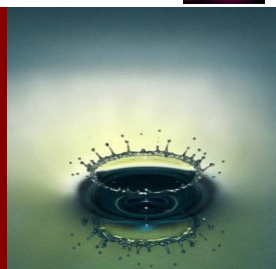


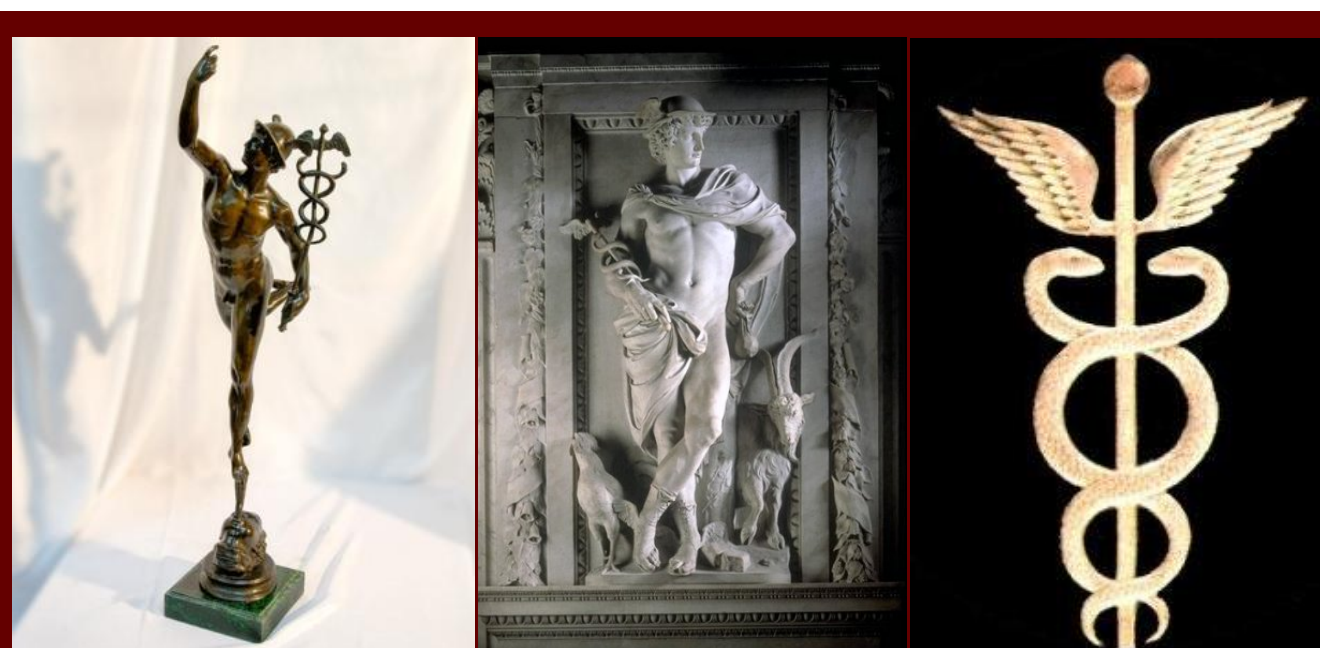


Интересные факты и поучительные истории связанные со ртутью

В.Н. Витер



Ртуть за ее подвижность и серебристый цвет издавна называли «живым серебром». Впервые это название стал употреблять Аристотель. Современное немецкое название ртути Quecksilber означает то же самое – «подвижное (живое) серебро». Другой древнегреческий ученый и врач Диоскорид называл ртуть «гидраргироз» - «серебрянная вода». Отсюда и возникло латинское название этого металла – Hydrargentum или Hydrargyrum. В английском и других европейских языках название ртути произошло от слова Меркурий. Жидкая ртуть, которая быстро бегала по поверхности, ассоциировалась с быстрым и энергичным богом торговли Меркурием (Гермесом). Некоторые комплексные соединения ртути по-русски называются меркура́тами, например, $K_2[HgI_4]$ – тетраиодомеркурат (II) калия. Само же слово «ртуть» тюркского происхождения.



bronzaurala.ru, sigils.ru, wikipedia.org

Меркурий (Гермес) и его жезл

Как из медной монеты сделать серебряную

Про токсичность ртути было известно еще в глубокой древности, однако даже в середине XX столетия многие не осознавали, что ртуть опасна. Дети любили



делать из медных монет «серебряные». Для этого монету натирали ртутью, и она становилась серебристой. Объясняется это тем, что поверхность монеты покрывалась амальгамой меди, которая имеет серебристый цвет. Советские пять копеек становились похожими на пятьдесят, - для некоторых ребят тогда это был серьезный соблазн.

Есть более легкий и безопасный способ покрыть медные монеты серебристой амальгамой. Для этого монеты опускают в раствор соли ртути. Через некоторое время их вынимают, промывают, натирают плотной тканью или содой для того, чтобы удалить матовый налет. Потемневшие монеты желательно предварительно обработать в азотной кислоте.

На одном крупном заводе был случай, когда рабочие натерли пять копеек ртутью, просверлили в монете дырку и прибили ее гвоздем к асфальту. Шел первый заместитель директора, смотрит – на асфальте лежит пятьдесят копеек. На пять копеек он бы не обратил внимания, но за «полтинником» начальник наклонился. Пробует поднять, – а не получается. После нескольких неудачных попыток зам. директора опасно оглянулся по сторонам и поспешно ушел.

Образование амальгамы меди использовали и рыбаки. Рассказывают, что некоторые брали с собой на рыбалку раствор нитрата ртути, который сами же и получали (растворяя ртуть в азотной кислоте). Если рыба не ловилась на медную или латунную блесну, рыбаки тут же ее «перекрашивали» раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в серебристый цвет. В случае необходимости блесне можно было вернуть прежний вид. Для этого ее нагревали, чтобы испарилась ртуть, а потом полировали резинкой.

Прием металлической ртути во внутрь

Выше уже упоминался случай, когда часовой мастер выпил с целью самоубийства около 1500 гр. металлической ртути. Ртуть, проходя по желудочно-кишечному тракту, вызвала острые боли, которые со временем прошли. Пострадавший был выписан из больницы через десять дней без каких-либо последствий. Признаки, характерные для ртутных отравлений не наблюдались.

Описан еще более драматический случай, когда рентгенолог ввела себе в вену несколько миллилитров металлической ртути (также с целью самоубийства). На протяжении девяти лет наблюдения больная чувствовала себя удовлетворительно.



Монету из медного сплава следует подержать в растворе соли ртути, потом промыть водой и натереть войлоком (или содой) для удаления матового налета. Монетка будет блестеть как серебряная.



Для наглядности монета в 1 гривну была опущена в раствор нитрата ртути только наполовину. Не следует забывать, что ртуть и ее соединения токсичны



фото В.Н. Витер



У пострадавшей признаки ртутного отравления полностью отсутствовали, хотя на рентгеновских снимках четко наблюдалось присутствие ртути в желудочках сердца и на поверхности легких.

Но не следует думать, что прием во внутрь металлической ртути безвреден для здоровья. Отмечен случай смерти грудного младенца, которому родители несколько дней давали по 0.5 мл ртути для «укрепления здоровья».

«Целебная» ртуть

В свое время металлическую ртуть применяли при лечении заворота кишок. Больному давали выпить 1/2 фунта (около одной рюмки) ртути. Врачи надеялись, что благодаря своей высокой плотности ртуть будет способствовать распрямлению и распутыванию кишечника. Однако от такого применения ртути пришлось отказаться, и вовсе не из-за ее токсичности: употребление тяжелой ртути могло привести к разрыву оболочки желудка с очень неприятными последствиями. Кроме того, ртуть распадалась в желудке на мелкие шарики и не оказывала ожидаемого действия на больной кишечник.



technopark.by

Раньше с целью профилактики, работающим со ртутью рекомендовалось каждый день полоскать рот раствором хлората калия KClO_3 . Теперь для этого применяют перманганат калия.



Классический случай острого ртутного отравления произошел с известным химиком Луи Жаком Тенаром. Во время лекции он по ошибке выпил раствор сулемы HgCl_2 , думая, что в стакане питьевая вода. Поняв, что произошло, химик спокойно поставил стакан на место и хладнокровно объяснил: «Господа я отравился. Мне могут помочь сырые яйца, принесите мне их, пожалуйста». Перепуганные студенты бросились по соседним лавкам и домам в поисках спасительного противоядия. Тенар принял внутрь несколько сырых яиц, разболтанных с водой. Это и спасло ему жизнь, сырой яичный белок – прекрасный антидот при отравлении солями ртути.

Ртуть в древней медицине

В индийской медицине ртуть применялась, начиная с глубокой древности. До нас дошла старинная поговорка: «Врач, знакомый с целебными свойствами корней — человек, знающий силу молитв — пророк, знающий же свойства ртути — бог». Уже в ведических текстах был приведен рецепт ртутной мази, которая готовилась из металлической ртути, серы и животного жира. Широкое применение ртути в древнеиндийской медицине было связано с высоким уровнем развития алхимии. О роли ртути и ее соединений в алхимических превращениях говорит средневековое название индийской алхимии — «расаяна» («путь ртути»). Алхимические сведения содержались преимущественно в медицинских текстах, где подробно описывалась «расашала» — помещение для химических экспериментов. Просторную лабораторию, снабженную раковинами, разнообразной стеклянной посудой, сушильнями, приспособлениями для промывания составов, надувными мехами для горна и многим другим, украшали многочисленные изображения богов и религиозные символы. Ртуть, предназначенную для получения лекарств и алхимических соединений, освобождали от примесей, «лечили» с помощью лекарственных трав — алоэ, лимона и красной горчицы.

Использование препаратов ртути для лечения многих заболеваний пришло впоследствии из индийской медицины в греческую и тибетскую. Алхимическая традиция индусов получила самостоятельное развитие в средневековом арабском искусстве врачевания, которое оказало большое влияние на медицину и алхимию средневековой Европы. Об употреблении мышьяка и ртути в восточном искусстве врачевания сообщал европейцам Марко Поло в XIII в. Он писал о том, что жители



secretorder.ru

Индию считают полезным для себя ежедневное внутреннее употребление в небольших дозах ртути с серой. Лечение эпидемических заболеваний соединениями ртути пришло из Индии в Древнюю Русь: «ртутными мазунями» лечили кожные болезни и изгоняли нательных паразитов. Применение лекарств на основе ртути в Европе связано с развитием алхимии в эпоху Возрождения. Мази, содержащие ртутные препараты, обладают противомикробным и противовоспалительным действием. Они широко используются в современной медицине.

Каломель в качестве слабительного

Раньше каломель в значительном количестве применяли как слабительное. В некоторых странах это делают до сих пор. Проблема в том, что если не «пронесет» -



будет ртутное отравление.

Другими словами, если слабительное не действовало и осталось в кишечнике, хлорид ртути всасывался в кровь и приводил к отравлению.

Ртутьорганические соединения очень удобны в органическом синтезе. Их применение не только упрощает ход синтеза, но и сильно облегчает разделение продуктов реакции. Проблема в том, что ртутьорганические соединения очень ядовиты.

Ртуть и нефть

В 1936 г. появилось сообщение о том, что одна из зарубежных нефтяных фирм приобрела ртутный рудник. Оказалось, что ртуть нужна этой фирме для организации парортутной установки, предназначенной для очистки нефти. В наше время ртутные пары все шире используются в нефтеперерабатывающей промышленности: они помогают очень точно регулировать температуру процессов, что крайне важно для нефтепереработки.

Паровые машины на ртути

В начале XX в., внимание теплотехников привлекало сообщение о работах доктора Эммета из США. Эммет первым попытался использовать в паровых котлах не воду, а ртуть. Его опытная установка мощностью 2000 л.с. работала и потребляла на 45% меньше топлива, чем обычный паровой котел с генератором. Конечно, не обошлось без дискуссий: ртуть не вода, из реки ее не зачерпнешь! Возражений против использования ртути в паровых котлах было больше чем достаточно. Исследования, однако, продолжались.

Довольно успешной была работа советских научно-исследовательских институтов по проблеме использования ртутного котла и турбины. Были доказаны экономичность ртутно-паровых турбин и возможность создания так называемого ртутно-водяного бинарного цикла, в котором тепло конденсирующегося ртутного пара используется в специальном конденсаторе-испарителе для получения водяного пара. А до этого ртутный пар успеваел покрутить вал генератора. Полученный водяной пар приводит в



движение второй электротурбогенератор... В подобной системе, работающей только на водяном паре, удастся в лучшем случае достигнуть КПД 30%. Теоретический же КПД ртутно-парового цикла (45%) намного выше, чем у газовой турбины (18-20%) и дизеля (35-39%). В 50-х годах в мире существовало уже несколько таких энергетических установок мощностью до 20 тыс. киловатт. Дальше дело, к счастью, не пошло, главным образом из-за нехватки ртути.



yustas.com

Ртутные насосы

Вакуумные установки в наше время очень важны для науки и промышленности. В них активно используется ртуть, причем не только для заполнения трубок вакуумметра. Еще в 1916 г. Ирвинг Ленгмюр создал вакуум-насос, в котором испарялась и конденсировалась ртуть. При этом в системе, связанной с насосом, создавалось остаточное давление в сотни миллионов раз меньше атмосферного.

Современные ртутные диффузионные насосы дают еще большее разрежение: стомиллионные доли миллиметра ртутного столба.

К сожалению, такие насосы очень часто становятся источниками ртутных загрязнений. Например, достаточно выключить ртутный насос, но не перекрыть кран –



и ртуть засосет в вакуумную линию.

Один из коллег рассказывал, что ему выделили помещение, где стоял старый вакуумный насос, на полу возле которого было разлито около 16 кг ртути (больше литра). После того, как большую часть ртути собрали механически, еще долго приходилось делать демеркуризацию. Каждый рабочий день начинался с того, что сотрудник поливал пол раствором хлоридом железа (III), в обед аспирантка мыла пол, после чего его опять заливали хлоридом железа. На следующий день все повторялось.

На исследовательском судне «Витязь» во время качки опрокинулся контейнер со ртутью. Вылилось около пяти килограмм жидкого металла. По счастливому стечению обстоятельств на корабле было большое количество образцов железомарганцевых конкреций – минеральных образований, поднятых со дна океана. Конкрекции содержат много ценных металлов, но основные их компоненты – гидроксиды железа и марганца. Гидроксиды железа и марганца активно сорбируют пары ртути, это и спасло экипаж «Витязя» - после инцидента на корабле не было зафиксировано ни одного случая ртутного отравления.



Замораживание ртути жидким азотом

Ртуть - первый сверхпроводник

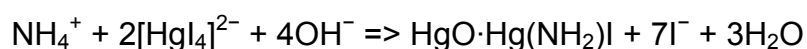
В 1911 г. голландский ученый Гейке Камерлинг-Оннес исследовал электропроводность ртути при низкой температуре. С каждым опытом он уменьшал температуру, и когда она достигла 4.12 К, сопротивление ртути, до этого последовательно уменьшавшееся, вдруг исчезло совсем: электрический ток проходил по ртутному кольцу, не затухая. Так было открыто явление сверхпроводимости, и ртуть стала первым сверхпроводником. Сейчас известны десятки металлов и сплавов, много



сложных оксидов и других материалов, которые становятся сверхпроводниками при низких температурах.

Реактив Несслера

Реактив Несслера представляет собой 0.09 М раствор тетраиодомеркурата (II) калия $K_2[HgI_4]$ в 2.5 М КОН. Он позволяет обнаружить даже очень небольшие количества аммония или гуанидиновых соединений. Если аммония мало, раствор окрашивается в желтый цвет, в присутствии значительных количеств аммония образуется коричневый осадок:



Нормальный элемент Вестона (ртутно-кадмиевый)

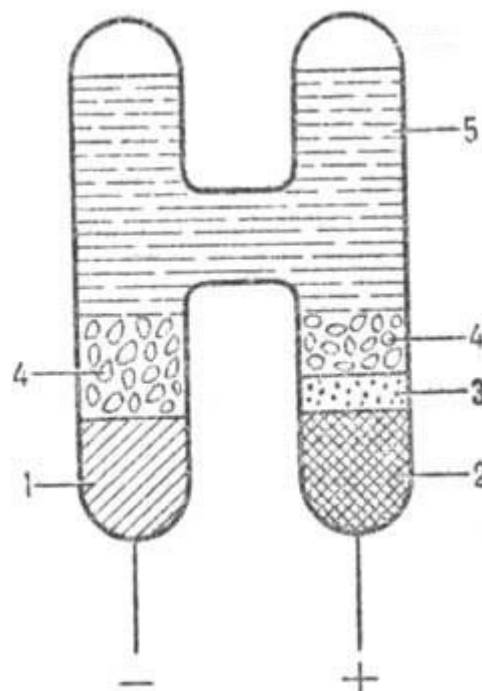
Нормальный элемент Вестона - гальванический элемент, который отличается высокой стабильностью напряжения и хорошей воспроизводимостью. Применяется как источник опорного напряжения или эталон напряжения в метрологии.

Элемент был предложен в 1892 г. Эдуардом Вестоном и официально принят для метрологических целей в 1908 г. До 1970-х гг. нормальные элементы Вестона были основой национальных эталонов Вольты и широко использовались в лабораторной и промышленной практике для точных измерений.

Элемент Вестона имеет следующее строение (см. рисунок). Положительный электрод — ртуть (2), которая контактирует с пастой из кристаллов сульфата ртути (I) Hg_2SO_4 (3) и гидрата сульфата кадмия $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ (4).

Отрицательный электрод — 8-12,5%-я амальгама кадмия (1), контактирующая с пастой из кристаллов гидрата сульфата кадмия $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ (4).

Электролит (5) — раствор сульфата кадмия $CdSO_4$, чаще всего с небольшой (нормальностью



wikipedia.org



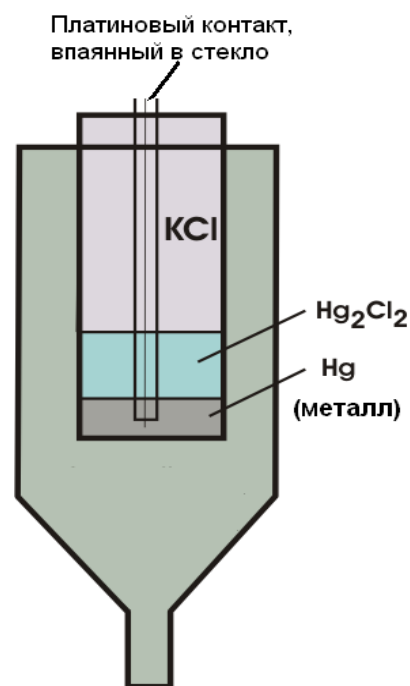
обычно 0,03-0,08) добавкой серной кислоты для предотвращения гидролиза сульфата ртути, снижения его растворимости и снижения скорости разрушения стекла (в этом и заключается разница между «нейтральными» и «кислотными» элементами Вестона).



Все вещества должны отличаться хорошей чистотой, что необходимо для достижения высокой стабильности элемента.

Каломельный электрод

Каломельный электрод используют в качестве электрода сравнения в электрохимии. Каломельный электрод состоит из платиновой проволоочки, погружённой в каплю ртути, которая помещена в насыщенный каломелью раствор хлорида калия заданной концентрации. Для того, чтобы потенциал электрода не зависел от концентрации хлорида, обычно используют насыщенный раствор KCl. Потенциал насыщенного каломельного электрода зависит только от температуры и составляет 0.2412 В при 25 °С.

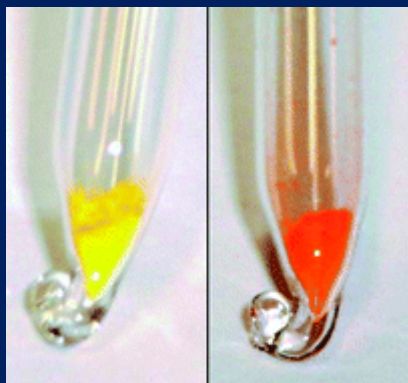


Комплексные соли ртути – тетраиодомеркурата (II) серебра $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ и меди (I) $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ обратимо изменяют окраску в зависимости от температуры. Желтый Ag_2HgI_4 при нагревании до 50 °С становится красным, а красный при комнатной температуре Cu_2HgI_4 при нагревании до 55 °С становится шоколадно-коричневым.



Поведение при нагревании: Ag_2HgI_4 (слева) и Cu_2HgI_4 (справа)

univ-montp2.fr

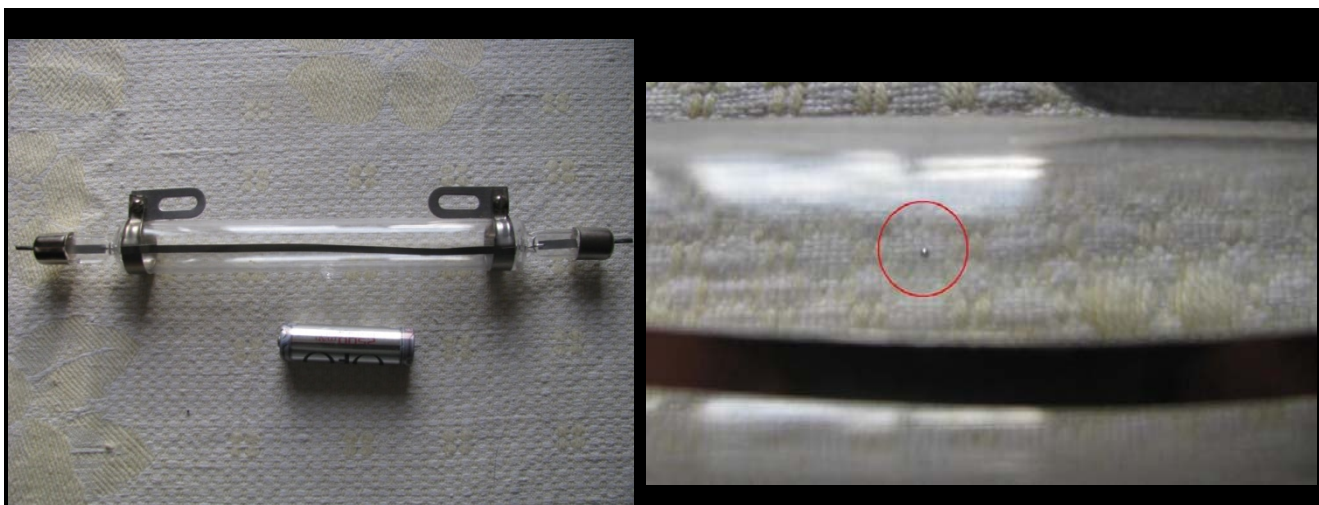


Низкотемпературная (желтая) и высокотемпературная (красная) модификации Ag_2HgI_4 rsc.org

Данные вещества можно использовать как термочувствительные пигменты.

В одной лаборатории химико-технологического факультета забила раковина. Когда разобрали колено сифона, в нем оказалось около 1.5 кг ртути (больше литра). Как видите, тяжелая ртуть, которую сотрудники выливали в раковину - грубо нарушая технику безопасности - некуда не делась. К сожалению, для химических лабораторий подобные случаи не редкость.

Люминесцентные лампы содержат пары ртути. В ртутных лампах высокого давления пары ртути частично конденсируются в капельки (фото слева). Перегоревшие люминесцентные лампы нельзя просто выбрасывать – они подлежат демеркуризации специальными службами. К сожалению, это требование выполняется редко - большинство отработанных ртутных ламп нелегально выбрасывают на свалку.

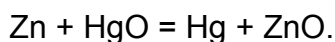


Ультрафиолетовая лампа высокого давления фото В.Н. Витер



Ртуть в батарейках

Работа ртутно-цинкового элемента основана на реакции между цинком и оксидом ртути:



Ртутно-цинковые батарейки не имеют равных по надежности, стабильности напряжения и количеству «запасенного» электричества на единицу массы. Они очень удобны в полевых условиях.

Однако ртуть составляет больше половины их массы. После того, как батарейки выработают свой ресурс, возникает проблема их утилизации. Если просто выбрасывать такие элементы на свалку, то это приведет к массовым ртутным загрязнениям. Поэтому использование ртутно-цинковых элементов пытаются ограничить. В частности, в открытую продажу они уже не поступают.

А на батарейках, которые продаются в магазинах, можно прочесть: «Mercury 0 %» или «Mercury free», что означает «ртути нет».



Ртутно-цинковые батарейки praktica-collector.de

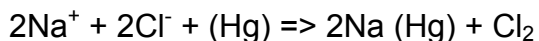
На одном из заводов рабочий пытался вынести бутылку со ртутью. Он особо не прятался, и верхняя часть бутылки выглядывала из сумки. На проходной это заметил «бдительный» охранник, который схватил бутылку, думая, что в ней спиртное. Бутылка сразу же выскользнула из рук и разбилась – она была очень тяжелой. Пол-литра ртути весит около 6.8 кг. Ртуть растеклась по всей проходной. Пришлось делать срочную демеркуризацию.



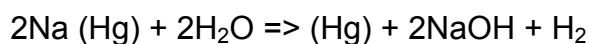
фото В.Н Витер и kubanphoto.ru



Один из способов получения едкого натра в промышленности - электролиз раствора хлорида натрия с ртутным катодом. Натрий, который выделяется на катоде, растворяется в ртути, образуя жидкую амальгаму:

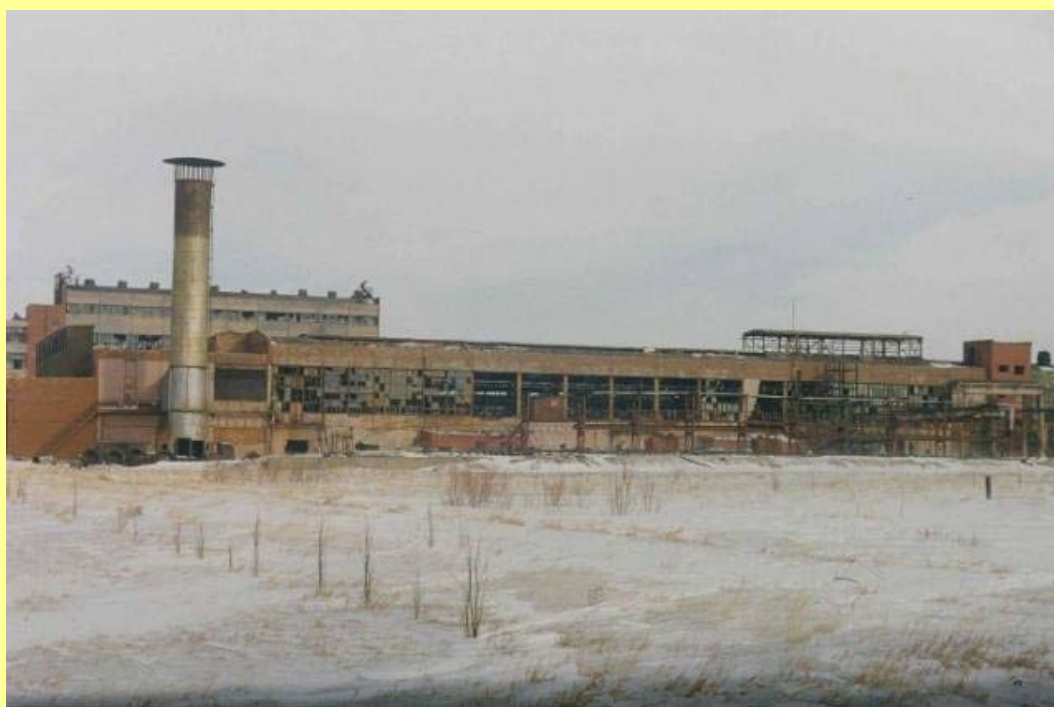
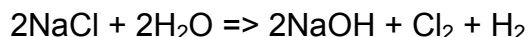


Амальгаму натрия разлагают водой, при этом образовывался раствор NaOH и водород.



Ртуть возвращают в производство.

Одновременно на аноде выделяется хлор, который используют для получения гипохлоритов, хлоратов, хлоридов фосфора и хлорорганических продуктов. Суммарное уравнение электролиза имеет вид:



Цех электролиза ПО «Химпром» г. Павлодар перед началом демонтажа

hg-pavlodar.narod.ru

Теоретически в этом процессе ртуть не расходуется, но на практике ее потери неизбежны, особенно учитывая нашу низкую культуру производства. В популярной библиотеке химических элементов сказано, что для получения тонны едкого натра



нужно от 125 до 400 г ртути¹. В действительности, эта цифра могла быть гораздо выше. В таблице приведен выпуск едкого натра и реальный расход ртути на ПО «Химпром» г. Павлодар

Объёмы производства каустической соды и фактический расход ртути²

Год	Выпуск 100% NaOH, т/год	Удельный расход ртути кг/т NaOH	Расход ртути всего за год, т
1975	17775	1.29	22.930
1976	9575	2.09	20.011
1977	28285	5.05	142.839
1978	36600	1.4	51.240
1979	43082	2.6	112.013
1980	42363	1.86	78.795
1981	59338	1.504	89.334
1982	48935	1.296	63.420
1983	55510	1.485	82.432
1984	66600	1.3	86.580
1985	57464	1.743	100.160
1986	38234	2.6	99.408
1987	57954	0.838	48.565
1988	61060	0.74	45.184
1989	62750	0.74	46.435
Всего, т	685525	Среднее 1.589	1089.356

Фактический удельный расход ртути составлял 1.589 кг/т NaOH, в то время как "научно-обоснованная норма" регламентировала потребление ртути на уровне 0.3 кг/т, "технически обоснованная норма" – 0.5 кг/т, а "плановая" – 0.76 кг/т. В 1977 году фактический расход ртути составил 5.05 кг/т NaOH.

Баланс потерь следующий. До 0.8% потерь ртути приходилось на шламы, накапливаемые и перерабатываемые на производстве, до 1.9% - на вентиляционные выбросы, до 2.6% - на шламы, направляемые на переработку на ртутный комбинат, до 3.9% - на выбросы в атмосферу с водородом, до 11.8% - на сточные воды и твердые шламы, транспортируемые в накопители для твердых и жидких ртутных отходов,

¹ И.В. Петрянов-Соколов (ред.) Популярная библиотека химических элементов. М. Наука. 1977. т. 2. Статья Ртуть.

² Источник - <http://hg-pavlodar.narod.ru/ru/bm/biomercury.htm>



до 83.7% - на неучтенные потери. Последние были обусловлены проливами, утечками металлической ртути и неполнотой сбора ртути при эксплуатации и ремонте электролизеров.



Емкость для сбора сточных вод, содержащих ртуть и пруд-накопитель

hg-pavlodar.narod.ru