

Янин Е.П. Ртуть и ее роль в развитии аналитической химии (краткий исторический очерк) // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. – М.: ИМГРЭ, 2005, с. 184–190.

Металлическая ртуть и некоторые ее соединения (киноварь, метациннабарит, йодистая ртуть, амальгамы) известны человеку и в той или иной мере используются им около 10 тыс. лет. Сотни веков ртуть находит применение в самых разнообразных сферах человеческой деятельности – от киноварной краски до атомного реактора, от добычи золота до производства полупроводниковых материалов. Многие величайшие произведения живописи, культуры, прикладного искусства, архитектуры прошлого не мыслимы без участия ртути – киноварные краски в иконописи, техника огневого золочения (золотой наводки), златотканное шитье, знаменитые золотые купола русских церквей и соборов и многое другое.

На использовании различных свойств ртути созданы самостоятельные отрасли промышленности. В частности, к началу 1980-х гг. было известно свыше тысячи разнообразных областей применения ртути и(или) ее соединений, основными из которых являлись: 1) химическая промышленность (производство хлора и каустика, ацетальдегида, хлорвинила, полиуретанов, антрахинона, ртутьорганических пестицидов, красок, витамина В₁₂; разделение изотопов лития); 2) электротехническая промышленность (производство газоразрядных ламп, реле, сухих батарей, переключателей, ртутных вентилях и др.); 3) радиотехническая промышленность и приборостроение (производство контрольно-измерительных приборов – термометров, барометров, манометров, полярографов, электрометров; радио- и телеаппаратуры); 4) электронная промышленность (производство полупроводниковых материалов, приборов и устройств на их основе); 5) медицина и фармацевтическая промышленность (изготовление глазных и кожных мазей, веществ бактерицидного действия, зубных пломб); 6) сельское хозяйство (ядохимикаты, антисептики); в) машиностроение и вакуумная техника (производство вакуумных насосов и др.); б) военное дело (изготовление детонаторов, управляемых снарядов и др.); 7) металлургия (получение сверхчистых металлов, точное литье, амальгамирование благородных металлов); 8) горное дело (гремучая ртуть); 9) лабораторная практика и аналитическая химия. Одно время ртуть использовалась в энергетике как рабочее тело в мощных бинарных установках промышленного типа (где для генерации электроэнергии на первых ступенях применялись ртутно-паровые турбины), а также в ядерных реакторах для отвода тепла.

Ртуть «причастна» ко многим научным открытиям и техническим достижениям, среди которых известные опыты Торричелли, Паскаля, Брауна-Ломоносова, Майкельсона-Морли, Бора, создание низкотемпературных установок, открытие сверхпроводимости и др. Особую роль ртуть сыграла в становлении химии как науки и, прежде всего, в открытии целого ряда химических элементов и их соединений, а также в развитии аналитической химии [1-15].

Так, Р. Бойль (1627-1691), который первым использовал термин «химический анализ», экспериментально установил, что раствор сулемы является хорошим реагентом на мышьяк.

Дж. Пристли (1733-1804), изучая газы, получил кислород нагреванием красного оксида ртути в замкнутом сосуде, используя линзу для фокусировки солнечных лучей. Ему пришла гениальная мысль: применить в аппарате С. Гейлса (газомере) в качестве запирающей жидкости ртуть вместо воды, что позволило изолировать газы, растворимые в воде. Благодаря применению предложенной им ртутной ванны, Дж. Пристли смог исследо-

вать кислород, открыть хлористый водород («солянокислый воздух»), аммиак («щелочной воздух»), диоксид азота, четыреххлористый кремний, диоксид серы, оксид углерода.

Шведский химик и минералог Т. Бергман (1735-1784), автор книги «Об анализе вод», выделял летучие компоненты из воды (кипячением), собирая их в аппарате-коллекторе, заполненном ртутью. Он также установил, что ртуть можно осадить из азотнокислых растворов соляной кислотой.

Г. Кавендиш (1731-1810), один из основателей химии газов, автор «Опытов с воздухом», в своих экспериментах по изучению газов, прежде всего атмосферного воздуха, использовал (при пропускании электрических разрядов через атмосферный воздух) изогнутую стеклянную трубку, концы которой были погружены в стеклянные сосуды с ртутью. (Кстати, при этом получались оксиды азота, свойства которых также изучал Кавендиш. Впоследствии такой способ получения оксидов азота широко использовался в лабораторной практике.) Пропуская через смесь воздуха и водорода (Кавендиш – первооткрыватель водорода), он получил воду, доказав тем самым, что вода не является первичным элементом.

А.Р. Лавуазье (1743-1794) также использовал ртуть в опытах по изучению газов. В частности, нагревая ртуть с определенным объемом воздуха, он получил «ртутную окалину» (оксид ртути) и «удушливый воздух» (азот), непригодный для горения и дыхания. Прокаливая ртутную окалину, французский ученый разложил ее на ртуть и «жизненный воздух» (кислород). Этими и многими другими опытами Лавуазье показал сложность состава атмосферного воздуха и впервые правильно истолковал явления горения и обжига как процесс соединения вещества с кислородом.

В 1807 г. Г. Дэви (1778-1829), разлагая щелочи электрическим током, впервые получил металлические натрий и калий. Его опыты повторил И.Я. Берцелиус (1779-1848), который использовал в качестве катода ртуть и получил щелочные металлы с меньшими затратами энергии. Дэви, применив по совету Берцелиуса ртуть, в 1808 г. электролитическим путем получил амальгамы кальция, стронция, бария и магния.

В 1810 г. Ж.Л. Гей-Люссак (1778-1850) и Л.Ж. Тенар (1777-1857) сконструировали прибор для сжигания и анализа органических веществ. В ходе анализа продукты сгорания через ртутный затвор поступали в специальный сосуд, где углекислый газ поглощался гидроксидом калия. В 1835 г. Гей-Люссак опубликовал статью, посвященную определению гипохлоритов и хлорной извести. В качестве стандартных растворов он предлагал использовать мышьяковистую кислоту, железисто-синеродистый калий и нитрат одновалентной ртути.

К. Пфaff, автор первого наиболее полного учебника по аналитической химии, вышедшего в 1821 г. («Руководство по аналитической химии для химиков, государственных врачей, аптекарей, сельских хозяев и рудознатцев»), приводит в нем новый реагент на аммоний – нитрат одновалентной ртути. Последний Пфaff рекомендует использовать также для определения хромата, который осаждается в виде соли одновалентной ртути, т. е. хромата ртути (I); после выпаривания и улетучивания ртути осадок триоксида хрома взвешивают.

В 1839 г. Луи Жак Дагер (1787-1851) разработал (используя опыты Н. Ньепса) так называемую дагеротипию – первый из получивших распространение способов фотографии. В ходе своих опытов на одной из освещенных йодосеребряных пластинок, запертых в темный шкаф, он обнаружил четкое изображение. Дагер сообразил, что проявляющее действие оказали пары какого-то вещества, и стал помещать новые экспонированные пластинки в шкаф, одновременно вынимая оттуда находившиеся там вещества. Когда было удалено все, изображение на пластинке продолжало проявляться. Осмотрев после этого

шкаф более тщательно, французский изобретатель обнаружил в углу его блюдечко с ртутью. Так был найден первый проявитель – пары ртути. 30 июля 1839 г. Гей-Люссак убедил пэров Франции в том, что изобретение имеет будущее, и Французская палата депутатов одобрила закон о приобретении его (изобретения) в собственность государства и назначила пожизненную пенсию не только Дагеру, но и сыну Н. Ньепса.

Ю. Либих (1803-1873) разработал оригинальный способ определения азота, углерода и водорода. Азот и углекислый газ он собирал в эвдиометре над ртутью (вода предварительно поглощалась), далее поглощал углекислый газ гидроокисью калия и измерял объем выделившегося азота.

В электрогравиметрии долгое время электродами служили лишь тигли из платины. В конце 1870-х гг. Дж.У. Гиббс (1839-1903) первым попытался осаждать металлы на ртутном катоде и определять их в виде амальгамы. В 1885 г. К. Луков отделял при помощи ртутного катода цинк и серебро от металлов, не образующих амальгам, – железа, никеля, кобальта, марганца.

В 1881 г. русский химик-органик М.Г. Кучеров (1850-1911) открыл и разработал способ гидратации в присутствии ртутных солей ацетилена и ацетиленовых углеводородов с превращением ацетилена в уксусный альдегид (ацетальдегид). Эта реакция (вошедшая во все учебники по химии как реакция Кучерова) широко использовалась (и в некоторых странах продолжает использоваться) в промышленности для получения уксусной кислоты, бутанола и особенно синтетического каучука.

В 1890-х гг. был предложен ртутный способ получения хлора и каустической соды путем электролиза поваренной соли, также нашедший широкое промышленное применение.

Указанные открытия совершили настоящий переворот в использовании ртути, поскольку производство хлора и каустика и ацетальдегида стало основной областью ее применения во многих странах мира на долгие десятилетия.

В 1884 г. А. Хьюбл разработал первый метод определения иодного числа ненасыщенных жирных кислот. Он обрабатывал иодом раствор исследуемого соединения в хлороформе в присутствии хлорида ртути, игравшей роль катализатора, а затем оттитровывал избыток иода тиосульфатом. В настоящее время в этих целях чаще всего пользуются бромом. В конце XIX – начале XX вв. в качестве реагента в аналитической химии относительно широко использовался нитрат двухвалентной ртути (особенно с появлением комплексометрического метода анализа). В начале XX в. стандартные растворы солей одновалентной ртути и азотной и хлорной кислот применялись в объемном анализе (окислительно-восстановительное титрование) при определении трехвалентного железа, а хлорид ртути использовался в органическом микроанализе.

В 1893 г. в Институте Оствальда в Лейпциге Р. Берендом (1856-1926) с использованием ртутного электрода было проведено первое потенциометрическое титрование. П. Шимер в 1899 г. обнаружил, что амальгамирование повышает восстановительную активность металла, что сыграло большую роль в развитии иодометрии. Стандартные растворы солей одновалентной ртути и азотной и хлорной кислот вновь стали объектом исследования в начале XX столетия.

В 1910 г. Мария Склодовская-Кюри (1867-1934) и Андре Дебьерн (1874-1949), используя ртутный катод, впервые выделили амальгаму радия.

В ноябре 1922 г. в XVI томе журнала «Chemische Listy» появилась статья «Электролиз с ртутным катодом», автором которой был чешский ученый Ярослав Гейровский (1890-1967). В статье сообщалось о появлении нового аналитического метода, в 1925 г. названного автором полярографическим, в котором ртуть, можно сказать, играет основ-

ную роль (в данном случае ртуть применяется потому, что на этом металле очень велико перенапряжение водорода, и, кроме того, поскольку это – жидкость, ее поверхность непрерывно обновляется). Следует отметить, что впервые ртуть в капельном электрометре использовал в 1873 г. Г. Липпман (1845-1921). На таком приборе Липпман измерял поверхностное натяжение поляризованной ртути. В 1903 г. Б. Кучера усовершенствовал прибор, подняв резервуар с ртутью так, чтобы она под давлением капала из капилляра. Поверхностное натяжение Кучера определял, взвешивая капли ртути. Построив график зависимости веса капель ртути от напряжения поляризации, он получил кривую электрокапиллярности и обнаружил на ней вторичные максимумы, но не объяснил причины их появления. В 1918 г. Гейровский установил, что эти максимумы вызваны кислородом воздуха. Он указал, что поверхностный ток точнее, чем поверхностное натяжение, характеризуют электрохимическую реакцию, происходящую на поверхности капли, и построил кривые зависимости напряжение – сила тока. В 1925 г. Гейровский и М. Шиката сконструировали полярограф. Полярографию чаще всего определяют как обычный электролиз с капаящим ртутным катодом. Гейровский дал этому методу следующее определение: «полярография – это наука, исследующая процессы, происходящие на ртутных электродах с возобновляющейся поверхностью». По выражению Гейровского, ртутный капаящий микроэлектрод – идеальный инструмент. В 1959 г. Гейровскому «за введение и развитие полярографического метода анализа» была присуждена Нобелевская премия по химии. В нашей стране развитие полярографии связано с именем В.И. Вернадского, который командировал к Гейровскому своих учеников для ознакомления с методом, а позднее и сам едет в Чехословакию.

В 1929 г. А.Н. Несмеянов (1899-1980) открыл реакцию восстановления двойных диазониевых солей, в ходе которой в присутствии солей ртути происходит разложение органических солей диазония и образование ртутьорганических соединений (диазометод Несмеянова). Ртутьорганические соединения применяются в основном для получения других элементоорганических соединений и (до недавнего времени) как пестициды.

Следует отметить, что в аналитической химии и лабораторном деле используются спектральные лампы, в том числе ртутные, которые служат источниками излучения с точно определенными длинами волн или с непрерывным спектром с известной спектральной плотностью потока излучения.

Ртуть отчасти причастна к одному из первых в мире международных научно-технических симпозиумов. Известный горный мастер Фридрих Вильгельм Хайнрих фон Требра, после 12 лет работы в Мариенберге в Рудных горах, в 1779 г. стал вице-берггауптманом в Целлерфельде в Верхнем Гарце. Он решился на смелое по тем временам мероприятие – со всего мира собрать специалистов горного дела для открытого обмена опытом по применению амальгамации для добычи золота. На встречу в небольшой венгерской деревеньке в Карпатах приехали самые видные эксперты не только из всех европейских стран, но и из испанских колоний в Мексике и Южной Америке.

На кораблях Магеллана, отправившихся в знаменитое путешествие, среди товаров присутствовало 20 кинталей (1 кинталь = 46 кг) металлической ртути и 30 кинталей киновари. На островах Пряностей за 55 фунтов киновари или за 55 фунтов ртути испанцы получали один бахар (от 200 до 240 кг) гвоздики. Это был первый случай столь дальней техногенной миграции этого металла, через четыре столетия ставшей для человечества глобальной проблемой. За всю историю использования ртути на земную поверхность поступило и было затем рассеяно в биосфере огромное количество этого металла. По словам В.И. Вернадского, «колоссальная работа человеческого труда привела к превращению киновари в состояние самородной ртути, которая мало-помалу была рассеяна в природе и,

должно быть, в конце концов вновь в значительной мере вернулась в прежнее осерненное состояние». Интенсивность «ртутного пресса» на окружающую среду по-прежнему достаточно велика, что является следствием не только непосредственного практического использования ртути и ее соединений, но и наличия множества других, в том числе вторичных, источников их поступления в среду обитания.

Одна из самых известных экологических трагедий XX столетия – болезнь Минамата, вызванная загрязнением окружающей среды ртутью, – служит предупреждением всему человечеству о возможной опасности этого токсичного металла. Безусловно, следует всегда помнить, что Меркурий, согласно гермесовой традиции, «многогранен, изменчив и обманчив». В свое время важнейшая идея алхимиков заключалась в том, чтобы осуществлять трансмутации химических элементов в согласии с тенденциями, заложенными в веществе самой природой, а не наперекор ей. Нарушение законов природы есть и разрушение человека. Эти важные выводы, к которым много столетий назад пришли алхимики (знавшие, как представляется, о ртути практически все), чрезвычайно актуальны в наше время. Есть уверенность, что здравый смысл и тысячелетний опыт изучения и применения ртути способны обеспечить ее дальнейшее безопасное и эффективное использование в различных отраслях человеческой деятельности.

Литература

1. Биографический словарь деятелей естествознания и техники. Т. 1. – М.: Большая Советская Энциклопедия, 1958. – 548 с.
2. Биографический словарь деятелей естествознания и техники. Т. 2. – М.: Большая Советская Энциклопедия, 1959. – 467 с.
3. *Венецкий С.И.* Рассказы о металлах. – М.: Metallurgy, 1985. – 240 с.
4. *Вернадский В.И.* Избранные произведения: Т. 3. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 508 с.
5. Вселенная и человечество: История исследования природы и приложение ее сил на службу человечества: Т. 1: Пер. с нем. - СПб.: Т-ва «Просвещение», 1896. - 516 с.
6. Вселенная и человечество: История исследования природы и приложения ее сил на службу человечества: Т. 5: Пер. с нем. – М.: Т-во «Просвещение», 1896. – 466 с.
7. *Джуа М.* История химии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1975.
8. *Клайн Б.* В поисках. Физики и квантовая теория: Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1971. – 288 с.
9. *Кулаков М.В.* Технологические измерения и прибора для химических производств. – М.: Машиностроение, 1983. – 424 с.
10. Популярная библиотека химических элементов. В 2-х книгах. Кн. 1. – М.: Наука, 1983. – 575 с.
11. *Сабадвари Ф., Робинсон А.* История аналитической химии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 304 с.
12. *Салихджанова Р.М.-Ф.* К 70-летию развития полярографии // Журнал аналитической химии, 1993, 48, вып. 6, с. 933-938.
13. *Фигуровский Н.А.* Очерк всеобщей истории химии. От древнейших времен до начала XIX в. – М.: Наука, 1969. – 455 с.
14. *Штрубе В.* Пути развития химии: в 2-х томах: Пер. с нем. – М.: Мир, 1984. – Т. 1 – 239 с; Т. 2 – 278 с.
15. *Янин Е.П.* О токсичности и лечебных свойствах ртути (краткий исторический экскурс) // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 161-179.