоятельной, когда процесс терморазложения пентакарбонила стали осуществлять в присутствии аммиака. Ведь аммиак является ингибитором реакции распада окиси углерода и предотвращает выделение углерода, загрязняющего железо.

При проведении процесса в присутствии аммиака свободный углерод, как показал химический анализ порошка, действительно полностью отсутствовал. Казалось бы: раз отсутствует углерод, то и не должно быть луковичного строения. Но луковица ...продолжала существовать!

Правда, к этому времени кандидат технических наук А. А. Петрова обнаружила отдельные частицы, не имеющие

луковичного строения. Зато они были у порошков, полученных как в присутствии, так и в отсутствие аммиака. Значит, надо было искать иное объяснение образованию луковичы.

ОБНАРУЖЕНЫ ВИНОВНИКИ!

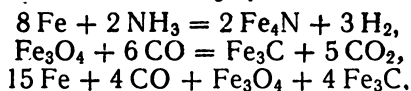
Группой московских ученых вместе с автором этой брошюры выдвинута новая теория, которая объяснила луковичное строение частиц карбонильного железа наличием побочных химических реакций.

Согласно этой теории, пары пентакарбонила железа, поступающие в верхнюю часть аппарата разложения, вначале смешиваются с аммиаком и нагретой окисью углерода, которой заполнен аппарат. Пары карбонила, контактируя с нагретой газовой смесью, частично претерпевают термическое разложение с выделением атомарного железа и окиси углерода.

Близко расположенные атомы ассоциируются, образуя зародыши кристаллов железа, которые представляют собой микрочастицы сферической формы, соответствующей минимуму свободной энергии.

На поверхности зародышей за счет притока к ним тепла из окружающей газовой среды начинается и постепенно идет до конца термический распад остающейся основной части паров пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Образуются сферические частицы, которые перемещаются по всему объему аппарата.

Наряду с распадом паров пентакарбонила железа по реакции $\text{Fe}(\text{CO})_5 = \text{Fe} + 5\text{CO}$ на поверхности формирующихся частиц протекают побочные реакции образования нитрида Fe_4N , цементита Fe_3C и магнетита Fe_3O_4 :



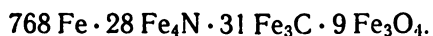
В силу миграции частиц в аппарате, переменного подвода тепла к частицам и других причин побочные реакции для основной массы частиц протекают, чередуясь с термическим разложением пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, в результате чего частицы приобретают слоистую луковичную структуру, являющуюся специфической особенностью карбонильного железа.

Так были обнаружены виновники образования луковичных слоев сферических частиц карбонильного порошка — побочные химические процессы.

ТАЙНЫ ЖЕЛЕЗНОЙ ЛУКОВИЦЫ

Новая теория хорошо согласуется с экспериментальными данными по химическому составу порошков. Ее полностью подтверждает и термодинамический анализ.

Недавно автором была определена эмпирическая формула карбонильного железа. Оказалось, что карбонильное железо состоит из элементарного железа, нитрида Fe_4N , цементита Fe_3C и магнетита Fe_3O_4 и его можно представить в виде формулы:



Кандидат физико-математических наук В. Д. Крылов рентгеноструктурным анализом полностью подтвердил эти данные, впервые определив в карбонильном железе линии, соответствующие нитриду Fe_4N и цементиту Fe_3C .

Он высказал также предположение о том, что образование соединений железа происходит в результате так называемой «реактивной диффузии», т. е. проникновения углерода и азота в кристаллическую решетку железа. Реальность этого предположения подтверждается тем, что карбид железа Fe_3C в отсутствие аммиака NH_3 вообще не образуется: идет образование лишь свободного углерода. В то же время известно, что диффузия углерода в железо в присутствии азота значительно ускоряется.

Именно луковичное строение частиц способствует резкому улучшению электромагнитных свойств порошка.

Порошок карбонильного железа или изделие из него, помещенные в магнитное поле, вихревых токов не образуют. Казалось бы, что это противоречит обычным представлениям. Но все объясняется просто: возникновению вихревых токов препятствуют... луковичные слои! Из-за них в железной «луковице» не происходит и значительных перемещений микромагнитных областей, т. е. так называемых доменов. В результате магнитные потери (или, как их называют в технике, — потери на вихревые токи) в изделиях из порошка карбонильного железа незначительны. А это необходимо современной радиоэлектронике.

Если разрушить луковичную структуру, например, обработкой порошка водородом или давая чересчур сильное давление при прессовании изделий, то потери резко возрастают.

Поэтому карбонильное порошковое железо стало быстро внедряться в радиотехнику и вытеснять другие материалы

«ЛУКОВИЦА» В РАДИОТЕХНИКЕ

Луковичное строение заинтересовало радиоэлектронщиков. Они давно подыскивали материалы с высокими электромагнитными параметрами. Отличные радиотехнические свойства: малые потери на гистерезис, небольшую величину частотных потерь и достаточно высокую начальную магнитную проницаемость — имеют порошки карбонильного железа. Их используют в качестве магнитомягких низкочастотных материалов для изготовления катушек индуктивностей, магнитопроводов

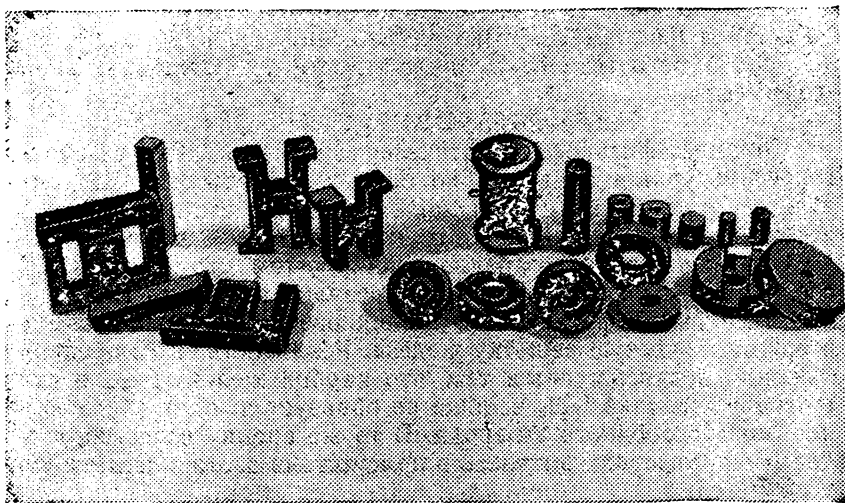


Рис. 6. Из порошков карбонильного железа изготавливаются Ш- и Н-образные сердечники броневой и стержневой форм для катушек индуктивности.

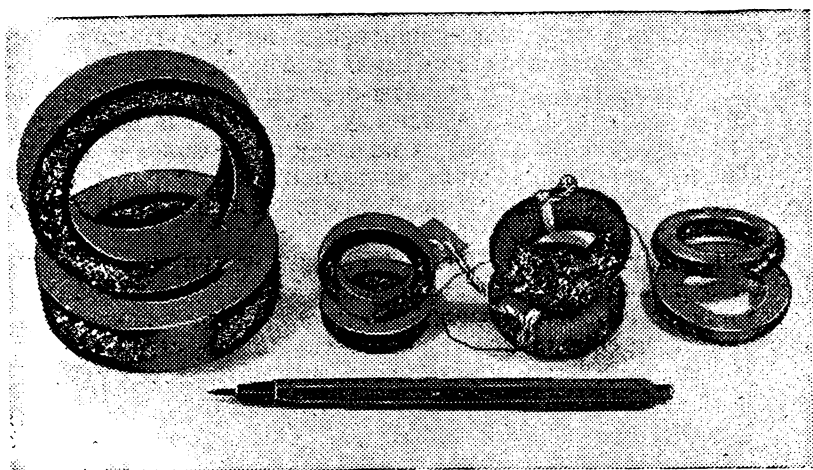


Рис. 7. А это магнетодиэлектрические сердечники кольцевой и тороидальной формы для аппаратуры проводной связи, трансформаторов и т. п. наряду с электролитическим железом, пермаллоем и другими материалами. Особенно широко карбонильные порошки применяют для изготовления высокочастотных магнетодиэлектриков катушек индуктивностей радиоконтуров (рис. 6 и 7). Почти в каждом выпускающемся сейчас

радиоприемнике имеются катушки индуктивности с перемещающимся внутри них карбонильным сердечником, настраивающим контур.

Высокочастотные магнитодиэлектрики на основе порошков карбонильного железа гораздо стабильнее, чем магнитодиэлектрики на основе, например, пермаллоя. Из-за неправильной формы размолотых частиц пермаллоя, который широко применяется в США и Англии, его нецелесообразно использовать в качестве ферромагнитной основы высокочастотных магнитодиэлектрических сердечников. Неровности на поверхности частиц вызывают повреждение изоляционной пленки при прессовке сердечников, которое приводит к дополнительным потерям на вихревые токи и снижает качество катушки индуктивности. У карбонильного железа частицы имеют идеальную сферическую форму, и поэтому изоляционная пленка не портится.

Советскими учеными разработаны оригинальные отечественные магнитодиэлектрики для высокочастотных тороидальных, кольцевых и броневых сердечников аппаратуры проводной связи, для радиотехнических сердечников броневой и стержневой формы, работающих при частоте до 20 *Мгц* и выше 50—100 *Мгц*.

Карбонильные магнитодиэлектрики имеют целый ряд преимуществ и перед конкурирующими с ними ферритами. Ферриты пока одни из самых распространенных радиотехнических материалов. Они представляют собой магнитную керамику, удовлетворяющую формуле $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, где *Me* обозначает двухвалентный металл, например, никель, цинк, кадмий или марганец. Получается такая керамика измельчением и обжигом окислов соответствующих металлов с добавкой в порошок пластификатора перед прессовкой радиотехнических изделий нужной конфигурации. После прессовки изделия обжигаются при температуре выше 1100°.

Ферриты очень тверды, но и хрупки. Они, например, не выносят обработку резанием, а допускают лишь незначительную шлифовку или полировку. В аппаратах, где имеется вибрация, ферриты устанавливать довольно рискованно. Кроме того, ферриты чрезвычайно нестабильны во времени. Особенно это видно по изменению величины наиболее важного электромагнитного параметра — магнитной проницаемости.

Эти недостатки особенно ощутимы, если сравнить ферриты с карбонильными магнитодиэлектриками.

Карбонильные магнитодиэлектрики не меняются при воздействии температуры и долгом хранении. У них большой интервал стабильности параметров при значительном изменении частоты и постоянна величина магнитной проницаемости. Карбонильные материалы прекрасно выдерживают вибрации и другие нагрузки. Они поддаются обработке резанием.

На частотах свыше 20 Мгц карбонильное железо обладает очень малыми потерями и поэтому успешно используется для микроминиатюризации радиоэлектронных приборов.

Карбонильные магнитодиэлектрики начинают занимать одно из ведущих мест в технике.

ЖЕЛЕЗО В ПОРОШКЕ

Когда возникает разговор о железе, воображение невольно рисует мощные металлургические домы, гигантские конверторные ковши Бессемера, в которых выплавляется сталь при температурах свыше 1000°. С помощью же химии железо можно получать при гораздо более низких температурах.

В Советском Союзе и других передовых странах в промышленных масштабах освоено химическое производство порошков карбонильного железа. Образцом проведения научных исследований по производству карбонильных порошков, детальному изучению температурного режима и влияния различных добавок, по размолу и вторичной обработке порошков служат работы советских ученых и, в частности, кандидата химических наук А. Э. Фриденберг.

Принципиальная схема промышленного производства порошков карбонильного железа изображена на рис. 8. В реак-

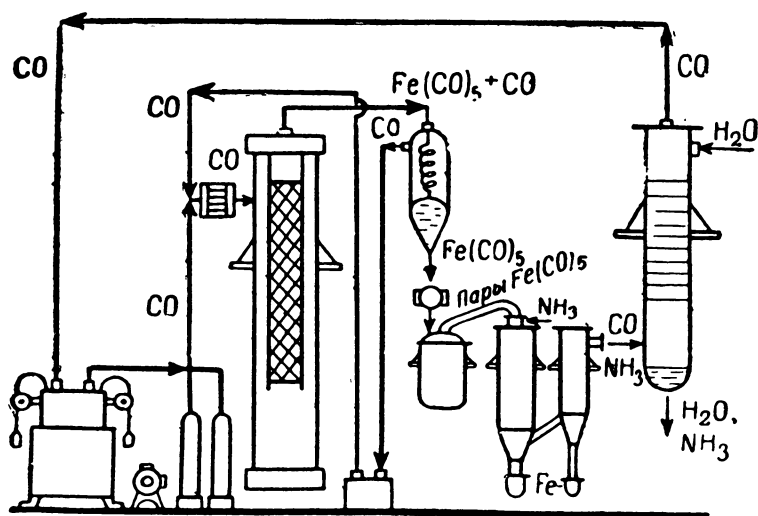
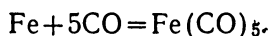


Рис. 8. Химический метод получения порошков карбонильного железа. Восстановленное железо («губка») обрабатывается окисью углерода, и получающийся пентакарбонил железа распадается на карбонильное железо и окись углерода, которая вновь возвращается в производство.

тор загружается восстановленная железная руда — губчатое железо в виде мелкораздробленных кусочков. После удаления кислорода воздуха эту «губку» обрабатывают газообразной окисью углерода под давлением 200 атм при температуре около 200°. В результате взаимодействия железа и окиси углерода синтезируется пентакарбонил железа



Карбонил в виде паров и непрореагировавший остаток окиси углерода направляются в конденсатор-сепаратор, где карбонил конденсируется и отделяется от газообразной окиси углерода. Затем он дозируется и поступает в испаритель выпарного типа, где испаряется и поступает в верхнюю часть свободного объема аппарата разложения, нагретого до 300°. Здесь в присутствии газообразного аммиака карбонил разлагается с образованием карбонильного железа в виде частиц правильной сферической формы, которые оседают в приемниках аппарата разложения и фильтра. Отходящую окись углерода отмывают от аммиака и вновь направляют на синтез.

Так же организовано производство порошков карбонильного железа и за рубежом.

Однако эта схема получения железных порошков имеет и недостатки. Порошок получается полидисперсным, т. е. он содержит частицы различного диаметра. А современная техника требует порошки с определенным размером частиц, для получения которых нужно подвергать карбонильный порошок дополнительному процессу — сепарации.

Кроме того, при дозировке карбонила дозирующее устройство часто засоряется железом из-за склонности карбонила железа к разложению, и подача прерывается. Неудачна конструкция самого испарителя: его стенки зарастают монолитным железом, ухудшается теплопроводность и снижается выход продукта.

Как улучшить технологию получения порошков карбонильного железа? Об этом мы расскажем в следующей главе.

СМЕРЧ СЛУЖИТ ЧЕЛОВЕКУ

Вспомним, что происходит, когда начинается смерч. Сильные порывы ветра захватывают все, что попадает на пути, закручивают и поднимают на высоту нескольких десятков метров. Это явление объясняют так: в результате большой разницы температур и давлений в верхних и нижних слоях атмосферы начинается стремительное перемещение слоев воздуха, сопровождающееся центробежным закручиванием по спирали.

Если искусственно создать такое интенсивное движение по спирали непосредственно в процессе разложения карбонила

железа, легко отделяются крупные частицы от более мелких. Тяжелые отбрасываются дальше, чем легкие.

Эта идея и легла в основу непрерывного метода получения и разделения по размерам частиц порошков карбонильного железа.

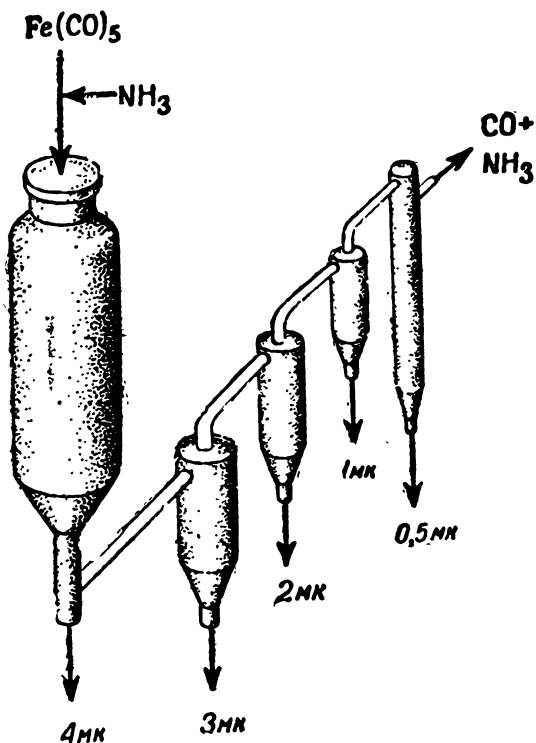


Рис. 9. «Смерч», образующийся внутри каждого циклона, послушно отбирает частицы строго определенного размера.

На рис. 9 изображены специальные аппараты, внутри которых создается искусственный смерч — циклоны. В них попеременно оседают разные по размеру фракции порошка. В первом циклоне по ходу движения газа оседают частицы размером 2,5—4,0 мк. Во втором и третьем — 2,0—2,5 и 0,5—2,0 мк.

Созданный руками человека смерч вместо анархии и разрушения приносит пользу. Он сортирует частицы по определенным размерам.

ПРОБЛЕМУ РЕШИЛА ФОРСУНКА

Как упростить процесс получения карбонильных порошков, улучшить работу узла дозировки и испарения карбонила?

Сепарация с помощью циклонов дает большой эффект, но не упрощает сам процесс разложения пентакарбонила и не избавляет от других недостатков.

Для решения этого вопроса необходимо установить, какие процессы протекают в аппарате разложения. Только тогда можно изменять их или научиться ими управлять.

В аппарате по всей его высоте сначала пары карбонила смешиваются с газом и аммиаком. Затем начинается диссоциация карбонила и химическое взаимодействие всех компонентов смеси, приводящее к образованию зародышей частиц. В результате движения зародышей на их поверхности попеременно отлагаются продукты реакций и идет окончательное формирование сферических частиц.

Значит, если значительно увеличивать зону образования зародышей и максимально уменьшать время пребывания их в аппарате, можно получить частицы практически одинакового размера.

Но как это сделать? Существующий метод подачи паров карбонила в аппарат не позволяет «забросить» эти пары на всю глубину аппарата. При этом способе зародыши образуются по существу только в самой верхней зоне.

Радикально решить задачу получения однородного карбонильного железа позволяет разработанный нами метод разложения жидкого карбонила, подаваемого под давлением в аппарат в распыленном виде через форсунку. Изменяя давление и прочие параметры, легко создать благоприятные условия для того, чтобы «забрасывать» карбонил на всю глубину аппарата.

Механизм образования частиц по новому методу также складывается благоприятно. К знакомым нам уже процессам добавляются еще три: образование жидкой пленки карбонила и выброс ее в аппарат, распад пленки на капли и дробление одиночных капель, а также испарение одиночных капель. Эти процессы дополнительно «сузили» общий фронт образования частиц, уменьшив время их пребывания, а следовательно, и возможность укрупнения.

На рис. 10 изображена схема нового процесса. Жидкий карбонил сразу поступает в аппарат разложения, предварительно очищаясь в фильтрах грубой и тонкой очистки.

Как видно из схемы, новый метод решает и проблему забивки дозатора и зарастания испарителя. Эти узлы просто не нужны и аннулируются.

Форсунки сейчас широко применяются во многих высокоавтоматизированных процессах и устройствах, например в ре-

активных двигателях. Есть все предпосылки для проведения автоматизации узла подачи карбонила и в этом случае,

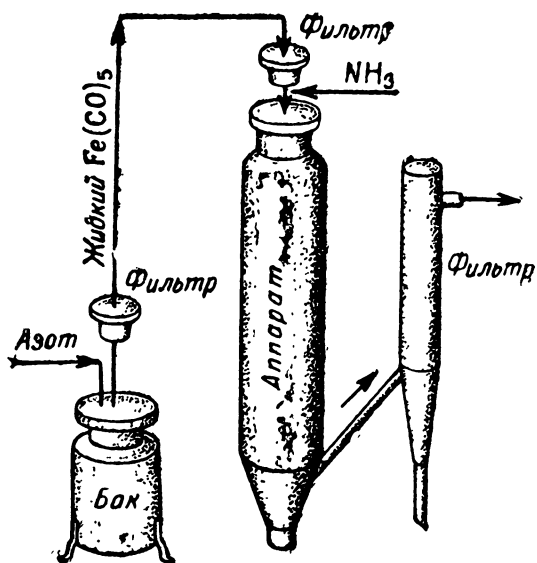


Рис. 10. Посмотрите, как упрощается получение порошков при применении форсунок (сравните с рис. 8).

ЗДЕСЬ ДЕФЕКТ!

Прогресс в машиностроении невозможен без повышения скоростей составных частей всевозможных машин. Это позволяет значительно повысить их качество и мощность. А если говорить об авиации, турбостроении и автомобилестроении, то становится ясно, что любителям пословицы «тише едешь — дальше будешь» в этих отраслях современной техники делать больше нечего. Вибрация, динамический характер нагрузки, влияние сил инерции — все эти явления с увеличением скоростей составных частей машин серьезно дают себя знать.

В таких условиях резко повышаются требования к качеству конструктивных материалов и сталей. Ничтожные неоднородности (трещины, пустоты и т. п.) при высоких скоростях очень опасны. Если вовремя их не обнаружить, неминуема катастрофа. Для предотвращения неожиданных аварий нужен такой метод проверки качества материала, который исключил бы механическое воздействие на саму деталь.

Просвечивание с помощью гамма-лучей и рентгенографиче-

ский метод, а также некоторые другие методы контроля в основном пригодны для контроля сварных швов или просвечивания очень толстых стенок.

Каким же образом заставить деталь рассказать о том, что происходит внутри нее, чтобы предотвратить аварию?

Возьмем на вооружение химию. С ее помощью место дефекта можно обнаружить с точностью до нескольких микрон.

Процесс контроля именуется магнитной порошковой дефектоскопией и заключается в следующем.

С помощью термического разложения пентакарбонила железа получаем карбонильный порошок. Смешиваем при температуре 570° карбонильное железо с порошкообразным магнетитом Fe_3O_4 в соотношении: $\text{Fe} : \text{Fe}_3\text{O}_4 = 4 : 1$. Получаем закись железа FeO , которая в процессе медленного охлаждения в интервале $300\text{—}550^{\circ}$ превращается в однородную эвтектическую смесь железа и магнетита, обладающую ферромагнетизмом, т. е. способностью намагничиваться в магнитном поле.

Поверхность исследуемой детали покрываем эвтектической смесью. Затем изделие намагничиваем, и мельчайшие частички карбонильного порошка рассказывают нам о внутренней структуре детали.

Если изделие однородно, то силовые линии магнитного потока (а следовательно, и частички порошка) располагаются равномерно.

Но стоит на пути магнитного потока появиться трещинке или пузырьку, происходит деформация силовых линий, и порошок сигнализирует: здесь дефект.

Этот метод контроля изделий разработан советскими учеными—академиком Н. С. Акуловым и его учеником Н. И. Ереминым.

Интересно отметить, что иногда удобнее применять для покрытия исследуемой детали магнитный аэрозоль, который готовится также с помощью пентакарбонила железа. Пары карбонила сгорают в струе горючего газа, превращаясь в аэрозоль магнитных частиц. Над дефектом образуется скопление частиц, и он себя этим «выдает».

НОВЫЙ СПОСОБ ИЗОБРАЖЕНИЯ

Фотографический способ изображения давно известен и понятен всем. Но с карбонильным классом соединений связан и новейший способ получения изображения — феррография.

Что такое феррография? Это способ скоростной регистрации электрических сигналов, поступающих на вход феррографического аппарата, на выходе которого получается изображение — точка, линия, текст, график, рисунок или их сово-

купность. В Советском Союзе феррографией занимается группа ученых под руководством профессора И. Е. Горона, которая создала несколько типов феррографических аппаратов.

В этих аппаратах изображение записывается электрическим сигналом сначала в виде распределения локальных магнитных полей на поверхности магнитного материала, который, соприкасаясь затем с магнитным порошком, притягивает к намагниченным участкам частицы порошка. Благодаря этому скрытое магнитное изображение становится видимым. Его можно оставить на магнитном материале, а можно и перенести на бумагу или другой носитель.

Для проявления магнитограмм необходимо использовать ферромагнитные порошки, которые наряду с высокими электромагнитными параметрами должны быть монодисперсны, т. е. их частицы должны иметь приближающиеся друг к другу размеры. Вот тут-то и понадобился порошок карбонильного железа.

Как известно, специфическая особенность карбонильного процесса термической диссоциации пентакарбонила железа в присутствии аммиака $\text{Fe}(\text{CO})_5 = \text{Fe} + 5\text{CO}$ состоит в том, что практически невозможно получить частицы с размером более 10—15 мк. А средний диаметр частиц, получающихся непосредственно в аппарате, равен 3—4 мк.

Поэтому карбонильное железо марки Р-1 было успешно использовано в феррографии при мокром способе проявления изображений. На основе карбонильного железа приготавливается проявляющаяся суспензия для аппарата БГУ-1. Проявление изображения на пленке магнитоносителя происходит в ванне, заполненной взвесью частиц карбонильного железа в бензине, поддерживаемой сжатым воздухом. Изображение с пленки переносится на бумагу и закрепляется.

Феррографический способ получения изображений имеет большие перспективы; он обладает тем, чего не имеет фотография — высокой скоростью регистрации и получения любых изображений. А это особенно необходимо в космонавтике и для работы электронно-счетных устройств.

ЛЕГЕНДА И РЕАЛЬНОСТЬ

Сверхзвуковая скорость! Для авиации она стала обычной и вместе с ней появилась задача: как обойтись без многокилометровых бетонированных взлетных и посадочных площадок. Можно сделать это косвенным путем — создать систему тормозов, способную мгновенно гасить скорость. Но как создать такие тормоза, если их колодки при трении нагреваются до такой степени, что сталь начинает плавиться?

Проблема улучшения тормозных систем важна не только для авиации. В автобусах и грузовых автомобилях устанавли-

ливают пневматические тормоза, в которых давление создается компрессором, связанным с коленчатым валом ременной передачи. Тормоза, как правило, «работают» всего 5—10% времени от каждой поездки. Все остальное время компрессор работает вхолостую, то есть фактически только на износ.

Необходимо специальное устройство для автоматической остановки и включения компрессора. Обычные фрикционные муфты не выдерживают резких ударных нагрузок, возникающих в момент включения и выключения тормозов.

Принципиально новое техническое решение дала химия. Были сконструированы тормозные и переключающие устройства с электромагнитными порошковыми муфтами. Их заполняют ферромагнитным порошком карбонильного железа, полученным при разложении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и изолированным окислами цинка ZnO , кремния SiO_2 или алюминия Al_2O_3 . Иногда к карбонильному железу примешивают довольно много окислов. Лучший промышленный образец муфты, разработанный для военно-морских сил США, заполнен карбонильным порошком в смеси с ZnO в соотношении 3:1. Эта муфта отлично работает при температуре до 400° .

Действует тормозная система с электромагнитной порошковой муфтой следующим образом. Нажатием кнопки создается магнитное поле, магнитные силы сжимают ферромагнитный порошок, превращают его в монолитный камень. Нет трения, нет высоких температур и, следовательно, перегрева с нежелательными последствиями.

Износ ведомой и ведущей поверхностей в порошковых муфтах незначителен, так как скольжение в основном происходит внутри порошковой массы, имеющей частицы идеально сферической формы.

На рис. 11 и 12 схематически изображены две порошковые муфты — с подвижной и неподвижной электрообмоткой. Их можно использовать для тормозных и переключающих устройств. Ферромагнитный порошок карбонильного железа, изолированный окислами, не крошится, не окисляется благодаря защитной пленке и имеет высокий коэффициент заполнения. Кроме того, обладая большой индукцией насыщения и высокой магнитной проницаемостью, он имеет малую остаточную индукцию, что необходимо при частом переключении.

Порошковые муфты сейчас интенсивно применяют во всех устройствах, где необходимо, с одной стороны, плавная степень сцепления вращающихся устройств и, с другой — мгновенное включение или выключение. Например, в США эти муфты осуществляют аэродинамическое управление ракетой, управляют положением камеры сгорания, поворотом реактивных сопел и газовыми рулями. Даже сами гидравлические исполнительные механизмы теперь приводятся в действие муфтами с карбонильным порошком.

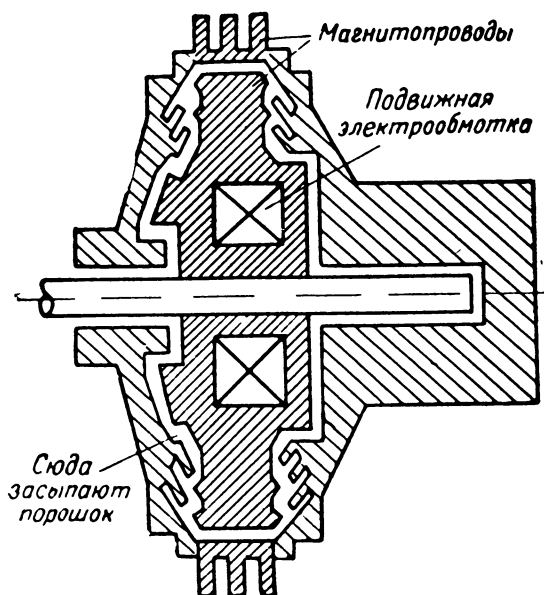


Рис. 11. Порошковая муфта с подвижной электрообмоткой.

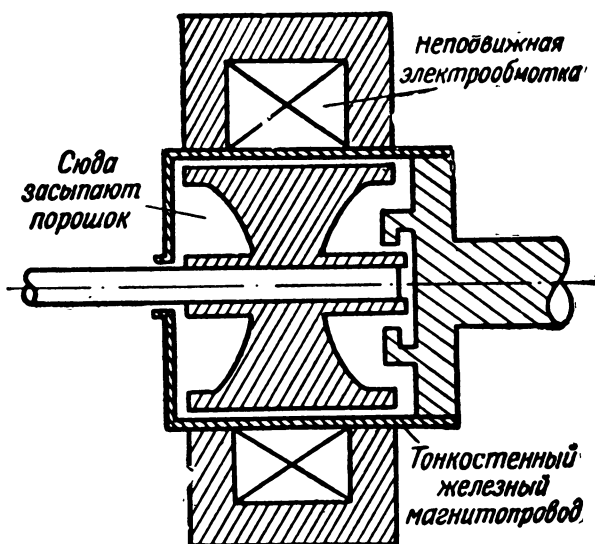


Рис. 12. Порошковая муфта с неподвижной электрообмоткой.

ВОСКРЕШЕНИЕ ДРЕВНЕГО МЕТОДА

Более 1600 лет назад в г. Дели в Индии был построен храм с массивными железными колоннами, каждая из которых весила около шести с половиной тонн.

Долгое время было загадкой, как удалось тогда отлить эти колонны. Ведь только в начале XIX века научились получать температуры, достаточно высокие для того, чтобы расплавить чистое железо и отлить из него деталь такого размера.

Анализ делийской колонны показал, что она была изготовлена из губчатого железа, прокованного и обработанного в твердом состоянии. Губчатое железо получается в процессе восстановления руды, либо в виде порошка, либо — рыхлой аморфной массы. В древности железную руду восстанавливали природным углем в примитивных горнах.

В последние годы этот древний метод воскрешен и получил развитие в целой отрасли науки и техники — порошковой металлургии.

Порошок, изготовленный каким-либо способом, например карбонильным, засыпают в форму, запрессовывают, а затем подвергают спеканию в муфельной печи в защитной или восстановительной атмосфере. Получается готовое изделие нужной формы. Регулируя режим, можно делать пористую деталь, например, фильтр или фасонные шестерни, кольца.

Этот метод дает очень большую экономию материала. Раньше при изготовлении, например, шестерней масляного насоса для автомобилей фирмы Джeneral Моторс в стружке терялось 64% металла. Порошковый метод практически сводит расходы на нет.

На рис. 13 показаны области применения порошков, а на рис. 14 приведена типовая схема процесса порошковой металлургии.

В химическом машиностроении начинают широко применяться металлокерамические фильтры, обладающие многими преимуществами по сравнению с фильтрующими тканями: они задерживают все мелкие твердые частицы, прочны, не боятся высоких температур, стерильны, а при необходимости их можно сделать коррозионно- и жаростойкими.

Для тщательной и тонкой фильтрации при изготовлении фильтров очень удобно применять порошок карбонильного железа, который прекрасно спекается и имеет высокие механические свойства. На рис. 15 приведены образцы изделия, изготовленные порошковым методом.

ЧАСТИЦЫ УВЕЛИЧИВАЮТСЯ В РАЗМЕРЕ

Мы уже отмечали, что карбонильным методом получают чрезвычайно мелкие порошки — с размером частиц от 0,5 до 15 мк. Такие порошки очень нужны для целого ряда изделий.

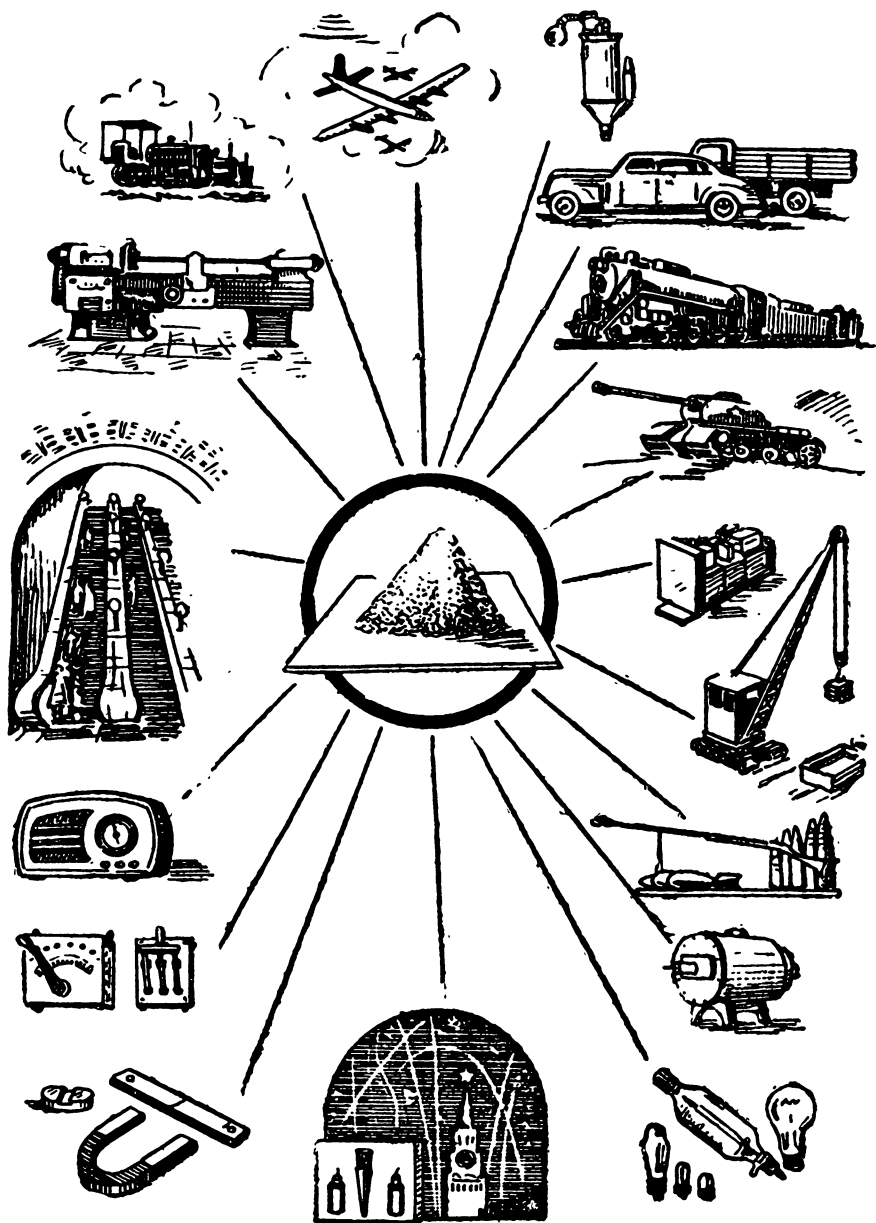


Рис. 13. Области применения порошков.

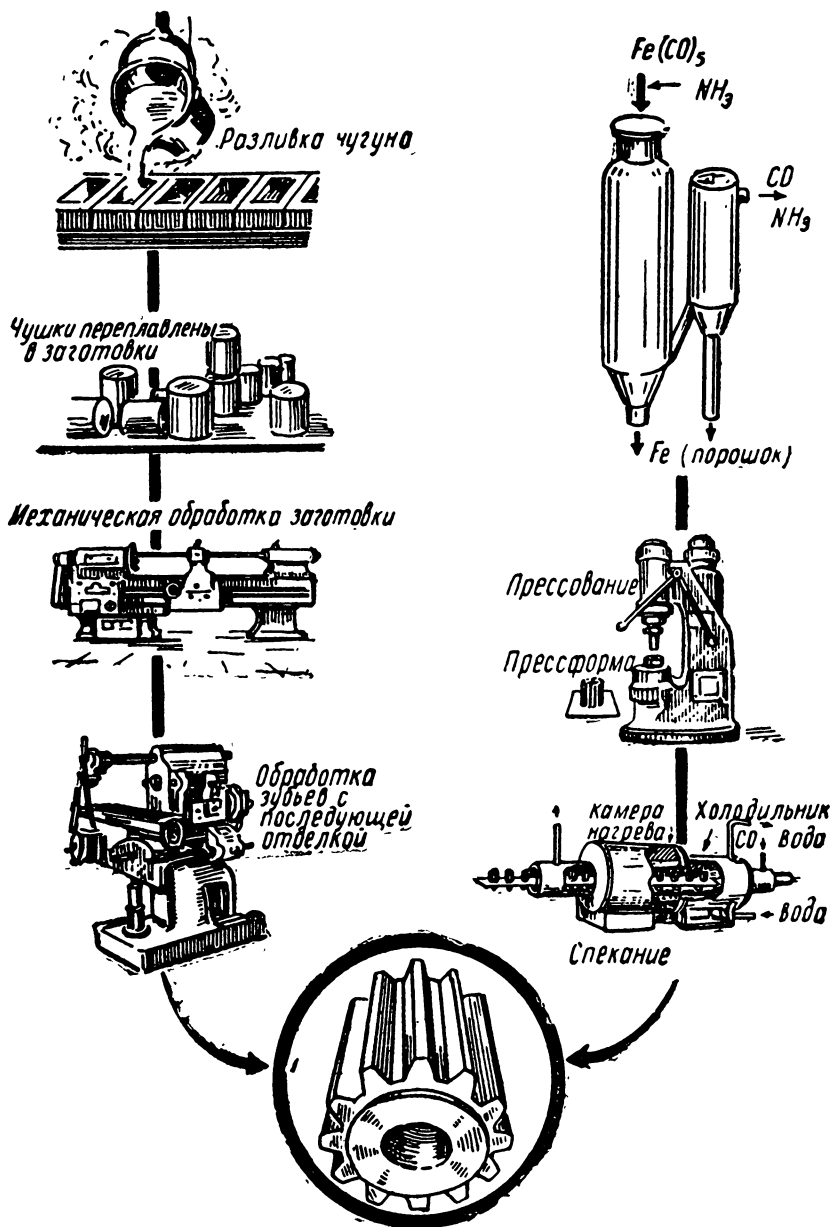


Рис. 14. Схема изготовления детали. По сравнению с механической обработкой (слева) порошковая металлургия (справа) имеет явные преимущества.

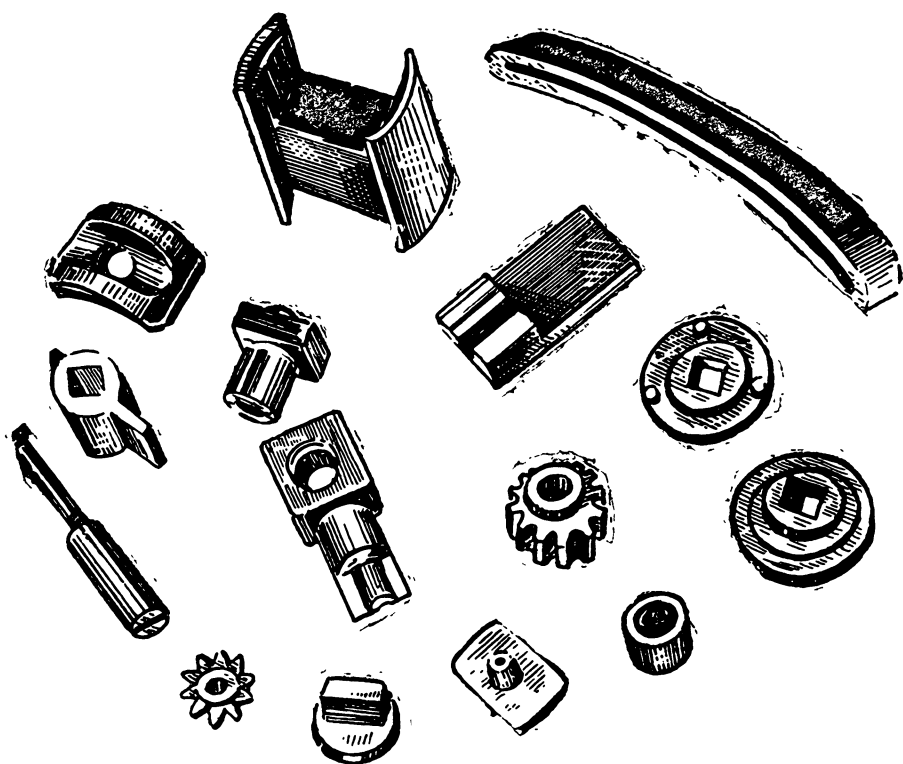


Рис. 15. Различные изделия, изготовленные из порошка.

Но иногда требуются, наоборот, крупные порошки с размером частиц 100 мк и выше. В частности, такие порошки особенно нужны для порошковой металлургии и для заполнения рабочего зазора крупногабаритных электромагнитных муфт сцепления.

Почему же не получаются крупные частицы в аппарате разложения пентакарбонила железа? Дело в том, что размер каждой частицы лимитируется, с одной стороны, наличием в аппарате разложения конвекционных потоков, возвращающих частицу в зону реакции, и с другой — ее собственным весом. Если вес частицы начинает превышать величину подъемной силы конвекционных потоков, частица падает в сборник. Как показала практика, это явление наступает при достижении частицей максимального размера 4—5 мк. Более крупные частицы хотя и достигают размера 15 мк, но уже не являются сферическими; как правило, это конгломераты, состоящие из нескольких сцепленных сферических частиц.

Поэтому для получения крупных сферических частиц анг-

личанин Л. Монд и немец Л. Шлехт предложили вращающиеся горизонтальные печи, оборудованные наружным электрообогревом.

Внутренняя поверхность этой печи снабжена продольными ребрами, и на дне укладываются стальные шарикоподшипниковые шары или цилиндры.

В печь загружают мелкий порошок карбонильного железа, полученный обычным способом, включают обогрев, и печь начинает вращаться. В специальное отверстие, расположенное на оси вращения печи, подается пентакарбонил железа.

Шарикоподшипниковые шары, отскакивая от продольных ребер и непрерывно ударяясь о стенки вращающейся металлической печи, предотвращают образование монолитных металлических настелей.

Разложение пентакарбонила $\text{Fe}(\text{CO})_5$ происходит, таким образом, только на поверхности частиц карбонильного железа, что приводит к их постепенному укрупнению. Как указывает Л. Шлехт, этот способ может довести диаметр частиц до 0,5—1,2 мк. При этом частицы сохраняют свои важнейшие свойства — высокую твердость, правильную сферическую форму и явно выраженную луковичную структуру. Поэтому по качеству карбонильные порошки с крупным размером частиц находятся вне конкуренции с любыми другими порошками

МАГНИТОФОННАЯ ЛЕНТА

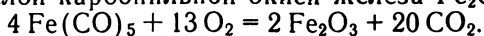
Проблема хорошей записи и воспроизведения звука — это не только проблема создания современной радиосхемы и плавно работающего лентопротяжного механизма.

В большой, если не в главной, степени на качество записи и воспроизведения влияет качество магнитного порошка окиси железа, нанесенного в виде тончайшего слоя на магнитофонную ленту.

Карбонильный метод получения магнитного слоя позволяет выносить последний не только на обычные органические пленки, но практически на любой материал и даже на обычную бумажную ленту. Качество магнитного слоя получается очень высоким.

Как же изготавливается магнитофонная лента с магнитным слоем карбонильной окиси железа? Специальный реактор оборудуется лентопротяжным механизмом с натяжными роликами-нагревателями. Конец ленты-подложки, упакованной в кассету, соединен со второй кассетой. При включении двигателя лента начинает двигаться, причем определенная часть ее поверхности при движении плотно прижимается к роликам-нагревателям, которые нагревают ее до требуемой температуры. В реактор подаются пары пентакарбонила железа с добавкой кислорода. Попадая на нагретую поверхность пленки, пары

карбонила взаимодействуют с кислородом, образуя на пленке магнитный слой карбонильной окиси железа Fe_2O_3 :



Естественно, что химический способ получения такого слоя гораздо лучше с точки зрения адгезии (прилипания) к ленте, равномерности распределения зерен на ленте и стабильности по толщине слоя. Кроме того, здесь имеет большое значение высокая величина монодисперсности образующихся зерен, зависящая от заданной скорости вращения лентопротяжного механизма.

С помощью ленты, покрытой магнитным слоем карбонильной окиси железа, можно легко записывать, воспроизводить и стирать не только звуковые сигналы, но и телеизображение.

ВОЛШЕБНЫЕ ПЛЕНКИ

В основе развития космической, ракетной, электронно-вычислительной техники, кибернетики и бионики лежит проблема уменьшения веса и габаритов аппаратуры. Радиолампы, полупроводники и даже печатные схемы уступают теперь место пленочным схемам, позволяющим в 10, 100 и даже 1000 раз уменьшить габариты радиоэлектронной аппаратуры.

На общую изоляцию — диэлектрическую подложку наносят проводящие и полупроводящие пленки различной конфигурации и толщиной от нескольких десятков до нескольких тысяч ангстрем. Крошечные линии, кружочки, переплетения, связанные друг с другом, и есть сопротивления, индуктивности, обкладки, диэлектрики конденсаторов и т. д. Одна такая миниатюрная пленка заменяет целый узел радиоэлектронной схемы.

Самое прямое отношение к микроминиатюризации имеют новые карбонильные материалы. Наряду с широко известными методами получения тонких ферромагнитных пленок вакуумным испарением (рис. 16) и катодным распылением (рис. 17) в технике начинает применяться новый — карбонильный метод.

На диэлектрическую подложку накладывают матрицу, являющуюся как бы негативом будущей микросхемы. Сверху карбонильным методом наносят железо-никелевую пленку. После удаления матрицы на пленке отпечатывается нужная микросхема с высокими электромагнитными свойствами (рис. 18).

Расскажем о новом методе подробно. Вспомним образование накипи на внутренней поверхности металлического сосуда при кипячении воды. Растворенные в воде соли — бикарбонаты магния и железа в момент кипения, непрерывно перемешиваясь, касаются сильно нагретой поверхности чайника. Происходит термическая диссоциация: бикарбонаты превра-

щаются в нерастворимые карбонаты, плотно приставшие к металлу:



Это же явление — термическая диссоциация вещества на нагретой поверхности и лежит в основе получения ферромаг-

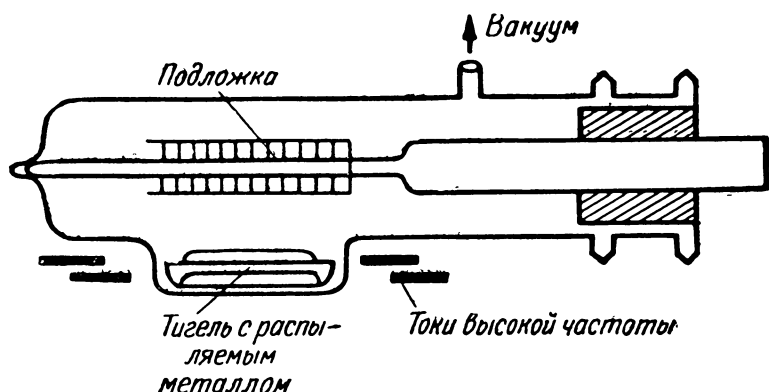


Рис. 16. Схема процесса вакуумного испарения.

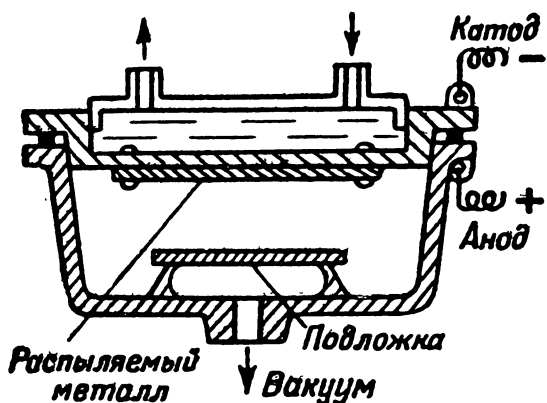


Рис. 17. Схема процесса катодного распыления.

нитных железо-никелевых пленок (рис. 19). Составляют смесь карбониллов $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$, пропускают ее через дозатор и фильтр и направляют в реакционную камеру, где находятся диэлектрические подложки, нагретые до температуры разложения карбониллов. Попадая на них, смесь карбониллов разлагается на металлы, которые оседают на подложке, образуя ферромагнитную пленку, и окись углерода. Неразложившиеся остатки карбониллов вместе с окисью углерода улетают в печь; там они доразлагаются, CO превращается в CO_2 , и все газы с помощью вытяжной вентиляции уходят в атмосферу.

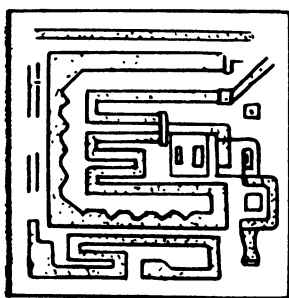
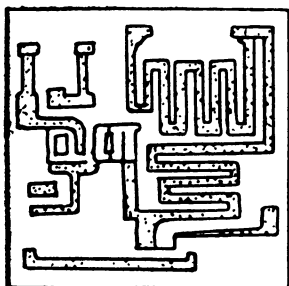
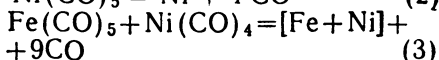
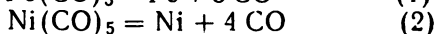
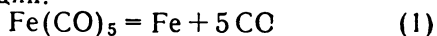


Рис. 18. Вы видите несколько вариантов готовых пленочных микросхем.

Процесс изготовления ферромагнитных железо-никелевых пленок без побочных операций можно представить в виде следующих реакций:



Составу пленки соответствует сумма, заключенная в квадратные скобки уравнения (3).

Если пленочные сопротивления и конденсаторы изготовляли еще до применения карбонильного метода, то сделать индуктивности в виде пленок было почти неразрешимой задачей. До сих пор даже на микропленочных микромодульных схемах приходится применять индукционные катушки, намотанные на тороидальные сердечники, прикрепляемые к пленке. Они значительно увеличивают высоту микроэлементов.

В настоящее время ученые работают над проблемой замены катушек индуктивности ферромагнитными пленками.

В США микроминиатюризацию широко применяют для подслушивания и шпионажа. По сообщению американских журналов «Атлантик Мансли» и «Тайм» в США производятся радиоприборы, упрятанные в

тубик от губной помады, шариковую ручку, кусок сахара, микрофоны, вмонтированные в зажигалку, передатчики, замаскированные в ленте шляпы и часах. Для подслушивания созданы даже специальные микрофоны, которые в виде гвоздей забиваются в стену комнаты.

КАРБОНИЛЬНАЯ ТЕОРИЯ КОРРОЗИИ

Ежегодно коррозия «съедает» почти столько железа, сколько вырабатывают металлургические заводы всего мира. Причины этого поистине всемирного бедствия пытались разгадать видные ученые Пфейль, Мотт и Вагнер за рубежом и советские ученые Смирнов, Архипов и другие.

Как правило, ученые ислодили из предположения, что в

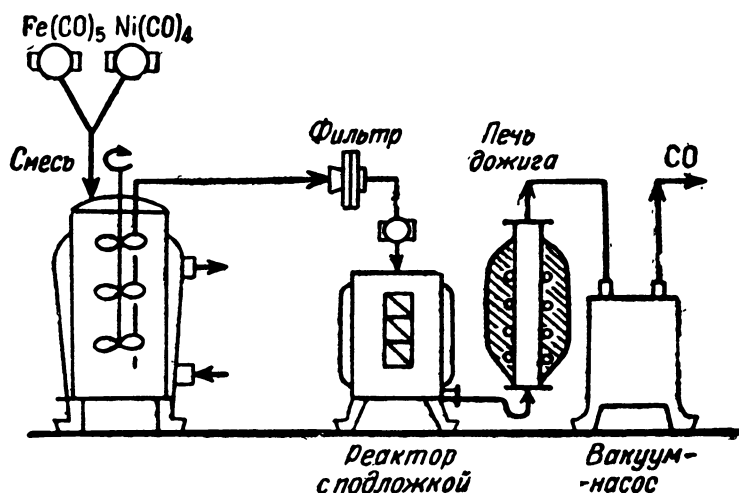
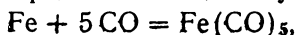


Рис. 19 Так с помощью химии можно получить готовую радиосхему. Пары карбониллов железа и никеля, проникая сквозь «теневую маску» на нагретую подложку распадаются и оставляют тончайшую железо-никелевую пленку необходимой конфигурации.

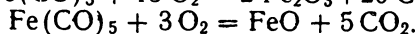
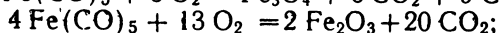
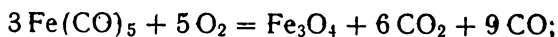
процессе окисления железа на поверхности металлического изделия начинают перемещаться атомы железа. Так объясняли тот факт, что окалина растет там, где ее до окисления не было. Но в выдвигаемых теориях совершенно не учитывался химический характер процессов окисления стали. Во внимание принимались лишь законы диффузии атомов в твердом теле, допускающие наличие в кристаллах так называемых «дырок».

Лауреат Государственной премии В. Н. Поддубный создал химическую теорию окислительной коррозии сталей. Эта теория основана на том, что пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ служит переносчиком атомов железа. В чем же заключается эта теория?

Поскольку стали — это сплавы железа с углеродом, то кроме реакций окисления железа протекают реакции окисления углерода до окиси углерода и двуокиси углерода. Образующаяся окись углерода взаимодействует с железом



а получающийся пентакарбонил железа в свою очередь также может окисляться:



Окисление карбонила, как видно из этих схем, происходит по-разному, в зависимости от внешних условий. Из рис. 20 вы

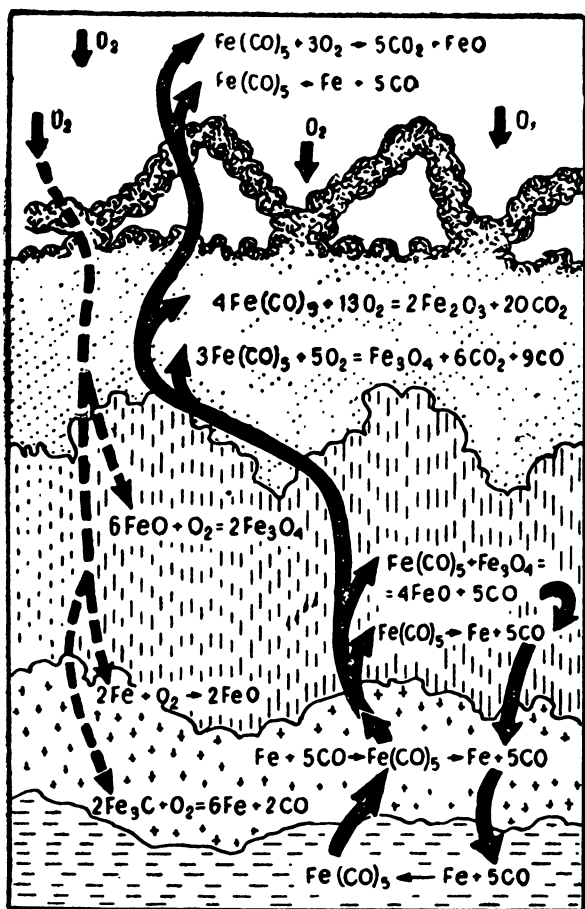


Рис. 20. Карбонильная схема окисления стали по В. Н. Поддубному.

видите схему окисления стали на основе карбонильной теории коррозии.

Интересно, что эта теория учитывает образование в стали Fe(CO)_5 даже в том случае, если в окружающей среде отсутствует CO. Тогда Fe(CO)_5 образуется за счет окисления находящегося в стали цементита Fe_3C до CO. При этом Fe(CO)_5 и служит переносчиком атомов железа, как это видно из схемы.

В зависимости от температурных и иных условий карбонил может разлагаться в толще стали, в окалине и вне окалины — в газовой среде. Если доступ кислорода к парам Fe(CO)_5 ограничен — образуется CO и Fe. Если же кислорода много,

окисляется сам карбонил с образованием окалина — окислов Fe_2O_3 или Fe_3O_4 .

Газообразный $\text{Fe}(\text{CO})_5$ перемещается в поверхностных слоях и в рыхлой окалине по законам диффузии газов в пористых телах. Эта диффузия осложнена химическими процессами восстановительно-окислительного характера в зависимости от температурных условий, присутствия кислорода и других газов.

Карбонильная теория опровергает наличие «перескакивающих», «ползающих» и «путешествующих» атомов и ионов железа в кристаллической решетке металла, на которых базировались диффузионные теории коррозии.

Можно предположить, что в химии металлургических процессов — бессемеровском, мартеновском и доменном — пентакарбонилу железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ также принадлежит роль промежуточного продукта при окислении. Решение этого вопроса позволит химии внести свой вклад в дело улучшения качества получаемых чугуна, стали и ценных сплавов.

НАДЕЖНАЯ ЗАЩИТА

Химической промышленности требуются в огромных количествах аппаратура, арматура и трубопроводы, которые были бы стойкими в агрессивных средах — различных кислотах, щелочах, в таких активных газах, как, например, фтор.

Задача создания такого оборудования решается двояко: можно покрывать нестойкие материалы изолирующими покрытиями (эмалими, лаками, нержавеющей металлами и сплавами и т. п.) или изготавливать изделия, особенно сложные по конфигурации, например вентили, непосредственно из стойкого материала.

Однако первый способ сложен в обычном исполнении для случая изделий сложной конфигурации, а второй — слишком дорог.

Как известно, низкая температура разложения карбонильных соединений привлекала к использованию их для получения антикоррозионных покрытий еще с тридцатых годов. Исследователи получали карбонильным методом покрытия из никеля, кобальта, хрома, вольфрама и молибдена. Кандидат технических наук А. М. Вербловский установил, что процесс никелирования металлических подложек карбонильным методом обладает целым рядом серьезных преимуществ перед гальваническим. Скорость получения покрытий карбонильным методом в 20 раз выше, чем гальваническим. Пленки получают менее пористыми, что чрезвычайно важно с точки зрения защиты изделия в агрессивных средах. Кроме того, карбонильным методом легко наносятся покрытия на поверхность неметаллов и внутренние поверхности деталей сложного профиля.

До последнего времени нанесение самых разнообразных карбонильных покрытий на внутреннюю поверхность детали сложного профиля представляло собой достаточно серьезную задачу. Необходимо было нагреть эту поверхность до температуры разложения соответствующего карбонила, не нагревая, однако, реакционный газ, в котором находится деталь. В противном случае пары карбонила начинают диссоциировать уже в газовой среде; образуются металлические частицы, оседающие на поверхность, и получается покрытие низкого качества.

Сейчас картина изменилась. В Советском Союзе и за рубежом созданы и применяются индукционные нагревательные печи, которые позволяют нагревать металлические изделия с помощью токов высокой частоты. При индукционном методе нагрева в рабочей камере отсутствуют разогретые элементы, такие, как нагреватель при радиационном методе или катод при электронно-лучевом. Это исключает возможности нагрева газа и предохраняет поверхность детали от загрязнения.

При индукционном нагреве деталь окружается индуктором, представляющим собой несколько медных водоохлаждаемых витков, по которым проходит ток высокой частоты. Созданное этим током переменное магнитное поле вызывает в образце вторичный ток, который нагревает деталь до требуемой температуры разложения карбонила соответствующего металла.

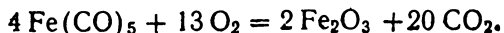
Естественно, что при подаче дозированной смеси карбониллов, например никеля и молибдена, может быть получено никелемолибденовое комплексное покрытие, а также другие композиции металлов, у которых существуют карбонилы.

Карбонильный метод изготовления антикоррозионных покрытий в настоящее время считается одним из самых перспективных методов защиты химического оборудования от агрессивных газов, паров и жидкостей.

ЧТОБЫ НЕ БЛЕДНЕЛИ ИГРУШКИ

Сколько нареканий слышат постоянно работники промышленности бытовых предметов на то, что их продукция бонится не только солнечного, но просто дневного света и стирки. Особенно это относится к игрушкам, трикотажным изделиям, тканям, которые очень быстро теряют свой первоначальный цвет.

Отличный краситель сочного красного цвета с красивым рыжеватым оттенком можно получить в процессе сжигания карбонила:



Секрет хорошего качества карбонильных окисных красителей кроется, во-первых, в отсутствии посторонних примесей в исходном сырье, во-вторых, в том, что размер отдельных части-

чек получаемого порошка Fe_2O_3 не превышает 0,1 мк. Эти условия обеспечивают высокую однородность цвета.

В чем состоит процесс промышленного производства красок из пентакарбонила железа? Распыленный сжатым воздухом пентакарбонил железа впрыскивают в горизонтальную электропечь. При температуре 650° карбонил, сгорая, превращается в окись железа, мельчайшие частицы которой увлекаются в пылевые камеры и там отделяются от газа. С помощью шнека порошок подается в смеситель и выгружается оттуда уже готовым для употребления (рис. 21).

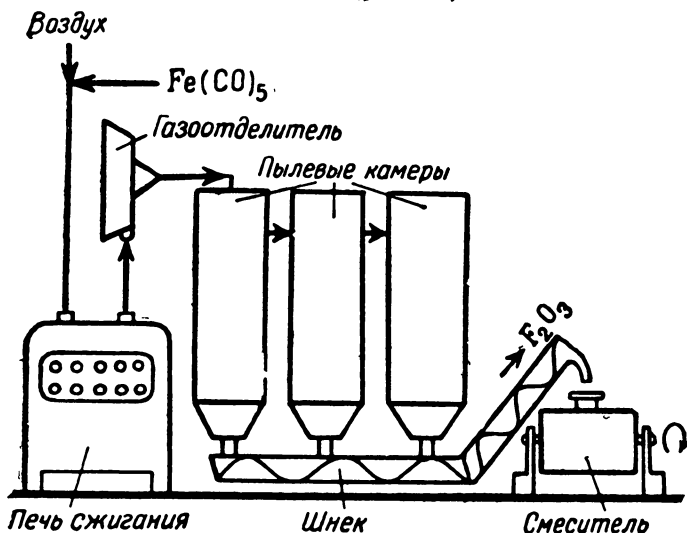


Рис. 21. Краситель получается просто: пентакарбонил сжигается в печи, превращается в готовый порошок.

Высокая дисперсность окисных карбонильных порошков натолкнула на мысль применить их для полировки и шлифовки поверхностей, требующих особо тщательной обработки, например оптических стекол.

Карбонильный окисный порошок неожиданно нашел еще одно очень ценное применение — в качестве контакта для сжигания аммиака при производстве азотной кислоты.

ОБЪЯСНЕНИЕ СКАЗКИ

Хозяйка Медной горы из сказки Павла Бажова «Каменный цветок» так заворожила русского умельца Никиту драгоценными камнями и металлами, что он чуть было не остался навеки среди ее подземных богатств. Как же попали эти богатства в кладовые Хозяйки Медной горы?

Большинство ученых считают, что Земля состоит из метал-

лического ядра диаметром 7 тыс. км, которое «обволакивается» промежуточной оболочкой толщиной около 3 тыс. км. Над оболочкой находится земная кора. Оболочка состоит в основном из смеси железа и камня, а земная кора — из тяжелого базальтового камня, гранитов и различных горных пород, образовавшихся из застывшей вулканической магмы.

Ученые считают, что через каждые 100 м по направлению к центру Земли температура возрастает на 3—20°, а в самом центре она достигает 2000—4000°. Притом ядро находится под колоссальным давлением верхних слоев — в 1 150 000 атм.

Существует много гипотез о процессах, протекающих внутри Земли, в результате которых образовались неслыханные богатства.

В самое последнее время оригинальную карбонильную гипотезу происхождения земных пород, в частности железных руд, предложил В. Н. Поддубный.

Слоя Земли почти наполовину состоят из кислорода. Поэтому, естественно, возможно образование окиси углерода, а также окислов металлов ядра. Давления и высокие температуры благоприятствуют взаимодействию окиси углерода с металлами ядра с образованием карбониллов железа, никеля и кобальта.

Карбонильные соединения создают пограничный слой, разделяющий ядро и богатую кислородом промежуточную оболочку. Ближе к поверхности — в земной коре образование карбониллов постепенно замедляется и вовсе прекращается из-за понижения температуры и давления.

Поскольку окисление и процессы карбонилообразования протекают неравномерно, пограничный слой не имеет гладких границ и определенной толщины. Да и состав его необычайно сложен и неодинаков в различных местах; вполне возможно, что он содержит также кремнийорганические, сернистые и фосфористые соединения.

Летучие и вязкие продукты пограничного слоя неизбежно должны выдавливаться вышележащими твердыми породами во внешние слои. Это выдавливание происходит через щели, трещины и пустоты, образовавшиеся в различные геологические эпохи.

Карбонилы металлов при этом частично разлагаются, химически нестойкие разлагаются раньше. Именно поэтому в более глубоких зонах откладываются никель, кобальт, хром, а в менее глубоких — вольфрам и молибден.

Поскольку наиболее устойчивым является пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, то железо попадает в наиболее поверхностные слои. При наличии открытых трещин и каналов пентакарбонил (в смеси с окисью углерода и другими газами) даже может выходить наружу в воздух, воспламеняясь и сгорая. В результате более или менее быстрого окисления, на стенках

трещин образуются окислы железа гематит Fe_2O_3 и магнетит Fe_3O_4 . Эти окислы отскакивают от стенок и постепенно перемешиваются с разными породами. Под влиянием давления и времени образуются различные рудные тела, в частности железные руды.

Эта химическая гипотеза образования земных пород подтверждается, в частности, тем, что в целом ряде вулканических образований присутствует гематит Fe_2O_3 . А в таких известных вулканах, как Везувий и Стромболи, найден магнетит.

Гипотеза В. Н. Поддубного лишней раз доказывает огромное значение, которое в настоящее время начинают приобретать карбонилы металлов.

КАРБОНИЛЫ ДАЮТ ЖАРОПРОЧНОСТЬ

Выступая на декабрьском (1963 года) Пленуме ЦК КПСС, президент АН СССР М. В. Келдыш охарактеризовал создание новых жаропрочных материалов как наиболее важную проблему в техническом прогрессе. Он привел очень интересные примеры. Без жаропрочных материалов невозможно проводить плазменные процессы, которые происходят при температуре плюс 2000—3000°. Высокотемпературные энергетические ядерные реакторы, а также электрические ракетные системы не могут работать без жаропрочных материалов.

Академик АН УССР И. Н. Францевич в одной из своих последних статей пишет: «... атомная энергетика будет работать с высоким коэффициентом полезного действия лишь в том случае, если рабочие температуры в атомных реакторах будут доведены до 1000° и выше».

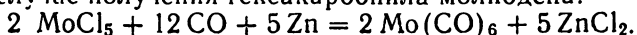
Аэродинамический перегрев сверхзвуковых самолетов и входящих в атмосферу возвращающихся из безвоздушного пространства космических аппаратов также требует применения жаропрочных тугоплавких материалов, которые сохраняют необходимую прочность при температурах свыше 1100—1500°.

Для изготовления отдельных узлов ракетных двигателей (например сопла, через которое «истекают» горящие газы, нагретые до температуры свыше 1800—2000°) требуются еще более жаропрочные материалы.

Задачу создания жаропрочных материалов можно решить с помощью карбониллов тугоплавких металлов. Американские ученые Л. Гермер и И. Лендер поместили деталь в вакуумную камеру, в которой находились пары карбониллов. Когда они нагрели деталь до температуры разложения карбонила вольфрама или молибдена, то на ее поверхности образовалась металлическая тугоплавкая пленка (температура плавления вольфрама 3410°, молибдена 2610°).

Способы получения карбониллов вольфрама и молибдена известны давно. Но все они страдали очень большим недостатком — малой производительностью.

В 1940 г. группа советских ученых во главе с А. Н. Несмеяновым и К. Н. Анисимовым предложила эффективный метод получения карбониллов: синтез действием металлов-восстановителей, например цинковой пыли, и окиси углерода под давлением на высшие хлориды вольфрама или молибдена в среде органических растворителей. Вот как протекает такая реакция в случае получения гексакарбонила молибдена:



Карбонилы вольфрама и молибдена можно не только использовать для получения покрытий на деталях, корпусах реакторов и т. д. Из карбониллов можно получить высококачественные порошки вольфрама и молибдена.

Из металлических порошков вольфрама или молибдена (или вольфрамо-молибденового порошка) методами порошковой металлургии можно изготовить детали любой требуемой конфигурации.

Советские ученые, используя опыт немецкого исследователя М. Наумана, предложили простой способ: порошкообразный карбонил сублимируется в токе нагретого газа-носителя, и его пары разлагаются в пустом объеме аппарата разложе-

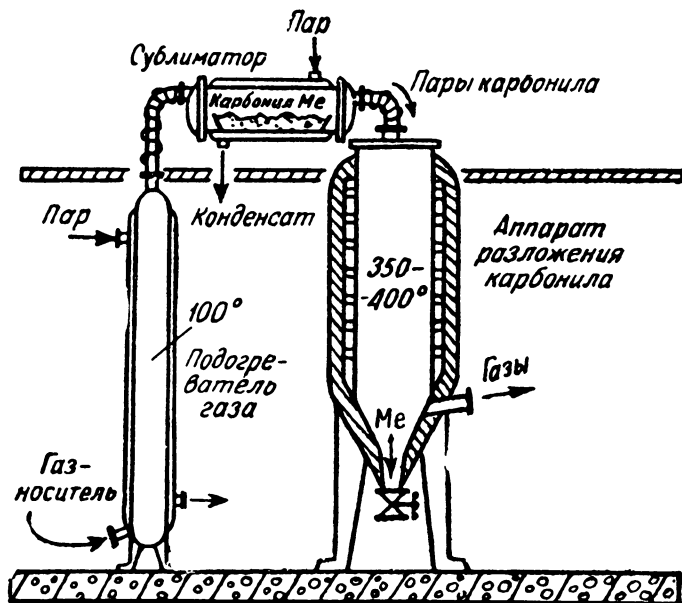


Рис. 22. С помощью термического разложения гексакарбониллов вольфрама или молибдена получают тугоплавкие порошки.

ния на металл (вольфрам или молибден), оседающий в приемнике в виде чистого металлического порошка, и окись углерода, отходящую вместе с газом (рис. 22).

В США годовая потребность в тугоплавких порошках вольфрама и молибдена уже составляет более 500 т. Фирмой «Юниверсал-сайклопс стил» разработана технология электронно-лучевой и зонной плавки для получения слитков молибдена. А фирма «Лэд иш пэсифик» с успехом изготавливает сопла для ракетных двигателей ковкой слитков вольфрама при температуре 1650—1880°. Молибден применяется и в соплах и дефлекторах баллистического снаряда «Поларис».

Создание ядерной ракеты потребует, согласно американским проектам, тугоплавких материалов для облицовки горловины сопла, а также для изготовления оболочек ядерного топлива и корпуса реактора (рабочие процессы ядерной ракеты протекают при температуре 1900—3300°).

В США разрабатываются также электрические ракеты — плазменная и ионная. В них рабочие температуры лежат уже соответственно выше 3300°. Для их создания необходимы сверхтугоплавкие материалы.

Из карбонильного порошка вольфрама можно делать также высококачественные прессованные контакты для отключения тока на мощных линиях электропередач, идущих от наших гигантских электростанций. Поры между частицами порошка заполняют расплавленной медью или серебром, которые целиком насыщают вольфрамовый образец. Такие контакты хорошо работают и не плавятся даже при напряжениях в сотни тысяч вольт и силе тока в несколько тысяч ампер. Для сравнения можно отметить, что лучшие медные контакты при таком режиме просто исчезли бы, испарились.

Класс карбониллов металлов — это один из представителей элементоорганики. Химия элементоорганических соединений шаг за шагом вторгается в нашу жизнь, отвоевывает у природы один рубеж за другим.

СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
Химия и техника	3
Почему угасали фонари	4
Жидкость в забытом баллоне	5
Первое знакомство с карбонилами	5
Секрет строения раскрыт	7
Универсальный ускоритель	11
Об одном забытом методе	12
Стреляющие автомобили	14
Карбонилы и фотография	15
Пудра из... железа	16
Железная луковича	17
Обнаружены виновники!	18
Тайны железной луковичы	18
«Луковича» в радиотехнике	19
Железо в порошке	22
Смерч служит человеку	23
Проблему решила форсунка	25
Здесь дефект!	26
Новый способ изображения	27
Легенда и действительность	28
Воскрешение древнего метода	31
Частицы увеличиваются в размере	31
Магнитофонная лента	35
Волшебные пленки	36
Карбонильная теория коррозии	38
Надежная защита	41
Чтобы не бледнели игрушки	42
Объяснение сказки	43
Карбонилы дают жаропрочность	45

ВИТАЛИЙ ГРИГОРЬЕВИЧ СЫРКИН

Редактор *Ж. М. Мельникова*
 Худож. редактор *Е. Е. Соколов*
 Техн. редактор *М. Т. Перегудова*
 Корректор *Е. Э. Ковалевская*
 Обложка *А. И. Ельского*

Сдано в набор 26.VI 1965 г. Подп. к печати 11.VIII 1965 г.
 Изд. № 74. Формат бум. 60×90¹/₁₆. Бум. л. 1,5. Печ. л. 3,0.
 Уч.-изд. л. 2,76. Т 11225. Цена 9 коп. Тираж 38 800. Зак. 2180.

Издательство «Знание», Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.
 Типография изд-ва «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.

НАПОМИНАЕМ ПОДПИСЧИКАМ

В 1966 году издательство «Знание» продолжит выпуск подписных брошюр, выходящих под девизом

«НОВОЕ В ЖИЗНИ, НАУКЕ, ТЕХНИКЕ».

14 серий этого цикла: «История», «Философия», «Экономика», «Техника», «Сельское хозяйство», «Литература и искусство», «Международная», «Биология и медицина», «Физика, математика, астрономия», «Молодежная», «Химия», «Естествознание и религия», «Наука о Земле», «Радиоэлектроника и связь» расскажут читателю о самом новом и самом интересном в важнейших областях знаний.

Брошюры написаны популярно и увлекательно. Они предназначены преподавателям вузов, техникумов, средних школ, специалистам с высшим и средним образованием, студентам, школьникам старших классов, агитаторам, лекторам, пропагандистам, а также всем любознательным читателям.

В 1966 году авторами брошюр будут академики Л. А. Арцимович, П. А. Капица, М. Д. Миллионщиков, В. И. Спидын, Д. И. Щербаков, члсны-корреспонденты АН СССР А. Г. Аганбегян, В. Л. Гинзбург, М. П. Иовчук, А. М. Прохоров, К. Н. Плотников, академики ВАСХНИЛ П. М. Жуковский, А. Н. Карпенко, Ф. Г. Кяриченко, действительные члены АМН СССР А. А. Летавет, В. Д. Тимаков, Л. К. Хоцянов, доктора и кандидаты филологии и искусствоведения Л. Каюмов, А. В. Караганов, З. С. Кедрина, И. С. Куликова, Л. И. Новикова, писатели С. Антонов, Н. Бочин, Л. Озеров, журналисты, общественные и политические деятели.

Периодичность первых десяти серий — 2 брошюры в месяц, 24 в год.

Подписная цена на одну серию:

на год	—	1 руб. 80 коп.
на полугодие	—	90 коп.
на квартал	—	45 коп.

Последние четыре серии выходят по 1 брошюре в месяц, 12 в год.

Подписная цена на одну из этих серий:

на год	—	1 руб. 08 коп.
на полугодие	—	54 коп.
на квартал	—	27 коп.

Подписаться можно на одну или несколько серий без всяких ограничений в отделениях связи и почтамтах, а также у общественных распространителей печати по месту работы.

Индексы серий в каталоге «Союзпечати» на 1966 год с 70064 по 70075 и 70090.