

К. В. ЧМУТОВ

ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА и ХРОМАТОГРАФИЯ

СЕРИЯ XI 1966 г.

1

Новое в
жизни



наука
и техника

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР
К. В. ЧМУТОВ

ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА И ХРОМАТОГРАФИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»
Москва 1966

В книжке рассказывается о современных способах получения чистых веществ и об их применении в технике. Автор уделяет довольно много внимания адсорбционным методам очистки. Единственным оправданием является то, что адсорбционные методы всегда были прямой специальностью автора.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Главное — чистота материала	3
Очистка	6
Приемы химика-аналитика	6
Как избавиться от спутников металла?	7
Как сделать соль чистой	10
Разделение	10
Хроматография	13
Адсорбция и десорбция	13
Газовая хроматография	15
Жидкостная хроматография	19
Приложение	25
Советуем прочитать	32

КОНСТАНТИН ВАСИЛЬЕВИЧ ЧМУТОВ

Редактор Ж. М. Мельникова
Худож. редактор Е. Е. Соколов
Техн. редактор М. Т. Перегудова
Корректор Е. А. Ольховская
Обложка А. П. Кузнецова

Сдано в набор 18.XI 1965 г. Подписано к печати 17.XII 1965 г.
Изд. № 16. Формат бум. 60×90¹/₁₆. Бум. л. 1,0.
Печ. л. 2,0. Уч.-изд. л. 2,06. А 06053. Цена 6 коп.
Тираж 41100 экз. Заказ 4002.

Опубликовано тем. план 1965 г. № 255.

Издательство «Знание». Москва, Центр,
Новая пл., д. 3/4.

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

ГЛАВНОЕ — ЧИСТОТА МАТЕРИАЛА

Желая узнать, что такое чистые вещества, читатель берет с полки Энциклопедический словарь и открывает его на букве «Ч»: Чистотел... Чистые братья... Чистый понедельник... Чистые вещества — такого определения нет. На другой странице против слова алюминий читаем: «Чистого алюминия не бывает, он всегда содержит до 12% железа и кремния». Откуда же эти явно устаревшие сведения? Объясняется все просто. Читатель совершил очень полезную в познавательном смысле ошибку, взяв в руки не Большую Советскую Энциклопедию, а Энциклопедический словарь, изданный Брокгаузом и Эфроном в 1890 году. С тех пор во взглядах на многие казавшиеся тогда бесспорными научные положения произошли огромные изменения.

Чистые и сверхчистые вещества, о существовании которых 75 лет назад никто еще не знал, теперь широко применяются в технике и технологии, а разработка способов их получения — одна из важнейших задач науки.

Существуют самые разнообразные отрасли техники, в которых чистота применяемого материала имеет главенствующее значение. За примерами далеко ходить не надо. Для питания котельных паросиловых установок, которых в нашей стране огромное количество, необходима чистая вода, т. е. вода без примеси солей магния, кальция, натрия, железа и других металлов. В современных паровых котлах, так называемых прямоточных котлах, вода поступает непосредственно в жаровые трубы и там испаряется целиком. Все содержащиеся в воде соли остаются на стенках труб, образуют накипь, которая ухудшает теплопередачу. Температура внешней поверхности трубы возрастает настолько, что металл размягчается и внутреннее давление пара может разорвать трубу. Современные установки испаряют сотни тонн воды в час и,

значит, обессоливание воды — это важнейшая проблема теплоэнергетики.

Примеси нежелательны и в топливе, которое используют в энергетических установках. Речь идет главным образом о сернистых соединениях, имеющих и в твердом и в жидком топливе. Сернистая и серная кислоты, образующиеся при сгорании топлива, быстро разъедают стенки труб котельных установок.

В конце прошлого века считали, что алюминий трудно вытянуть в проволоку и его нельзя получить в виде тонких листов. Теперь эти технологические затруднения забыты. Чистый алюминий прекрасно прокатывается в тонкие листы и вытягивается в проволоку. Но на то, чтобы получить алюминий требуемой степени чистоты, учеными затрачено немало усилий.

Очень сложной была проблема применения тугоплавких металлов для производства нитей лампочек накаливания. Вольфрам долго не поддавался никакой обработке; только несколько десятков лет назад, когда удалось получить металл в чистом виде, из него стали делать проволоку способом протягивания через алмазные «волоки». Теперь из вольфрама делают и тончайшие нити, и фольгу, и массивные изделия.

В наши дни широко используется полупроводниковая техника. Для нее требуется материал особой чистоты, свободный от посторонних атомов, входящих в кристаллическую решетку основного элемента — кремния, селена, германия. В промышленном производстве полупроводниковых материалов вредными примесями являются бор, железо, медь, никель, кобальт, алюминий, цинк, фтор, кислород и другие элементы. Этот перечень очень ограничивает круг материалов, которые могут быть применены для создания печей, тиглей и режущих инструментов, необходимых для изготовления полупроводниковых приборов.

А вот пример из области медицинской техники. Состояние внутренних органов человека обследуют с помощью рентгеновских установок. Светоотдача рентгеновских экранов, активный слой которых состоит из сернистого цинка и кадмия, сильно уменьшается от ничтожных (тысячных и менее долей процента) примесей солей тяжелых металлов — железа, кобальта и никеля в основном материале экрана. Без этих примесей эффективность действия рентгеновских установок гораздо выше за счет большей яркости свечения экранов.

Сейчас создается совершенно новая область техники — производство радиоактивных изотопов, требующая сверхтонкой очистки получаемых радиоактивных препаратов. В научных исследованиях недопустимо загрязнение одного препарата другим, обладающим иным характером радиоактивного излучения. Загрязненный препарат трудно хранить и использовать. Например, если препарат испускает только бета-лучи

с небольшой энергией, то его можно хранить в алюминиевом цилиндре, потому что алюминий не пропускает бета-лучи. Если же препарат загрязнен гамма-излучателями, то он требует уже серьезной биологической защиты: свинцовых контейнеров с толстыми стенками, бетонных хранилищ, подземных каньонов.

Радиоактивные изотопы, излучающие электроны, применяются в производстве искусственного волокна. Дело в том, что в быстрых процессах вытягивания, намотки, перемотки на волокнах накапливаются электростатические заряды, в связи с чем образуются разряды, что опасно в присутствии горючих растворителей; кроме того, нити слипаются друг с другом, спутываются, приходится замедлять процесс, а это экономически невыгодно. Помогли радиоактивные изотопы, которые своим излучением снимают электростатические заряды. Но необходимо, чтобы изотоп был сверхчистым и излучал только частицы с достаточно малой энергией и не содержал примесей, обладающих проникающим излучением, иначе его нельзя помещать вблизи прядильной машины.

Особые требования к технологам, изготавливающим материалы, предъявляет атомная энергетика. Некоторые элементы — бор, кадмий, гафний обладают «большим сечением захвата нейтронов», т. е. сильно поглощают нейтроны и тормозят процесс в атомном реакторе. Ведь для регулирования процесса в реакторе применяются именно кадмиевые стержни, которые вводятся в зону распада на ту или иную глубину. Но иногда содержание перечисленных элементов не должно превышать миллионные и стомиллионные доли процента. Следовательно, без чистых веществ невозможно развитие атомной энергетики.

Прочно вошли в нашу жизнь полимеры. Лаки и краски, автомобильные камеры и покрышки, детали машин, одежда, предметы быта — невозможно перечислить все области применения полимерных материалов.

Но нередко изделия из пластмасс оказываются недолговечными, они тускнеют, теряют форму, трескаются. Шелушатся и отстают от поверхности лакокрасочные покрытия. На автомобильных покрышках появляются трещины раньше, чем изнашивается их протектор. В большинстве случаев причиной преждевременного выхода изделия из строя является непродуманная технология его изготовления или недостаточная чистота исходных продуктов — мономеров.

Это происходит потому, что ученые слишком увлеклись синтезом разнообразных видов материалов и мало обращали внимания на эксплуатационные показатели. Теперь стало ясно, что ассортимент сложных молекул, из которых синтезируются полимеры, нужно уменьшить и тем самым создать более рациональную технологию очистки исходных продуктов,

ОЧИСТКА

Приемы химика-аналитика

Новые требования к чистоте материалов определили путь развития аналитической химии. Прежние методы кажутся сейчас примитивными, а реактивы, считавшиеся химически чистыми, вызывают в наше время улыбку у химика-аналитика. Сами эти реактивы содержат гораздо больше примесей, чем материалы, с помощью которых они анализируются. Применяя спектральный, хроматографический, активационный, масс-спектрометрический и другие современные методы анализа, химики за двадцать лет увеличили чувствительность определения примесей в миллион раз.

Примеси, появившиеся в каком-либо индивидуальном веществе, например в воде, соли, металле, изменяют его физико-химические свойства. Когда химик-органик синтезирует в лаборатории вещество, он почти автоматически определяет температуру плавления его кристаллов, если это твердое вещество, или температуру кипения, если это жидкость. Примеси понижают температуру плавления и кипения и, заглянув в таблицы, химик увидит, что новое соединение не получилось чистым. Так было раньше, но сегодня этот метод контроля уже не отвечает требованиям технологии. Совсем иные методы использует аналитическая химия. Классическая аналитика, которую я изучал лет сорок назад, сейчас бессильна. Реактивы, применявшиеся в то время, сами содержали примеси.

Современная аналитическая химия владеет физико-химическими и физическими методами исследования. Прежде всего она обогатилась чувствительнейшими и специфическими органическими реактивами на различные металлы. Эти реактивы дают окрашенные соединения с растворами солей металлов. Интенсивность окраски растворов определяют фотоэлектрическим прибором — колориметром.

А вот другой метод исследования: примеси в растворах солей металлов перед анализом сильно концентрируют, при помощи адсорбционных методов, так сказать, «сжимают» кубометры растворов до нескольких миллилитров. Допустим, что чистая вода загрязнена примесью соли какого-либо металла в очень малых количествах. У аналитиков в этом случае уже не хватает средств для определения содержания этой примеси. Тогда на помощь приходит адсорбция. Большое количество воды пропускают через маленькую колонку, наполненную веществом, поглощающим ионы металла. Когда в колонке накапливается заметное количество примесей, их вымывают оттуда чистой кислотой и определяют содержание металла. Разделив количество металла на объем пропущенной воды, определяют концентрацию примеси. На адсорбционных методах мы далее остановимся более подробно.

В последние годы в аналитической химии широко применяется метод радиоактивационного анализа, заключающийся в следующем. Образец материала, подлежащий исследованию, подвергают действию пучка нейтронов в ускорительных устройствах или в атомном реакторе. При таком облучении атомы некоторых примесей становятся радиоактивными и сами делают излучателями. Если теперь перенести образец в установку, позволяющую определять спектр энергий излучения, можно получить данные для вычисления количества примесей в образце. Чувствительность радиоактивационного метода очень велика; например, в 0,5 г металла можно установить содержание миллионных и десятимиллионных долей процента примесей. Но некоторые из полученных искусственных радиоактивных излучателей обладают очень малой продолжительностью жизни (периодом полураспада), и поэтому время процесса анализа должно быть очень коротким. Мы упомянули только о трех современных методах анализа из великого множества. Задача аналитика — умело их применять.

Как избавиться от спутников металла?

В живой и неживой природе постоянно синтезируются и трансформируются миллиарды тонн различных материалов. Весьма сложные вещества вырабатываются живыми организмами. В жизни растений прямой фотосинтез во многом превосходит по изяществу громоздкие производственные химические процессы. Только из воды, углекислого газа и азота воздуха при фотосинтезе возникают в растениях углеводы — сахар, белковые вещества, крахмал и многие соединения, составляющие основу питания человека и животных. Проблема технологического фотосинтеза пищевых продуктов из газов воздуха давно занимает умы ученых. Мне она кажется не менее важной, чем, например, проблема использования атомной энергии. В самой земной коре безмашинным путем перерабатываются миллиарды тонн веществ.

Однако природа, живая и неживая, поставляет человеку отнюдь не чистые продукты. Растения и животные не синтезируют химически чистые белки и жиры, а только их смеси, к которым, впрочем, нормальный человеческий организм хорошо приспособился. А неживая природа никогда не предлагает нам чистых веществ. В природе нет чистой железной руды, содержащей только окислы железа. Нет даже, вопреки распространенному мнению, чистых самородков — золота, платины и других металлов. Можно сказать, что все элементы периодической системы Менделеева, словно сговорившись, в большей или меньшей степени принимают участие в формировании природных руд. В своей повседневной деятельности

исследователь и инженер-химик никогда не имеют дела с готовыми чистыми веществами. Наоборот, в большинстве случаев приходится прилагать значительные усилия и затрачивать огромные средства, чтобы добиться получения чистых веществ, которые совершенно необходимы современной технике.

Если вещество содержит около 0,1% примесей, его условно считают чистым (Ч). При содержании примесей около $1 \cdot 10^{-4}\%$ ¹ вещество переходит в класс «чистое для анализа» (ЧДА); «химически чистым» называют вещество, содержащее $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-6}\%$ примесей (ХЧ). «Особо чистое» (ОЧ) вещество содержит примесей менее, чем $1 \cdot 10^{-6}\%$. Эта терминология довольно условна. Химика интересует не количество примесей вообще, а содержание определенной примеси, которая может помешать проведению анализа.

Невозможно получить абсолютно, т. е. на сто процентов чистое вещество. Если быть очень придирчивым, то примесью к чистому веществу можно считать и атмосферные газы, адсорбирующиеся на поверхности твердого тела — металла, окисла, соли, и проникающие в глубь его газы, растворяющиеся в химически чистой жидкости и т. п. Но поведем речь только о спутниках, сопровождающих металл в природе. Например, самородное золото содержит в качестве главных примесей до 20—30% меди и серебра. Довольно много железа и кремния содержит технический алюминий. Эти примеси придают алюминию хрупкость.

Существует несколько способов получения чистых металлов. При очистке металлов электролизом пользуются тем, что каждый металл выделяется на аноде только при определенной разности потенциалов. Таким образом, подбирая нужное напряжение на электродах, получают очищенные медь и никель из водных растворов их солей. Алюминий, который нельзя получить электролизом водных растворов, очищают в расплавленных солях при высокой температуре.

В металлургии с давних времен известен способ шлакования расплавленных металлов. В мартеновском и бессемеровском способах производства стали поверх расплавленного металла всегда находится слой жидкого шлака, в который переходят некоторые нежелательные элементы, например сера и фосфор. Расплавленный свинец освобождают от примесей висмута и цинка, продувая через него кислород. Висмут и цинк окисляются легче свинца, и их окислы быстро переходят в шлак.

Некоторые металлы рафинируют перегонкой. Очистка ртути дистилляцией применяется в промышленности и науч-

¹ Вместо «одна десяти тысячная» проще написать $1 \cdot 10^{-4}$. Этим обозначением мы будем пользоваться в дальнейшем.

но-исследовательских лабораториях. Перегоняют цинк, магний, кадмий, натрий и другие металлы. Бериллий, например, можно получить очищенным на 99,97%. Возгонкой очищают так же селен, применяющийся в полупроводниковой технике (селеновые выпрямители, фотоэлементы и т. п.); сначала двуокись селена можно очистить перегонкой при 350° и затем получить из нее селен чистой 99,99%.

При очистке возгонкой применяют и промежуточные соединения. Весьма популярны йодные процессы, заключающиеся в том, что технически чистый металл (цирконий, титан, ванадий, кремний и другие) обрабатывают в вакууме парами йода. Образующееся летучее йодистое соединение разлагается на нагревательном элементе (проволоке), и там осаждается чистый металл.

С недавнего времени очистку металлов производят зонной плавкой. Вспомним операцию разлива стали в изложницы (высокие чугунные формы прямоугольного сечения). Центральная верхняя часть слитка долго остается в полужидком состоянии. В этой части стальной болванки и образуется раковина; здесь же в верхней части накапливаются примеси к основному металлу. Верхнюю часть обычно отрезают и пускают в передел. Этим явлением воспользовались в способе зонной плавки. Представьте себе, что стержень из металла, подлежащего очистке, находится в лотке из огнеупорного материала. Лоток очень медленно вдвигают в кольцевую печь, сделанную так, что она обогревает только небольшую зону лотка. При продвижении лотка металл плавится, и в расплавленную зону переходят примеси. Расплавленная зона постепенно движется по всему стержню и «выталкивает» все примеси к одному концу лотка. Эту часть стержня отрезают, а операцию очистки повторяют много раз. Но металл нужно уберечь от окисления, для чего через печь продувают какой-либо инертный газ, например аргон. Таким способом в настоящее время получают очень чистые металлы для полупроводниковой техники.

Чтобы не загрязнить металл материалом, из которого сделан лоток, применяют вертикальный метод. Вертикальный стержень из очищаемого металла, укрепленный по концам в двух зажимах, проходит через кольцевую печь. Расплавленная зона не выливается, так как удерживается на стержнях (теперь уже двух) капиллярными силами. Стержни медленно вращаются в противоположных направлениях, перемешивая металл в расплавленной зоне, что значительно улучшает очистку.

Этот способ очистки металла очень удобен и экономичен. Не требуется сначала получить раствор металлических солей, производить сложную и дорогую операцию очистки и затем снова получать металл из раствора.

Как сделать соль чистой?

Дробная кристаллизация. Если растворять поваренную соль в кипящей воде, причем соли взять столько, чтобы на дне сосуда был ее избыток, то при охлаждении слитого в другой сосуд чистого насыщенного раствора начнется выпадение кристаллов. Кристаллы выпадают и из раствора, насыщенного при комнатной температуре, если вода испаряется, т. е. из раствора, пересыщенного охлаждением или испарением воды, всегда выпадают кристаллы соли. Если растворена смесь солей, то первыми начнут выпадать кристаллы той соли, которая растворима меньше других. Казалось бы, это простой способ очистки и разделения веществ. К сожалению, все не так просто: кристаллы одной соли не кончили еще выпадать из раствора, а «чужие» кристаллы уже начинают образовываться. Чем больше разница в растворимости солей, тем легче отделить их друг от друга. Так очищают озерную поваренную соль от примеси других, например хлористого магния, очень хорошо растворимого в воде. Соленую озерную воду набирают в бассейны, где она испаряется; при этом частично кристаллизуется хлористый натрий, содержащий небольшое количество хлористого магния. Рассол же, в котором остались и хлористый натрий и хлористый магний, выливают прочь.

В технике очистки и разделения солей подобную перекристаллизацию повторяют многократно, растворяя каждый раз полученные кристаллы в чистой воде и снова получая осадок из насыщенного раствора. Высокая чистота продукта достигается ценой больших потерь соли.

РАЗДЕЛЕНИЕ

Очень часто в технике необходимо разделить смесь нескольких веществ на отдельные составляющие.

В начале нашего века разделение смесей растворенных веществ производили чаще всего методами, заимствованными из аналитической химии. Нужно вещество осаждали специально подобранным реагентом и твердую фазу, осадок отделяли от раствора фильтрованием или центрифугированием. Например, если к раствору бромистого натрия в воде прибавить немного раствора азотнокислого серебра (медицинский «ляпис»), образуется желтоватый рыхлый осадок бромистого серебра, а в растворе останется азотнокислый натрий. Осадок отделяют от раствора, тщательно промывают и получают главную составляющую часть фотографической эмульсии, наносимой на пластинки или пленки¹.

¹ Оба реактива можно приобрести в аптеке. На фабриках все эти операции производятся в темноте, так как полученное бромистое серебро светочувствительно.

Экстракция. И раньше и сейчас применяют методы экстракции. Нужный компонент отделяют от смеси, переводя его в другую жидкую фазу, не смешивающуюся с основным раствором. При этом используется избирательное распределение растворенного вещества между двумя жидкими фазами. Наиболее выгодными условиями будут те, при которых отделяемый компонент очень хорошо растворяется в экстрагирующем веществе, скажем, в бензине, керосине и хуже растворяется в основном растворе, например в воде. Бензин или керосин с водой не смешиваются, располагаются слоем поверх воды, и извлеченное ими вещество легко получить в чистом виде.

Растворите в воде немного йодной настойки. Если теперь поверх воды налить тонкий слой бензина и сильно взболтать, то через некоторое время, когда смесь отстоится, можно увидеть, что слой бензина окажется окрашенным, а водный раствор станет более бледным. Применяя экстрагирующие вещества различной химической природы, можно извлекать из основного раствора желаемые компоненты — не только красящие вещества, но и соли металлов, например продуктов деления урана, что широко используется в производстве плутония и чистых радиоактивных изотопов.

Дистилляция. Широко известен метод очистки при помощи перегонки — дистилляция. Это самый распространенный способ получения чистой воды; он применяется не только в лабораторных условиях, но и в промышленности. До сих пор в больших масштабах пользуются дистилляцией при подготовке воды для питания паровых котлов.

Смеси нескольких жидкостей: воды со спиртом, воды с эфиром, воды с другими органическими веществами можно разделить также при помощи так называемой фракционированной перегонки или ректификации. Фракция конденсата, отбираемая во время перегонки (причем перегонка ведется при постепенно повышающейся температуре), содержит смеси, обогащенные отдельными компонентами.

Ректификация. В технике разделения жидких смесей (нефтяных продуктов, масел и т. п.) применяются ректификационные колонны. Схема ректификационной колонны представлена на рис. 1. Металлическая труба 1 по всей высоте разделена тарелками 2. Каждая тарелка сообщается трубкой 3 с соседними. Снизу колонны подают пар смеси вещества. При прохождении конденсата последовательно по всем тарелкам состав смеси меняется. Более труднолетучие компоненты скапливаются на нижних тарелках, легколетучие проходят в верхнюю часть колонны, конденсируются в холодильнике 4 и стекают в сборник 5. В нефтяной промышленности ректификационные колонны представляют собой стометровые башни диаметром 10—12 м и пропускной способностью до десяти миллионов тонн в год.

Подобным образом можно разделять и газовые смеси, конечно, при низких температурах и высоких давлениях, когда обычные газы (кислород, азот) представляют собой жидкости. Например, в промышленности таким способом получают из воздуха чистые кислород, азот, аргон и другие газы.

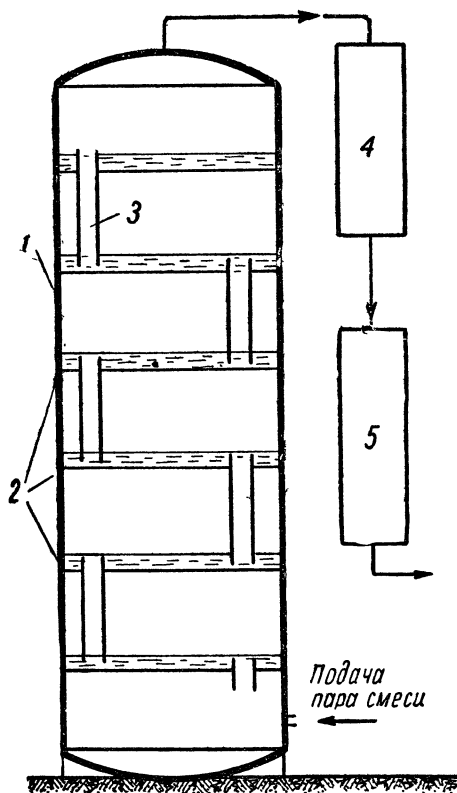


Рис. 1. Схема ректификационной колонны:
1 — колонна; 2 — тарелки; 3 — соединительные трубы; 4 — холодильник; 5 — сборник

Если вести перегонку и дистилляцию под небольшим давлением пара, то происходит так называемая молекулярная перегонка, — очень тонкий метод разделения веществ.

Диффузия. Сравнительно недавно стали применять диффузионные способы разделения газовых смесей. Здесь используется закономерность, согласно которой скорость диффузии — проникновение газа через пористую перегородку — обратно пропорциональна квадратному корню из его молекулярного веса. Грубо говоря, чем больше молекулярный вес газа, тем он медленнее диффундирует через пористую перегородку. Таким образом, если в сосуде по одну сторону пористой перегородки находится смесь двух газов, то через некоторое время по другую сторону перегородки

будет обнаружена та же смесь, но обогащенная газом с меньшим молекулярным весом. Этот способ чрезвычайно тонок. Например, для разделения изотопов урана 238 и 235 применяется газообразный шестифтористый уран в многоступенчатых диффузионных установках.

Электролиз. Мы уже говорили, что разделения веществ можно достигнуть при помощи электролиза. Если подвергать электролизу раствор смеси солей металлов, то на катоде

электролитической ванны будут выделяться не все металлы сразу. Постепенно, изменяя напряжение на электродах ванны, можно добиться последовательного осаждения отдельных металлов, так как разряд иона с образованием металла происходит только при определенном значении потенциала, если при этом не возникает каких-либо других мешающих процессов. Именно на этом основан тонкий аналитический метод — полярография, позволяющая анализировать сложные смеси солей металлов при их очень малых концентрациях.

ХРОМАТОГРАФИЯ

Адсорбция и десорбция

В этой главе мы расскажем о некоторых методах очистки, основанных на действии физико-химических сил поверхности, так называемой сорбции, или поглощении молекул жидких и газообразных веществ поверхностью твердого тела. Эти могучие силы молекулярного притяжения позволяют осуществлять во многих отраслях техники почти фантастические операции поглощения, разделения, очистки веществ без участия каких-либо машин — компрессоров, вакуумных насосов и всяких других механизмов. Конечно, машины все-таки применяются, но подсобная роль их очень скромна и не они определяют ход процесса.

Познакомимся несколько подробнее с физико-химическими основами сорбции.

Атомы элементов в кристалле (например, натрия и хлора в поваренной соли) связаны силами взаимного притяжения в прочную упорядоченную пространственную кристаллическую решетку. В каждом из узлов такой решетки закреплены, чередуясь между собой, атомы натрия и хлора. Но на самой поверхности кристалла силы притяжения атомов не могут уже полностью компенсировать друг друга. Часть из этих электрических полей остается свободной, и молекулы газа, окружающие данный кристалл, могут быть удержаны этими силовыми полями и на некоторое время потерять свободу передвижения. Они как бы притягиваются к поверхности твердого тела — адсорбируются. Адсорбцией (от латинского глагола *sorbeo* — поглощаю) называется сгущение молекул газов, паров или растворенных веществ на поверхности твердого тела.

С явлением адсорбции мы встречаемся очень часто, но обнаружить, зарегистрировать его в обычных условиях трудно. Гораздо легче обнаружить обратное явление — десорбцию, т. е. уход ранее адсорбированных молекул с поверхности твердого тела. Когда мы говорим, что одежда «пропахла» нафталином, бензином или духами, мы обоняем десорбирующиеся

пары. Мы знаем, что для ускорения десорбции вещь нужно проветрить, чтобы вытеснить молекулы, например паров нафталина, молекулами воздуха. Если прогреть флакон из-под духов в печи, можно совершенно избавиться от запаха эфирных масел. Высокая температура вызывает более интенсивное движение молекул пара, и они, преодолевая силы притяжения поверхности, улетают с нее прочь, десорбируются.

Одинаково ли хорошо адсорбируются молекулы разных паров? Нет, далеко неодинаково. Общеизвестный поглотитель (адсорбент) — активированный уголь, применяемый в противогазах, хорошо адсорбирует молекулы паров хлора, бензина, хлороформа и плохо — кислорода, азота, т. е. составных частей воздуха. Вот почему в противогазах применяют уголь: избирательность поглощения — характерное свойство адсорбента (в данном случае угля).

Представим себе колонну, наполненную мелко раздробленным активированным углем. Если через слой угля, находящийся в колонне, продувать воздух, содержащий смесь паров спирта и бензола, то бензол, лучше поглощающийся углем, будет сосредотачиваться во входных слоях угля. Спирт же, поглощающийся хуже, будет проходить дальше по слою и размещаться в средних слоях. Как бензол, так и спирт можно в дальнейшем извлечь из колонны и получить в чистом виде. Такой метод адсорбционного разделения смесей называют хроматографическим.

Избирательным поглощением и разделением широко пользуются в технике улавливания паров летучих растворителей, которые раньше выбрасывали в трубу.

При производстве прорезиненной ткани из резинового клея на большом предприятии в сутки испаряются тонны бензина. Для поглощения паров воздух из вентиляционной системы направляют в адсорберы, которые загружаются мелкозернистым адсорбентом — активированным углем или силикагелем, представляющим собой высушенную желатинообразную кремниевую кислоту в виде полупрозрачных желтоватых крупинок. Пока один адсорбер насыщается парами бензина, в другой, уже отработавший, впускают горячий водяной пар. Пары бензина вытесняются из адсорбента, и смесь паров бензина и воды переходит в конденсатор, где и превращается в жидкость. Так как бензин нерастворим в воде и легче ее, он располагается верхним слоем и может быть слит из конденсатора в цистерну.

Таким образом, мы решили две задачи: во-первых, возвратили производству растворитель и, во-вторых, очистили атмосферу окружающей местности. Для народного хозяйства это очень важно.

Адсорбционным способом можно очищать мономеры, идущие на производство полимерных материалов, удалять водя-

ные пары из воздуха, разделять сложные газовые смеси. Мы описали довольно грубый способ очистки: и в воздухе остаются следы паров бензина, и в бензине содержится примесь воды. Чтобы получить чистые вещества, поступают иначе.

Газовая хроматография

Сейчас мы познакомимся подробнее с адсорбцией, происходящей при протекании паровоздушной смеси через слой зернового поглотителя. Положим, что поглотительная трубка (рис. 2, а) заполнена зернами активного угля и через слой пропускается смесь паров бензола и спирта в воздухе. Бензол

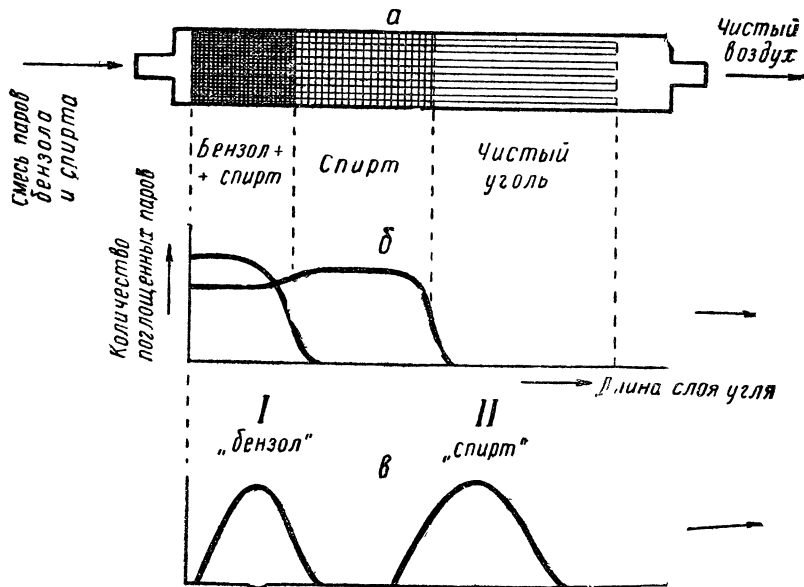


Рис. 2. Схема работы слоя адсорбента.

адсорбируется лучше спирта и начнет занимать передние зоны слоя. Пары спирта также будут адсорбироваться слоем угля, но они адсорбируются вообще хуже, и поэтому зона их поглощения будет несколько растянута. В самом начале слоя разместятся одновременно и спирт и бензол, затем расположится зона с адсорбированными парами спирта и еще дальше — зона чистого угля. По мере продувания паровоздушной смеси зоны адсорбции расширяются и продвигаются вперед. На диаграмме внизу (рис. 2, б) изображена схема распределения веществ в слое активированного угля. По оси ординат отложены величины адсорбции бензола и спирта, а по оси абсцисс — длина слоя поглотителя. Что произойдет, если мы продолжим продувать паровоздушную смесь? В конце концов

зона адсорбции спирта начнет выходить за пределы слоя поглотителя, и из трубки появятся пары чистого спирта. Мы выделили вещество из смеси адсорбционным методом, но радоваться еще рано, так как вслед за парами чистого спирта появляется смесь паров бензола с парами спирта и чистого бензола мы все равно не получаем.

На практике поступают следующим образом. Если в передней зоне адсорбировались два вещества (в данном случае речь не идет о спирте и бензоле), то при продувании чистого газа в дальнейшем может произойти полное разделение зоны (рис. 2,в). Вот теперь из трубки будут сначала выдвигаться пары чистого вещества II, а затем чистого вещества I.

На этом принципе и основан современный тончайший метод разделения сложных газовых смесей — газовая хроматография, или ее новейший вариант — газожидкостная хроматография. Это название метод получил в связи с тем, что поглощение в трубке происходит не на поверхности твердого тела, а в слое жидкости, нанесенном на это твердое тело.

Поглотительная трубка диаметром 5—6 мм и длиной от нескольких до нескольких десятков метров набита зерненным материалом, на который затем наносится слой жидкости. Этим материалом может служить уголь, пемза, размолотый огнеупорный кирпич. Нежелательно, чтобы сам материал обладал поглотительными свойствами. Жидкость, наносимая на порошок, должна не разлагаться и не улетучиваться при высоких температурах, при которых обычно проводят процесс. В качестве примера такой жидкости можно привести расплавленную смазку для шлифов и кранов, применяемую в вакуумных установках. Смазку растворяют в эфире, пропитывают раствором порошок в трубке и затем испаряют эфир. Через снаряженную трубку пропускают с постоянной скоростью поток газа-носителя — аргона или водорода. Затем в верхний конец трубки при помощи микрошприца впрыскивают исходную смесь органических веществ. Это могут быть продукты перегонки нефти, смесь животных жиров, углеводы и т. д. Если речь идет только об аналитическом определении составных частей, то для проведения анализа достаточно нескольких миллионных долей грамма. Что будет происходить в трубке? На рис. 3 изображены зерна, покрытые слоем погло-

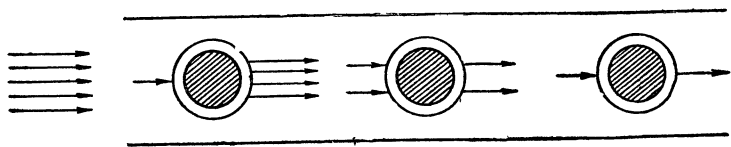


Рис. 3. Схема разделения смеси в газожидкостной хроматографии.

щающей жидкости. Смесь веществ (пять стрелок — пять составных частей) входит в трубку слева. Не все компоненты одинаково хорошо поглощаются жидкостью при данных условиях. Допустим, поглотился только один, а четыре прошли дальше; из них на следующем зерне поглотятся два, а два устремятся к выходу трубки и т. д. Процесс поглощения и испарения будет проходить последовательно тысячи и десятки тысяч раз в длинной

трубке, набитой порошкообразным носителем. Ясно, что из трубки в конце концов начнут появляться один за другим отдельные компоненты. Сначала появится наиболее плохо удерживаемый компонент: он будет зарегистрирован чувствительным прибором в виде записи на ленте самописца. Затем пойдут следующие составные части, и скоро

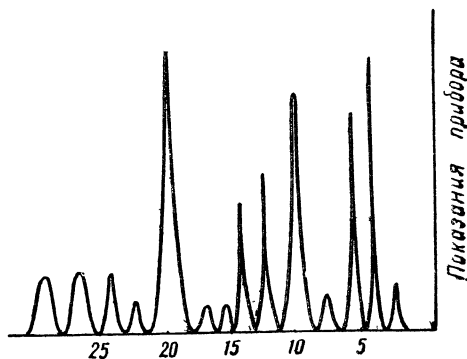


Рис. 4. Диаграмма разделения газовой смеси.

вся лента будет покрыта серией кривых («пигов»), каждая из которых свидетельствует о появлении и прохождении компонента смеси (рис. 4). На рисунке показано, что обнаружена и частично разделена на компоненты смесь углеводородов. Этот метод аналитической газовой хроматографии по чувствительности превосходит все остальные, известные в настоящее время. Им можно определить состав следа отпечатка пальца на чистом стекле.

Если с момента появления каждого компонента из трубки и до окончания его выхода отбирать пробы в отдельные емкости, можно получить в микроколичествах чрезвычайно чистые индивидуальные вещества. Такие автоматы у нас уже созданы. Отметив на ленте самописца нужные «пики», включают программирующее устройство. Прибор автоматически будет отбирать и конденсировать те пробы, которые были указаны на программаторе. Увеличивая размеры всей установки и обеспечив автоматически повторяющийся периодический процесс впуска смеси и отбора проб, можно повысить производительность и отбирать уже не микрограммы, а граммы и даже килограммы очень чистых веществ. Но килограммы пригодны только для малой химии, например для промышленности, производящей чистые реактивы, а для производства полимеров этого слишком мало. Метод газожидкостной хроматографии в настоящее время вряд ли пригоден для полу-

чения десятков и сотен тысяч тонн исходных продуктов — мономеров. Однако газовая хроматография применяется и несомненно будет применяться в широких масштабах для очистки уже готовых мономеров. О значении чистоты мономеров в производстве полимерных материалов мы говорили ранее. Перспективным для очистки мономеров будет процесс, схожий по технологии с рекуперацией летучих растворителей. В качестве адсорбентов применимы так называемые молекулярные сита—цеолиты (пористые кристаллы алюмосиликатов), а очищаемым веществом будет парообразный мономер, например этилен, пропилен, изобутилен и другие.

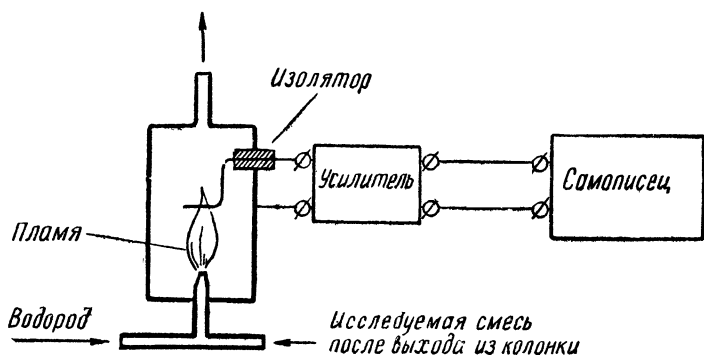


Рис. 5. Схема пламенно-ионизационного детектора.

Познакомившись с общими основами газовой хроматографии, читатели обратили, наверное, внимание на то, что этот метод оперирует с очень малыми количествами веществ.

Как же зарегистрировать столь исчезающе малые количества продуктов разделения смеси, выходящие из хроматографической колонки? Методы регистрации настолько интересны, что стоит вкратце описать два из них, тем более, что мы в начале книги уже привели некоторые приемы современного физико-химического анализа. Первый прибор, называемый пламенно-ионизационным детектором, основан на том, что электропроводность горящего пламени водородной горелки изменяется при введении в пламя постороннего газа. Металлический корпус маленькой водородной горелки присоединяется к одной входной клемме усилителя тока. Другая клемма соединена с электродом, находящимся в верхнем конце пламени. Усилитель связан с самопишущим гальванометром, регистрирующим изменение электропроводности. Как я уже сказал, в водородное пламя вводится поток газа, выходящего из хроматографической колонки. Общая схема прибора приведена на рис. 5.

Другой прибор носит название катарометра и устроен следующим образом.

Электрическая схема (рис. 6) представляет собой мост Уитстона с сопротивлениями R_1 , R_2 , R_3 , R_4 . Сопротивления R_1 и R_2 сделаны из очень тонких платиновых проволок, помещенных в герметические оболочки. Оболочка сопротивления R_2 имеет два патрубка для входа и выхода газовой смеси. Оболочка R_1 непроточная и может быть наполнена газом-носителем. Проволоки R_1 и R_2 постоянно подогреваются током батареи Б. Если через оболочку R_2 течет газ-носитель, то мост находится в равновесии и самописец будет вычерчивать нулевую линию. Если в оболочку R_2 попадают компоненты, выходящие из колонки, то теплопроводность газовой смеси изменится. От нагреваемой нити отбирается большее или меньшее количество тепла. Температура нити, а следовательно, и ее электрическое сопротивление будут меняться, что вызовет разбалансировку моста, регистрируемую самопишущим гальванометром.

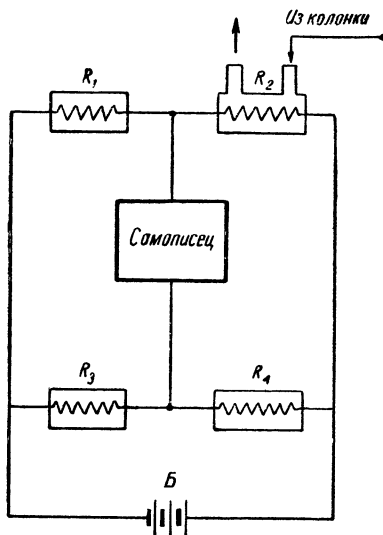


Рис. 6. Схема катарометра:
 R_1 , R_2 , R_3 и R_4 — сопротивления,
Б — батарея.

Жидкостная хроматография

До сих пор в этой книге речь шла о разделении и очистке смесей газов и паров. Познакомимся теперь с методами, которые применяются в тех случаях, когда нужно очистить вещества, находящиеся в растворах, или выделить их из сложных смесей растворенных веществ. Для этой цели можно использовать уже известный нам активный уголь, также проявляющий в растворах известную избирательность по отношению к адсорбции различных веществ. Однако наше знакомство следует начать с более современных методов и сорбентов.

Не многие, наверное, знают, что полимеры (пластмассы) обладают сорбционными свойствами, конечно, если их к этому специально подготовить. Мысль о придании полимерам этих свойств была подсказана самой природой. Некоторые

природные вещества, например зеленоватый песок глауконит, обладают свойством умягчать воду. Если через слой такого песка пропускать жесткую, т. е. содержащую соли кальция и магния воду, то она значительно умягчается. Соединения натрия, имеющиеся в глауконите, сорбируются и вступают в химическую обменную реакцию с кальцием и магнием воды. После такого обмена соли кальция и магния остаются в глауконите, а соли натрия переходят в воду, например в виде сернокислого натрия — глауберовой соли.

Кажется, что ничего хорошего не получилось: одни соли заменили на другие. Но это не так. В воде, содержащей только соли натрия, хорошо растворяется мыло, она не образует при кипячении накипи, что используется и теперь для приготовления воды, питающей паровые котлы.

Глауконитовый песок не может работать бесконечно долго, его обменная способность истощается, но достаточно промыть его раствором поваренной соли, как кальций и магний уходят в сбросные воды, и обменник снова готов к действию.

Этот песок точнее было бы назвать ионообменником, потому что обмениваются не атомы натрия и магния, а их ионы, т. е. атомы, несущие электрический заряд. Ионы всегда присутствуют в растворах солей. Например, при растворении хлористого натрия — поваренной соли — в воде образуются ионы натрия (катионы), заряженные положительным, и ионы хлора (анионы), заряженные отрицательным электричеством. Поэтому глауконитовый песок мы назовем катионообменником.

Однако короткий срок действия глауконитового песка уже перестал устраивать технологов. Первым природным полимером, которому были искусственно приданы свойства ионообменника, был бурый каменный уголь — продукт частичного разложения растений давних геологических периодов.

Оказалось, что уголь становится прекрасным ионообменником, если его обработать при повышенной температуре крепкой серной кислотой и затем промыть. Это уже современный технический продукт — сульфоуголь, который успешно применяется для умягчения воды на теплоцентралях.

Ученые-химики видят возможность получения еще более совершенных ионообменников с теми свойствами, которые нужны технологам и исследователям.

При взаимодействии фенола, известного под именем карболовой кислоты, и раствора формальдегида, т. е. формалина, образуется стеклообразная пластическая масса. Если же вещество подвергается так же действию серной кислоты, то окончательный продукт будет представлять собой катионообменник, называемый сульфофенольной смолой. Применяя другие исходные вещества и другие способы их обработки, можно получать ионообменные смолы с разнообразными хи-

мическими свойствами в виде маленьких зернышек или в виде крохотных шариков, очень удобных для применения.

Познакомимся теперь с тем, как используются свойства ионообменника в технике.

Зерна смолы тщательно отмывают от остатков серной кислоты. Далее, ионообменник «заряжают» нужными ионами, например ионами натрия, для чего через слой зерен пропускают раствор поваренной соли и снова промывают чистой водой. Ионообменник готов к работе.

Зернами смолы заполняют вертикальную колонну. Сверху в нее подается очищаемая вода. По мере прохождения через колонну она соприкасается со все новыми и новыми частями ионообменной смолы — весь обмен ионов солей жесткости на ионы натрия происходит на ходу, в динамике. После того, как отработают самые нижние слои зерен, процесс останавливают и переключают ток воды на другую, свежую колонну, а первую восстанавливают, регенерируют, как это было с глауконитовым песком. Таким образом, процесс умягчения воды можно вести непрерывно. Остается добавить, что в энергетических котельных установках очистка (умягчение) воды проводится еще более глубоко. После катионитовой колонны, если она была «заряжена» ионами водорода, можно получить воду, совершенно не содержащую ионов металлов — натрия, магния, кальция и других. Однако в ней еще будут присутствовать кислотные остатки, т. е. те ионы, с которыми были прежде связаны ионы металлов. От них избавляются, пропуская воду через колонну, содержащую ионообменную смолу — анионит. После такой обработки вода не содержит уже никаких солей и не образует накипи в трубах парового котла. Она по качеству гораздо лучше дистиллированной, применяемой в лабораториях для аналитических работ. В ней содержится до двух десятых миллиграмма в каждом литре остаточных солей.

Ионообменным полимерам будет принадлежать основная роль в подготовке воды для питания котлов паровых электростанций.

Ионообменные смолы применяются и в других отраслях промышленности. Приведем несколько примеров из разных областей техники.

В сельском хозяйстве производство сахара из сахарной свеклы можно увеличить на несколько процентов при тех же посевных площадях только за счет очистки сахарных экстрактов от солей кальция при помощи ионообменников. Дело в том, что соли кальция образуют растворимые соединения — сахараты кальция, которые в операции кристаллизации не кристаллизуются, а уходят со сбросными растворами и уносят с собой часть сахара.

Ионообменные смолы проникают и в наш быт. Мягкая во-

да дает большую экономию мыла при стирке белья и просто незаменима для мытья головы. Ионообменники для бытовых нужд очень просты. Патрон, содержащий смолу, присоединяется непосредственно к водопроводному крану. После отработки патрона в него вставляется новый пакет со смолой или смола восстанавливается обычной поваренной солью. Такие патроны имеются теперь в продаже.

Сброшенные растворы прядильных цехов некоторых видов искусственного волокна, например вискозы, содержат большое количество медных солей. Благодаря применению ионообменных смол удается снова возвращать в производство всю медь, и это обходится в десятки раз дешевле, чем выпаривать воду для того, чтобы получить те же соли.

В сточных водах никелировочных и хромировальных цехов содержатся никель, хром, цианистые соли меди и цинка. Загрязненные этими веществами воды вредны для рыбного хозяйства и окружающей растительности. На службу охраны природы становятся ионообменные смолы, при помощи которых можно удалять соли металлов из сточных вод.

Иногда улавливаемые металлы представляют собой настолько большую ценность, что технологи идут даже на безжалостное сжигание ионообменных смол, отработавших в колонне. Кино- и фотопромышленность выбрасывали в отходы ежегодно десятки тонн серебра; ювелирные фабрики и монетные дворы были лишены возможности регенерировать отходы драгоценных металлов. Теперь эти металлы возвращаются в промышленность при использовании ионообменных смол.

В качестве примера разделения сложной смеси солей металлов можно привести рис. 7. По внешнему виду он напоминает рис. 4, на котором были изображены «пики» компонентов газовой смеси. В жидкостной хроматографии разделение происходит аналогичным

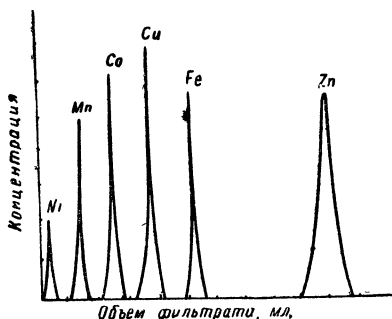


Рис. 7. Диаграмма разделения ионов металлов.

путем. В хроматографическую колонку, содержащую анионообменную смолу, вносят смесь солей никеля, марганца, кобальта, меди, железа и цинка. Когда колонку промывают раствором соляной кислоты, указанные ионы десорбируются, и на выходе из колонки специальными реагентами можно обнаружить появление солей металлов в порядке, изображенном на диаграмме. Таким образом не только разделяют смесь, но и получают ее составляющие части в очень чистом виде.

А нельзя ли самим произвести хроматографическое разделение, так сказать, «не отходя от стола»? Для этого нужно смешать две капли чернил — синих и красных — и нанести ничтожное количество смеси (с булавочную головку) на светлую промокашку и на это же пятнышко капнуть чистой водой. По бумаге расползутся концентрические круги — внешний розовый, а внутренний — голубой. Синие чернила сорбируются волокнами бумаги лучше, чем красные, и поэтому происходит разделение смеси, недостижимое другим путем. Такой способ называется хроматографией на бумаге; это очень тонкий аналитический метод, применяющийся в огромном числе исследований самых сложных смесей органических веществ животного и растительного мира. Здесь же следует сказать, что методы обнаружения элементов чрезвычайно разнообразны. Автоматические устройства могут регистрировать изменение окраски раствора (колориметрия), изменение электропроводности (кондуктометрия), изменение диэлектрической постоянной, радиоактивности, если применяются меченые атомы и т. д.

Некоторые редкие металлы получили техническое применение благодаря умелому использованию ионообменных колонн. Ученые нашли в ионообменных смолах могущественное средство для тонкого анализа веществ. Хроматография — сверхчувствительный и рекордный по скорости метод идентификации.

В поисках новых элементов периодической системы был применен метод бомбардировки элемента № 99 (эйнштейния) ионами гелия (альфа-частицами). Для обнаружения новых элементов нельзя было пользоваться обычными аналитическими способами, так как период полураспада новых элементов, согласно предсказани-

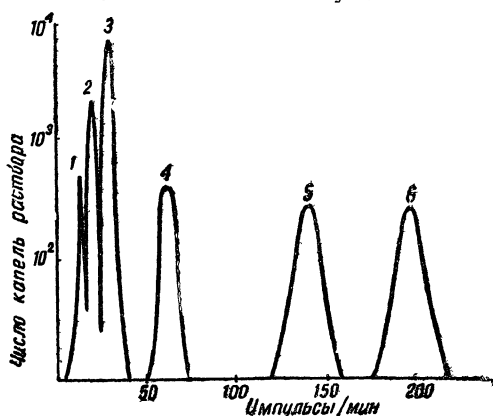


Рис. 8. Диаграмма разделения трансурановых элементов. 1—менделеевий; 2—эйнштейний; 3—калифорний, 4—берклий; 5—кюриум, 6—америций.

ям, исчислялся минутами и секундами. И только хроматография позволила установить наличие новых элементов, полученных после промывания колонки. Первый «пик» принадлежит новому элементу № 101, названному менделеевием. Получено и зарегистрировано... всего 17 штук атомов элемента (говорят,

что каждый атом при этом обошелся в 150 тысяч долларов).

Ионообменные смолы применяются при очистке и анализе лекарственных препаратов, витаминов, антибиотиков, алкалоидов, в клинических анализах и т. д. Замечательные свойства этих многообещающих адсорбентов еще далеко недостаточно используются.

В этой книжке рассказано о том, какую роль играют чистые вещества в новой технике и кратко описаны способы их получения. Огромным количеством чистой воды питают паросиловые установки, чистейшая вода используется в электротехнической промышленности и в производстве полупроводниковых приборов. На применении чистых и сверхчистых металлов — кремния, германия, селена, индия, мышьяка и других — основана промышленность полупроводников, необходимых для радиосвязи, электронно-вычислительной техники, осуществления космических полетов. Без чистых исходных продуктов невозможно производство пластических масс. С участием сверхчистых веществ осуществляются многие ядерные реакции в атомной энергетике. Широкое внедрение радиоактивных изотопов в научно-исследовательские работы, изготовление безопасных источников излучения для резиновой и текстильной промышленности, промышленности искусственного волокна, для получения электрической энергии непосредственно из атомной стало возможным благодаря созданию методов получения чистейших индивидуальных веществ.

В недалеком будущем химики не только в совершенстве овладеют искусством получения сверхчистых веществ, но и научатся составлять из них нужные композиции с определенными свойствами.

Интересные сведения о новых методах очистки веществ можно почерпнуть из статьи члена-корреспондента АН СССР Д. И. Рябчикова и кандидата химических наук И. И. Назаренко, опубликованной в журнале «Природа» № 6 за 1965 год, которую мы помещаем в приложении к этой брошюре.

Член-корреспондент АН СССР

Д. И. РЯБЧИКОВ,

кандидат химических наук
И. И. НАЗАРЕНКО

ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА.

Природа «не терпит» чистоты

В своей сознательной деятельности человек столкнулся с одной из основных особенностей природы — стремлением атомов различных веществ к равномерному перемешиванию. Лишь немногие из химических элементов встречаются в виде «самородков». Это прежде всего благородные металлы — золото, платина, серебро, а также медь, висмут, углерод (алмаз и графит). Большая же часть химических элементов, а их в природе около 90, не считая искусственных изотопов, встречаются только как смеси и химические соединения — горные породы и минералы, а также вода и воздух. Потребовались столетия, прежде чем людям удалось выделить значительную часть химических элементов в виде простых веществ.

Основными методами очистки вначале были дистилляция, возгонка и кристаллизация. По мере развития науки и техники эти методы совершенствовались, что давало возможность постепенно повышать степень чистоты выделяемых веществ.

Однако во второй половине прошлого века, после блестящих успехов нового метода исследования — спектрального анализа — оказалось, что во всех «чистых веществах» всегда присутствует примесь других элементов. Было установлено, что иногда достаточно ничтожной примеси, чтобы сильно изменились свойства «чистого» вещества. Так, благородная окраска некоторых драгоценных камней зависит от присутствия в их кристаллической структуре небольшой примеси других элементов. Таков, например, редкий драгоценный камень — рубин. Его яркая красная окраска зависит от присутствия небольшой примеси хрома (0,1%) в природной окиси алюминия — широко распространенном минерале корунде. С заменой в окиси алюминия хрома на титан или кобальт образуется васильково-синий сапфир. Это свойство природных окислов алюминия теперь используется для получения синтетических рубинов, применяемых в часовой промышленности и точном приборостроении.

Ко времени гениального открытия Д. И. Менделеевым периодического закона и создания периодической системы химикам было известно о существовании всего 63 элементов — «простых чистых веществ». Спустя полвека их число увеличилось до 88. Открытие новых элементов облегчалось во многом развитием точных физических методов и было в значительной степени обусловлено выделением их из смеси с другими элементами. Для одних элементов, как, например, лития и натрия, эта задача оказалась относительно простой, для других же ее разрешение затянулось на целые десятилетия.

Примечательна история открытия редкоземельных элементов. К началу прошлого века химиками были выделены из минералов иттрий и церий. Только спустя 40 лет удалось установить, что в соединениях церия содержится примесь другого элемента — лантана. Но и лантан оказался

не совсем чистым веществом, так как в нем была обнаружена примесь еще одного редкоземельного элемента, названного дидимом. В дальнейшем было доказано, что этот элемент в свою очередь состоит из двух редкоземельных элементов — празеодима и неодима. В результате исследования чистоты первоначально выделенного иттрия было обнаружено еще несколько новых редкоземельных элементов. Для их выделения из смеси потребовались годы напряженной работы и применение очень трудоемких методов (дробная кристаллизация). Постепенно на месте иттрия и церия появилось целое семейство из 14 редкоземельных элементов.

Путем дробной кристаллизации удалось решить труднейшие задачи, связанные с разделением близких по химическим свойствам пар элементов, не только редкоземельных, но и других: например радия и бария, циркония и гафния, а также с получением препаратов, удовлетворяющих по чистоте требованиям того времени. Все это было связано с затратой огромного труда и требовало выполнения многих тысяч перекристаллизаций. Так, для получения концентрата, содержащего всего лишь 20% туллия, понадобилось шесть лет. На выделение из этого концентрата почти чистого туллия (99% чистоты) ушло еще четыре года.

Лишь не так давно удалось значительно усовершенствовать способы получения чистых редкоземельных элементов при помощи ионообменной хроматографии и экстракции, использующих различия в свойствах комплексных соединений других элементов.

Возможно, не все читатели знают, что получение даже такого широко распространенного металла, как алюминий, первоначально было сопряжено с большими трудностями. Поэтому алюминий еще в 60—70 годах прошлого века ценился дороже золота и применялся для изготовления ювелирных изделий.

Полезные и вредные примеси

Свойства чистых элементов и их химических соединений существенно отличаются от тех, что наблюдаются в обычных материалах. Металлы, считавшиеся хрупкими, — хром, висмут, титан, молибден, вольфрам, цирконий — после очистки от примесей поддаются всем видам механической обработки — ковке, прокатке и др. Даже обыкновенное железо, будучи химически чистым, устойчиво и против ржавчины, и против действия кислот.

Вещества высокой чистоты особенно необходимы для новых областей современной техники — атомной, ракетной, электронной, вакуумной, полупроводниковой, молекулярной, квантовой, плазменной. Получение этих веществ важно и для основных областей производства — металлургии и промышленности органического синтеза, так как с этим их качеством связаны в первую очередь прочностные свойства изделий.

Словом, проблема «чистого вещества» приобрела в последние годы чрезвычайно важное значение, в связи с чем возникло множество новых и очень сложных задач как по получению таких веществ, так и по определению в них исчезающе малых количеств примесей.

Любой материал, природный или синтезированный, обязательно содержит примеси. Приходится всегда считаться с неизбежными источниками загрязнений: часть таких примесей попадает из сырья, а затем их «ассортимент» увеличивается в процессе изготовления готовой продукции (из вспомогательных материалов, загрязнений воздуха и тары, от оборудования). Примесей, как правило, тем меньше, чем выше культура производства.

Изучение влияния элементов-примесей на свойства материалов показывает, что они не остаются простым балластом в массе вещества. Они непременно играют свою роль и довольно часто — положительную. Особенно это сказывается на материалах металлургического производства. Чаще всего железо в разнообразнейших изделиях применяется в виде различных марок чугунов, сталей и ферросплавов. Эти материалы содержат такие примеси, как углерод, никель, хром, кобальт и другие, которые придаю

сплавам железа чрезвычайно ценные свойства. Даже очень небольшая присадка (0,001%) церия к чугуну превращает его в результате образования глобулярной структуры в совершенно новый ценный материал. В этом случае изделия из чугуна, столь же прочные, как и из стали, могут получаться отливкой вместо сложной механической обработки, необходимой в случае использования стали. Так же обстоит дело и с алюминием. Небольшие добавки к нему полезных примесей металлов создали множество композиций материалов, широко употребляемых в авиации и приборостроении.

Однако большая группа элементов-примесей значительно ухудшает свойства металлов. Присутствие кислорода, свинца, висмута, кадмия, мышьяка и других резко снижает жаростойкость и механическую прочность материалов — качества, особенно необходимые в реактивной и ракетной технике. Оказывается, что истинные физические свойства металлов устанавливаются только при содержании в них примесей ниже определенного предела, различного для отдельных металлов. Так, высокие пластические свойства тугоплавких металлов — титана, циркония, ванадия, ниобия, тантала — проявляются только после глубокой очистки их от следов железа, никеля, кремния и меди и особенно от примесей газов: кислорода, азота и водорода.

Обычно хрупкий хром после глубокой очистки от микропримесей делается пластичным. Однако у многих чистых металлов при повышенных температурах снижается прочность, так как возрастает тепловая подвижность атомов. Гораздо прочнее оказываются сплавы на основе чистейших тугоплавких металлов — титана, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама и др. Многие элементы примесей — мышьяк, олово, сурьма, висмут, свинец увеличивают хрупкость и уменьшают прочность металлов и сплавов, поэтому содержание их в специальных сплавах должно быть ниже 1.10–4%, т. е. менее одного грамма на тонну основного вещества.

По-видимому, любая композиция сплава с оптимально заданными свойствами может быть осуществлена, если выдержаны в основе (например, в железе или алюминии) определенные соотношения полезных примесей и по возможности полно удалены вредные.

Аналогичное явление наблюдается при получении продуктов органического синтеза. В процессах образования высокомолекулярных соединений (пластмасс, волокон) из мономеров одни примеси способствуют созданию определенного типа сложномолекулярной конструкции, поэтому они привносятся, другие, наоборот, мешают. Так, при получении одной из лучших пластмасс — полиформальдегида в исходном формальдегиде примеси воды и метилового спирта должны быть минимальны. В противном случае полимеризация прекратится, так как молекулы воды и спирта будут взаимодействовать с концами растущей цепи полимеров и тем самым обрывать ее. Присутствие вредных примесей скажется и на свойствах изделий из полимеров: блестящая поверхность быстро потускнеет, материал потеряет эластичность, делается хрупким.

Стремление к идеальной кристаллической решетке

Наши сведения о влиянии примесей на свойства различных материалов, главным образом металлургического производства, до недавнего времени основывались преимущественно на наблюдениях за поведением различных добавок, очень часто подбираемых эмпирически. Огромное количество образцов, получаемых при различном сочетании элементов-примесей, испытывалось затем по качественным параметрам. Так находились оптимальные сочетания, которые затем переходили в производство. Естественно, что при таком поверхностном подходе, требующем огромных усилий экспериментаторов, совершенно не учитывалась сложная структура взаимодействующих атомов и ионов, их размеры и энергия, связанные со сложной электронной структурой.

Обширные теоретические исследования по физике твердого тела, развивающиеся в последнее время, дали возможность критически оценить практический опыт, добытый путем огромных усилий. Оказывается, что несмотря на кажущееся совершенство используемых нами материалов, мы реализуем лишь десятую часть прочности против допустимой теоретической, определяющейся величиной энергии связи между атомами кристаллической решетки. Было установлено, что прочность материалов резко снижается из-за дефектов кристаллической решетки, вызываемых микропримесями, и реальная прочность материалов, даже лучших сталей, оказывается в десятки раз меньше теоретической.

В настоящее время (правда пока только в лабораторных условиях) удалось вырастить тончайшие металлические нити — «усы», не имеющие дефектов в кристаллической решетке. Поэтому такие монокристаллические нити оказались в десять раз прочнее самой лучшей стали. Вот, оказывается, где скрыты неисчерпаемые возможности для современной науки и практики!

Внедрение примесей нарушает правильность структуры твердого тела. Они вызывают искажение кристаллической решетки, размещаясь в ее узлах и междоузлиях, а также на границах зерен поликристаллического тела. Размеры ионов примеси, знак и величина их заряда по сравнению с основным веществом оказывают существенное влияние на свойства материала. Именно этими особенностями определяются полезные качества — прочностные, жаростойкие, электропроводные, магнитные, полупроводниковые и другие, которые так необходимы в практике.

Чистые вещества атомной техники

Впервые во всей широте поставила задачу получения чистых веществ атомная энергетика. Вначале этот вопрос решался в чисто научном плане. Но затем возникла потребность в таких материалах, и в больших количествах, для удовлетворения нужд производства металлического урана, а вслед за этим и ядерного горючего. Благодаря огромным усилиям физиков, химиков, металлургов, аналитиков была решена проблема использования внутриатомной энергии, что резко раздвинуло границы почти всех естественных и инженерных наук. Были открыты и детально изучены наиболее совершенные методы получения чистых веществ — зонная плавка, ионный обмен и экстракция, а для изотопного разделения — газодиффузионный, а также методы жидкостной термодиффузии и магнитной сепарации¹. И что очень важно, были разработаны новые высокочувствительные методы химического, физико-химического и физического анализа, позволившие определять присутствие элементов примесей в основном веществе до 10⁻⁶%. Чувствительность определений увеличилась в сотни и тысячи раз!

К материалам, используемым в атомной промышленности, их чистоте, предъявляются особые требования. Как известно, основной процесс, протекающий в атомном реакторе, это деление ядер урана под воздействием нейтронов. Образующиеся в результате ядерного превращения быстрые нейтроны обычно замедляют до тепловой скорости около 2000 м/сек. При низких скоростях цепная реакция протекает наиболее эффективно. Для этой цели применяют так называемые замедлители (графит, тяжелую воду, бериллий), которые за счет упругих соударений уменьшают энергию нейтронов. Эти и некоторые другие вещества используются также для устройства отражателей — экранов, уменьшающих вылет нейтронов из реактора. Для регулирования реактора в активную зону по мере надобности вводятся специальные стержни, состоящие из жаростойкого материала с включением бора, кадмия, гадолиния — веществ, сильно поглощающих нейтроны.

¹ См. Н. П. Галкин, Б. Н. Судариков и др. Технология урана, Атомиздат, 1964.

Все конструкции реактора подвергаются разрушительному действию радиоактивного излучения и особенно нейтронов. В конструкциях реактора применяются цирконий и его сплавы с танталом, ниобием и другими элементами, которые отличаются механической прочностью и коррозионной устойчивостью при высоких температурах.

При переработке руды и получения из нее металлического урана, а затем при переработке облученного в реакторе урана для выделения из него ядерного горючего — плутония требуется разнообразная аппаратура из материалов, не загрязненных примесями. Да и сама возможность протекания реакции деления урана в реакторе связана с чистотой всех применяемых материалов, главным образом по примесям, сильно захватывающим нейтроны. К таким элементам с большим сечением захвата нейтронов, которое выражается в барнах*, относятся гадолиний (44000), самарий (6500), европий (500), кадмий (2400), бор (750), гафний (115). За исключением названных — гадолиния, самария и европия — другие редкоземельные элементы обладают меньшей способностью к захвату нейтронов, однако из-за близости химических свойств всей группы этих элементов они в процессе очистки урана удаляются все вместе. Содержание элементов, захватывающих нейтроны, в чистом уране не должно превышать 10^{-5} — $10^{-6}\%$. К остальным элементам-примесям, отличающимся значительно меньшим сечением захвата нейтронов, предъявляются менее жесткие требования: их содержание в уране допускается от 0,1 до $10^{-4}\%$.

В необходимости очистки от вредной примеси легко убедиться на примере циркония, который, как указывалось, служит важнейшим конструкционным материалом в реакторе. Известно, что в природе цирконию всегда сопутствует гафний (0,3%). У этих элементов атомы очень близки по размерам, химические свойства их почти совпадают. Прежде из-за трудности разделения этой пары металлический цирконий всегда в качестве неизбежной примеси содержал гафний. Однако эти элементы резко различаются по способности к захвату нейтронов: сечение захвата у циркония равно 0,18, а у гафния — 115 барн. В силу этого последний необходимо отделять от циркония, применяемого в атомной технике.

Чудесные вещества и приборы

Огромный опыт по очистке разнообразных веществ и методам их анализа, накопленный атомной промышленностью, оказался неоценимым для бурно развивающейся новой, очень важной области техники — радиоэлектроники. Счетно-решающие машины, телевизоры, радиоприемники, сооружаемые с использованием радиоламп, очень громоздки. Прогрессивным шагом явилась замена в них радиоламп на полупроводниковые кристаллы — так называемые транзисторы. Небольшой полупроводниковый прибор способен заменить блок из десятка радиоламп с сотней отдельных деталей. При этом изделия намного уменьшаются по размерам и весу, что особенно наглядно видно на примере широкоизвестных радиоприемников «Балтика» и «Спидола», выпускаемых рижским заводом. Преимуществом приемников на полупроводниках является также большая экономия материалов и потребляемой энергии. Вследствие устойчивости таких схем к ударам, вибрации и полной изоляции их от агрессивной среды эти приборы более долговечны.

Дальнейшие возможности на пути миниатюризации подобного рода приборов открываются в результате создания многослойных пленочных структур. В этом случае на полированную подложку из керамики наносится распылением в глубоком вакууме нужные вещества слоем в несколько микрон. В зависимости от характера вещества, наносимого через трафарет на подложку, такой слой может выполнять различные радиотех-

* Барн — единица эффективного сечения ядерных процессов, равная 10^{-24} см².

нические функции, а несколько таких слоев, соединенных вместе, образуют электронный блок. Благодаря использованию пленочных микросхем, которые по размерам не превышают нескольких сложенных вместе почтовых марок, можно выпускать радиотехнические изделия еще более миниатюрные, чем на обычных транзисторах. Электронно-вычислительная машина сможет уместиться в чемодане, а радиоприемник окажется размером в спичечную коробку.

Исключительные возможности таит в себе новая область радиофизики — квантовая электроника. Уже теперь, в самом начале своего развития, квантовые усилители и генераторы излучения на кристаллах, на полупроводниках и газовые нашли важное практическое применение в различных областях науки и техники.

На оптических квантовых генераторах могут быть построены многоканальные системы связи. Сфокусированный луч квантового генератора способен испарять самые тугоплавкие металлы, что можно использовать для резки, сварки, обработки различных сверхтвердых материалов. Концентрирование такого луча на малой площади способно создать температуры, исчисляемые сотнями тысяч градусов.

Надо, однако, заметить, что все эти исключительные возможности новой техники целиком зависят от чистоты применяемых веществ. Достаточно 1% примеси в полупроводниковом материале, чтобы повысить концентрацию свободных электронов в миллион раз. Во столько же раз возрастает и электропроводность полупроводника. Для этих областей техники практически требуются материалы значительно более высокого класса чистоты; в полупроводниках недопустимо содержание примесей выше 10^{-6} — 10^{-10} %.

Можно подумать, что эти количества примеси слишком мизерны, чтобы считаться с ними. Однако это не так: по числу атомов их величина не так уж мала. Например, допускается, чтобы полупроводниковый германий содержал меди не более 10^{-8} %, или одну весовую часть на 10 млрд. весовых частей германия. Но и в этом случае по абсолютному числу атомов меди в 1 г германия их будет 10^{10} . А известно, что один атом, например никеля, на 10^{10} атомов германия делает его непригодным для изготовления триодов.

Полупроводниковая техника не ограничивается использованием только германия и кремния. Хорошо исследовано много новых материалов, а некоторые из них получены в форме совершенных монокристаллов высокой степени чистоты — бор, углерод, сера, селен, теллур, фосфор, мышьяк и большой ряд двойных и тройных соединений (окислов, сульфидов, арсенидов, фосфидов, антимонидов). Практическое значение приобретают и монокристаллы из интерметаллических соединений: молибдена и рения, циркония и ниобия и другие. Для удовлетворения все развивающихся научных исследований и запасов производства в настоящее время требуются тысячи видов различных химических веществ высокой степени чистоты.

Методы очистки и анализа

Столь высокие требования к чистоте достигаются при помощи новых методов очистки. Среди них — дистилляция с электронолучевым нагревом, вытягивание монокристаллов в вакууме. Метод зонной очистки с нагревом электронным лучом в высоком вакууме используется для получения монокристаллов многих металлов — вольфрама, тантала, молибдена, рения, палладия, никеля, платины и сплавов этих металлов. Представляются очень интересными возможности получения в будущем сверхчистых металлов в вакууме космического пространства. Конечно, будут при этом и большие трудности (вопросы транспорта, стоимости, условий жизни).

Особенно следует указать на большие возможности использования солнечной энергии. Благодаря фокусированию системой зеркал пучка солнечных лучей на образец вещества, например окись кремния, в процессе плавления загрязняющие примеси отходят к краям и очищается централь-

ная часть массы вещества; при этом не происходит загрязнения от стенок печи, поскольку никакой печи нет.

Процесс очистки вещества складывается из ряда совершенно необходимых операций. В зависимости от агрегатного состояния, температуры плавления и летучести, требуемой степени чистоты в каждом отдельном случае выбирается наиболее подходящий метод очистки и анализа. Для получения чистых материалов в большинстве случаев невозможно найти один метод очистки; а прибегают к сочетанию нескольких методов в определенной последовательности.

Первостепенную роль в процессе очистки играет чистота самого исходного вещества и всех применяемых материалов, а также посуды и приборов. Стены, потолок, полы рабочих помещений должны быть покрыты специальными пластиками, а металлические детали в арматуре вообще должны отсутствовать. Нагревательные приборы покрываются кварцевыми плитками или специальным пластиком. Окна помещений должны герметизироваться, воздух, поступающий в помещение, очищаться. Особо жесткие требования предъявляются к чистоте воды. Так, в полупроводниковой технике требуется вода, содержащая не более 10⁻⁷% железа, тяжелых и цветных металлов, при удельной электропроводности не выше 10⁻⁷ ом⁻¹ см⁻¹. Большие затруднения, связанные с загрязнением материалов во время очистки, в некоторых случаях преодолеваются самым неожиданным путем: например, плавка материала проводится не в тигле, а в магнитном поле во взвешенном состоянии. Для промышленного получения и обработки изделий из чистых тугоплавких металлов необходимы большие цехи с инертной атмосферой.

Наконец, чтобы сам экспериментатор не внес загрязнений при дыхании, с одежды и рук, производится соответствующая санитарная обработка и переодевание в специальную одежду перед входом в производственное помещение или лабораторию. Часто необходимо также пользование специальной маской или скафандром. Металлические зубы, кольца, маникюрный лак, губная помада, запахи духов — все это может загрязнить вещество. Там, где производятся особо чистые материалы, допускается содержание не более тысячной доли миллиграмма пыли в кубометре воздуха.

Следует подчеркнуть главенствующую роль аналитической химии в решении проблемы чистоты веществ, что, к сожалению, не всегда еще должным образом учитывается. В этом отношении представляется очень важным дальнейшее развитие очень чувствительных методов анализа — активационного, масс-спектрального, люминесцентного, а также создание новых, еще более чувствительных.

До настоящего времени еще не выработан единый подход к оценке степени чистоты вещества. В реактивной технике содержание элемента-примеси в основном веществе определяется в процентах. В полупроводниковой, наряду с процентами, часто употребляют выражение «части на миллион или миллиард». В геологии распространено выражение «миллиграмм или грамм на тонну». В металлургии чистота металла определяется числом девяток, например алюминий, чистотой в шесть девяток, содержит в металле 99,9999% алюминия, что соответствует суммарной концентрации примесей 10⁻⁵% или одной части примеси на 10 млн. весовых частей основного вещества.

Чистоту вещества принято характеризовать словами: «чистое», «особо чистое» и «сверхчистое». Однако наши представления в этом отношении в высшей степени относительны. По мере совершенствования техники очистки и методов анализа степень чистоты неизменно будет возрастать. При этом придется считаться с тем, что каждый новый порядок по чистоте будет завоевываться ценой очень больших усилий. Предел, к которому экспериментатор будет стремиться, это химически и физически однородное вещество, состоящее лишь из одной определенной разновидности атомов или молекул. Если когда-либо это произойдет, то только тогда мы окончательно узнаем истинные свойства чистого вещества.

СОВЕТУЕМ ПРОЧИТАТЬ:

- Вигдорович В. Н.** Новые методы получения полупроводников. «Природа» 1959. № 7.
- Жидкостная экстракция (теория и практика).** Сб. статей под ред. проф. А. Г. Касаткина. М., Госхимиздат, 1958.
- Пфанн Г.** Зонная плавка. М., Изд-во иностранной литературы, 1960.
- Салдадзе К. М.** Ионообменные смолы. М., Изд-во Академии наук СССР, 1959.
- Смит Г. Д.** Атомная энергия для военных целей. М., Трансжелдориздат, 1946.
- Чмутов К. В.** Сорбция. М., Гостехиздат, 1957.
- Чмутов К. В.** Хроматография. М., Изд-во Академии наук СССР, 1962.
- Чмутов К. В. и Авгуль В. Т.** Автоматические приборы в колоночном хроматографическом анализе. М., Изд-во Академии наук СССР, 1961.
- Эпштейн Д. А.** Основы химической технологии. М., Изд-во Академии педагогических наук РСФСР, 1957.
-

Новые серии научно-популярных брошюр

1. Радиоэлектроника и связь. Индекс 70091.

Брошюры этой серии охватывают широкий круг проблем современной электроники, рассказывают о всем новом, что характерно для передового фронта этой области техники.

В то же время, поскольку брошюры рассчитаны не только на специалистов, в них объясняются физические, математические и химические основы действия современных приборов, даются справочные сведения о приложениях электроники.

В 1966 году выйдут следующие работы:

«Лазеры сегодня и завтра», «Искусственные спутники Земли и радиосвязь», «Можно ли моделировать мозг?», «Помехоустойчивость, надежность, кибернетика», «Кристалл вместо лампы», «Машина распознает образы», «Радиолокация планет», «Цветное телевидение», «Что такое бионика» и др.

2. Наука о Земле. Индекс 70090.

В серии выпускаются работы о новейших достижениях географии, геологии, океанологии и других наук, изучающих нашу планету. Среди авторов — ведущие советские и зарубежные ученые.

В 1966 году читатели получат следующие брошюры: Щербаков Д. И., Сидоренко А. В. «Актуальные проблемы науки»; Бломберг Р. «Змеи-гиганты и страшные ящеры» (перевод со шведского); Варенцов М. И., Рябухин Г. Е. «Месторождение-гиганты»; Муромцев А. М. «Исследования Мирового океана»; Погосян Х. П. «Новое в изучении атмосферы»; Банников А. Г. «Заповедники СССР»; Анучин В. А. «Природа и общество» и др.

Любую брошюру можно предварительно заказать в ближайшем книжном магазине по аннотированному тематическому плану издательства.

Тот, кто хочет получать брошюры регулярно, из номера в номер, может подписаться на них в почтовом отделении или у общественного распространителя печати по месту работы.

Подписная цена на одну серию:
с 1 апреля до конца года — 81 коп.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»