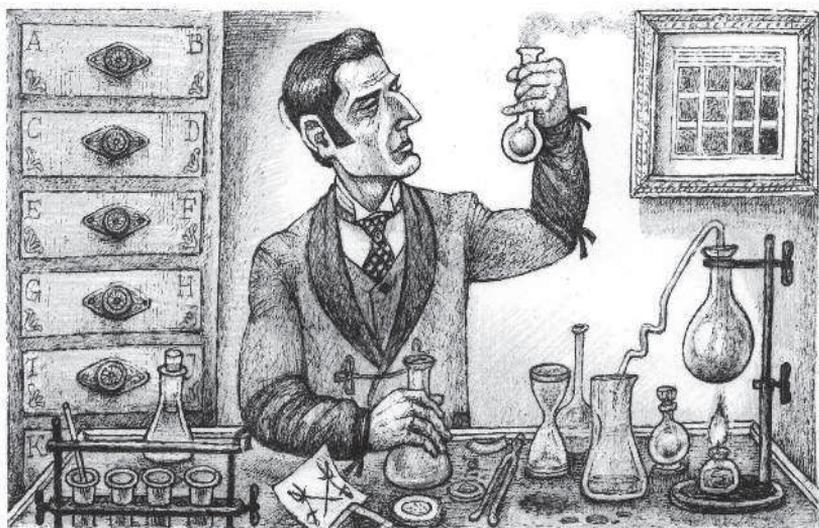


ХИМИЯ с ШЕРЛОКОМ ХОЛМСОМ

расследование
ведёт наука



Аванта



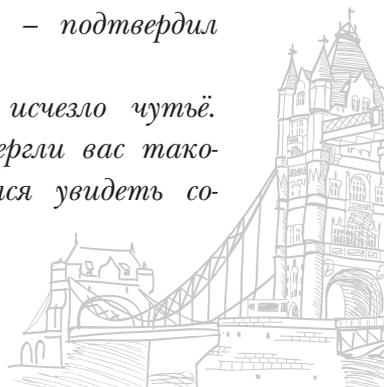
ЗАГАДКА СОБАКИ БАСКЕРВИЛЕЙ

*Ч*удовище, лежавшее перед нами, поистине могло кого угодно испугать своими размерами и мощью. Это была не чистокровная ищейка и не чистокровный мастиф, а, видимо, помесь – поджарый, страшный пёс величиной с молодую львицу. Его огромная пасть всё ещё светилась голубоватым пламенем, глубоко сидящие дикие глаза были обведены огненными кругами. Я дотронулся до этой светящейся головы и, отняв руку, увидел, что мои пальцы тоже засветились в темноте.

– Фосфор, – сказал я.

– Да, и какой-то особый препарат, – подтвердил Холмс, потянув носом.

– Без запаха, чтобы у собаки не исчезло чутьё. Простите нас, сэр Генри, что мы подвергли вас такому страшному испытанию. Я готовился увидеть со-



баку, но никак не ожидал, что это будет такое чудовище.

Очень может быть, что многие из читателей впервые прочитали слово «фосфор» на страницах «Собаки Баскервилей», а вовсе не в учебнике химии. И вполне вероятно, что у кого-то из читателей знаменитой повести познания о фосфоре этими сведениями и исчерпываются. Можно ли считать эту информацию полной и достоверной? Попробуем разобраться.

Из текста повести следует, что фосфор — это светящееся в темноте голубоватым светом вещество без запаха. Впрочем, само название «фосфор» указывает на способность светиться, потому что образовано двумя греческими корнями: φῶς («свет») и φέρω («несу»).

В русском языке существуют два слова с одинаковым написанием «фосфор», но с разным произношением: «фóсфор» — название химического элемента № 15 и его простых веществ и «фосфóр» — разновидность веществ, способных к холодному свечению (люминесценции).

Люминесценция — это выделение веществом энергии в виде света, а причины такого излучения могут быть разные. В случае фотолюминесценции вещество (люминофор) поглощает энергию светового или ультрафиолетового излучения, а потом постепенно отдаёт её, испуская свет с определённой длиной волны. По мере поте-



ри энергии свечение ослабевает, а затем прекращается. Но стоит ещё раз осветить люминофор, и свечение возобновляется. Такие вещества наносят, например, на ёлочные игрушки, которые светятся в темноте, если предварительно подержать их на свету. У ряда веществ люминесценцию может вызывать рентгеновское излучение (такие вещества используют в рентгеновских аппаратах). Кинескопы покрывают люминофорами, которые светятся под действием потока электронов. Есть радиолюминофоры, которые возбуждаются радиоактивным излучением. В первой половине XX века составы, содержащие люминофор в смеси с солью радия, наносили на циферблаты часов и шкалу приборов, которыми предполагалось пользоваться в ночное время (в самолёте, например). В отличие от фотолюминофоров, свечение которых быстро прекращается и требует регулярного освещения, радиолюминесцентные краски работают «без подзарядки», ведь источник излучения уже входит в их состав. Приборы, в которых использовались радиевые люминофоры, дают довольно высокий уровень радиации. Сейчас радиевые краски не применяют — они не отвечают жёстким современным требованиям к радиационной безопасности. Современные радиолюминофоры изготавливают с использованием протетия-147 или трития.

Интересно решение для тритиевой подсветки. Напомню, что тритий — радиоактивный изотоп водорода. В качестве источника радиоактивного излучения взяли простое вещество — газообразный тритий. В отличие от твёрдых солей радия или протетия, газ невозможно смешать с люминофо-



ром, но зато он практически безопасен в применении. Одна швейцарская фирма разработала технологию изготовления тритиевых источников света под торговым названием тригалайт (сокращение от Gaseous Tritium Light Source – газопые тритиевые источники света). Стенки тонкой стеклянной трубочки изнутри покрывают люминофором, затем трубочку заполняют тритием и запаивают. Трубочка светится в темноте светом постоянной интенсивности, не требует подзарядки и технического обслуживания. Изготовители обещают непрерывную работу в течение двадцати с лишним лет. Сходным образом устроены и люминесцентные лампы: стеклянная трубка, изнутри покрытая люминофором, только излучение (ультрафиолетовое) дают пары ртути в электрическом разряде. Но люминесцентные лампы требуют расхода электроэнергии, а источники тригалайт автономны. Их используют в подсветке часовых циферблатов, прицелов огнестрельного оружия, компасов, указателей направления в помещениях на случай аварийных ситуаций. Возможно, у кого-то из читателей есть брелок, светящийся в темноте благодаря источнику тригалайт.

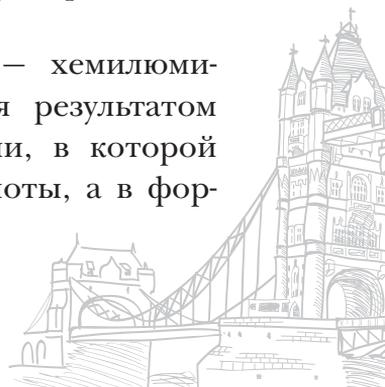
Во всех перечисленных случаях люминофоры – сложные вещества, чаще всего соли. Например, люминесцентные лампы покрывают галофосфатом кальция (смешанная кальциевая соль фосфорной, хлороводородной и фтороводородной кислот), а кинескопы – сульфидом цинка ZnS или двойным сульфидом цинка-кадмия $ZnS \cdot CdS$. Аллюминат стронция $Sr(AlO_2)_2$ светится дольше и ярче сульфида цинка. Его можно обнаружить и на цифербла-



тах, и на аварийных знаках, и на элементах туристского снаряжения, и много ещё где — это самый современный из люминофоров. Для того чтобы люминофор мог светиться, к нему обязательно добавляют небольшое количество солей переходных или редкоземельных металлов (они играют роль активаторов). Следует добавить, что люминофор может светиться разными цветами в зависимости от используемого активатора процесса: сульфид цинка с добавками серебра под действием пучка электронов испускает синий свет, а с добавками меди — зелёный. Имеет значение и то, насколько долго продолжается свечение после прекращения действия на люминофор возбуждающего излучения. Для циферблатов часов или приборных досок нужно, чтобы свечение сохранялось как можно дольше, а для экранов осциллографов и телевизоров, наоборот, нужен короткий период послесвечения, чтобы изображения на экране не накладывались одно на другое.

Неорганические люминофоры с длительным послесвечением и называют иногда фосфорами. Слово «люминофор» тоже содержит два корня: второй — уже знакомый греческий корень $\phi\acute{\epsilon}\rho\omega$, а первый образован от латинского «lumen» (свет). То есть дословно и «люминофор», и «фосфор» означает одно и то же — «несущий свет». Но первый термин более широкий и употребляется чаще.

Ещё один вид люминесценции — хемилюминесценция. Здесь свечение является результатом протекания экзотермической реакции, в которой энергия выделяется не в форме теплоты, а в фор-



ме света (это бывает не так часто). Такая реакция происходит, например, в светящихся браслетах, которые надевают посетители дискотек. Прозрачная пластиковая трубочка заполнена жидкостью, которая начинает светиться, если разломить находящуюся в ней ампулу с реагентом. Существенное отличие хемилюминесценции от фото-, радио- или рентгенолюминесценции в том, что в ходе химической реакции вещества расходуется и свечение довольно быстро прекращается, а люминофоры «работают» годами. Вот и трубочка-браслет после дискотеки погасла и для повторного использования уже непригодна, а ёлочные игрушки, расписанные люминесцентной краской, каждый Новый год интригуют нас своим загадочным свечением. Примером хемилюминесценции является также свечение белого фосфора (тут уже ударение на первом слогѐ).

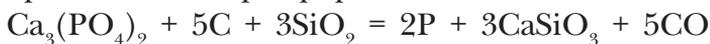
Белый фосфор — одно из простых веществ химического элемента № 15. В минеральной природе атомы этого элемента — фосфора — встречаются только в составе солей. Но атомы фосфора могут образовывать и несколько простых веществ. Другими словами, можно сказать, что химический элемент фосфор имеет несколько аллотропных модификаций. Название химического элемента обычно совпадает с названием его простого вещества. У фосфора простых веществ несколько. Поэтому к названию «фосфор» добавляются разные прилагательные. Наиболее известные аллотропные модификации фосфора — белый фосфор и красный фосфор. В природе они, как известно, не встречаются, их получают искусственно.



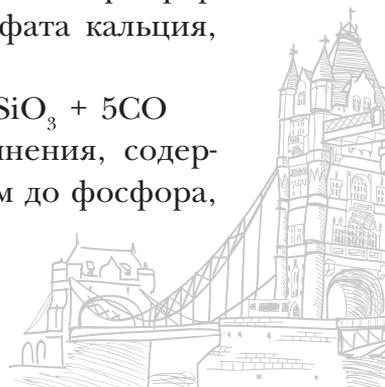


Хенниг Бранд

Первым из простых веществ фосфора был получен белый фосфор. Это произошло (по крайней мере, в Европе) в 1669 году. Именно способность к холодному свечению и побудила назвать чудесное вещество, а вслед за ним и химический элемент, фосфором. Первооткрывателем фосфора считается гамбургский купец, практиковавший на досуге занятия алхимией, Хенниг Бранд. В поисках философского камня он обратился к опытам с человеческой мочой. Несколько бочек мочи он приобрёл в армейских казармах, выпарил жидкость и прокалил остаток с углём и песком. Собственно, с помощью тех же веществ сегодня белый фосфор получают в промышленности из фосфата кальция, содержащегося в фосфоритах:



Вот и фосфорорганические соединения, содержащиеся в моче, восстановились углём до фосфора,



и Бранд с изумлением обнаружил вырывающийся из реторты «холодный огонь», не способный поджечь даже бумагу. Вещество, которое давало свечение, не помогло превратить неблагородные металлы в золото, зато его демонстрация и продажа образцов обеспечили Бранда неплохим доходом. Лет десять Бранд скрывал тайну получения фосфора, но потом продал за кругленькую сумму. Долгое время фосфор был дорогостоящим веществом, но постепенно становился всё более доступным для исследователей, и в 1845 году (либо, как утверждают некоторые источники, двумя годами позже) австрийский химик Антон Шрёттер при нагревании фосфора получил его аллотропную модификацию красного цвета. Это вещество было названо красным фосфором, а исходный «фосфор Бранда» — белым фосфором. Красный фосфор не обладает способностью к холодному свечению, поэтому сосредоточим своё внимание на его брате белом фосфоре.

Чистый белый фосфор, полученный в лабораторных условиях возгонкой технического «жёлтого фосфора», образует бесцветные блестящие кристаллы, состоящие из четырёхатомных молекул P_4 . Однако на свету он желтеет и становится непрозрачным. Это происходит из-за медленного превращения белого фосфора в красный. При нагревании этот процесс идёт значительно быстрее. Технический белый фосфор, полученный в промышленных условиях восстановлением фосфоритов углем в электропечах при температуре свыше 1300° , содержит примеси красного фосфора, поэтому он жёлтый и непрозрачный, напоминает



внешне (да и на ощупь — мягкий и жирный) воск. Его поэтому называют ещё «жёлтый фосфор», но это название не новой аллотропной модификации фосфора, а технического белого фосфора.

Белый фосфор — вещество молекулярного строения. Его молекулы неполярны, взаимодействие между ними слабое. Поэтому белый фосфор легко плавится (при температуре 44°), летуч. Над поверхностью твёрдого белого фосфора всегда присутствует какое-то количество паров. Именно благодаря его летучести мы можем ощущать запах белого фосфора: молекулы паров белого фосфора благодаря диффузии способны достигать наших обонятельных рецепторов. И мы чувствуем запах. Неприятный запах, скажем прямо. Говорят, что у белого фосфора чесночный запах. Это не значит, что он пахнет чесноком. Просто запах его скорее напоминает запах чеснока, чем запах цветов, фруктов или травы. А ещё пары белого фосфора окисляются кислородом воздуха, издавая при этом зеленоватое свечение. Если вы видели, как светится в темноте фигурка привидения из набора Лего, то можете представить себе и свечение паров белого фосфора, цвет похожий. Но, разумеется, игрушку никто и никогда ради интересного визуального эффекта не покрое белым фосфором! На то есть много причин: фосфор легко сотрётся с поверхности фигурки, постепенно окислится полностью и свечение прекратится, а то ещё и самовоспламениться может. И самое главное — белый фосфор чрезвычайно ядовит! Для смертельного исхода достаточно 0,10–0,15 г.



Вот почему вы можете быть уверены, что никогда светящиеся составы, которые встречаются вам в быту, не содержали и не будут содержать белого фосфора.

Белый фосфор не только ядовит, но и пожароопасен. Он воспламеняется при температуре от 36° до 60° в зависимости от степени измельчения и внешних условий. Тонко измельчённый белый фосфор самовоспламеняется при комнатной температуре. Поэтому хранится белый фосфор под слоем воды, в которой практически не растворяется, и в темноте, чтобы не превращался в красный фосфор. Белый фосфор может загореться даже от трения о бумагу. Если надо осушить его кусочек, извлечённый из воды, фильтровальной бумагой нужно его промокать, но не протирать. Брусок белого фосфора режут ножом или скальпелем обязательно под слоем воды, иначе на воздухе он вспыхнет от трения лезвия.

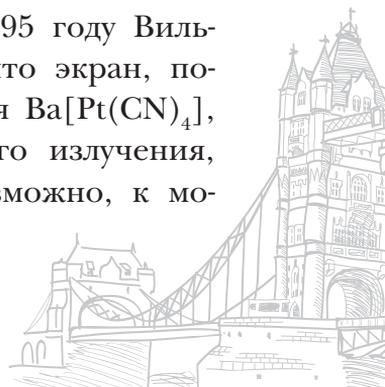
А теперь, когда мы освежили в памяти информацию о фосфоре и фосфорах, пора разобраться, чем намазал морду своей собаке Стэплтон. Если исходить из свойств описанного Конан Дойлем состава, мы должны признать, что он не может быть белым фосфором. Белый фосфор светится зеленоватым, а не голубоватым пламенем. Белый фосфор имеет неприятный запах, а состав Стэплтона запаха не имеет. Белый фосфор ядовит, вызывает тяжёлые химические ожоги кожи и способен самовоспламеняться. Вряд ли собака могла длительное время без тяжёлых последствий для здоровья и без риска для жизни переносить постоянный контакт с этим опасным веществом. Условия хранения зага-



дочного состава тоже не отвечают правилам, обязательным для белого фосфора. На острове посреди Гримпенской трясины, где Стэплтон прятал собаку, Холмс заявил Ватсону, обнаружив жестяную банку: «А вот эта паста в жестянке — тот самый светящийся состав, которым он смазывал своего пса». Но мы-то знаем, что белый фосфор положено хранить под водой, иначе он самовоспламенится.



Описание, данное Конан Дойлем, скорее отвечает светящейся краске, изготовленной с использованием люминофора. Светящиеся краски изготавливались уже с 70-х годов XIX века. Английская фирма «Бальмен» начала выпускать краску на основе сульфида кальция, активированного добавками висмута. Это фотолюминесцентная краска, требующая предварительно освещения видимым или ультрафиолетовым светом. Длительность послесвечения таких составов может иногда достигать и 12 часов, но яркость свечения быстро убывает. Стэплтон должен был бы непосредственно перед запуском собаки «на дело» некоторое время освещать ей морду ярким светом. Впрочем, отчего бы и нет? Другая версия — радиолюминесцентная краска. «Собака Баскервилей» была написана в 1900 году. Впервые радиевая светящаяся краска была изготовлена в 1902 году. Но ещё в 1895 году Вильгельм Конрад Рентген обнаружил, что экран, покрытый тетрациано платином бария $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, светится под действием неизвестного излучения, испускаемого катодной трубкой. Возможно, к мо-



менту написания «Собаки Баскервилей» физики уже обнаружили свечение некоторых веществ под действием радиоактивного излучения солей урана, и Артуру Конан Дойлю это открытие было известно. Как знать?

Но посмотрим на проблему с другой стороны, уже не химической, а филологической. В английском языке, в отличие от русского, слово «phosphorus», обозначающее название элемент № 15, пишется иначе, чем слово, обозначающее люминофор, — phosphor. Какое же слово написал сам сэр Артур Конан Дойль? Вот цитата:

I placed my hand upon the glowing muzzle, and as I held them up my own fingers smouldered and gleamed in the darkness.

"Phosphorus," I said.

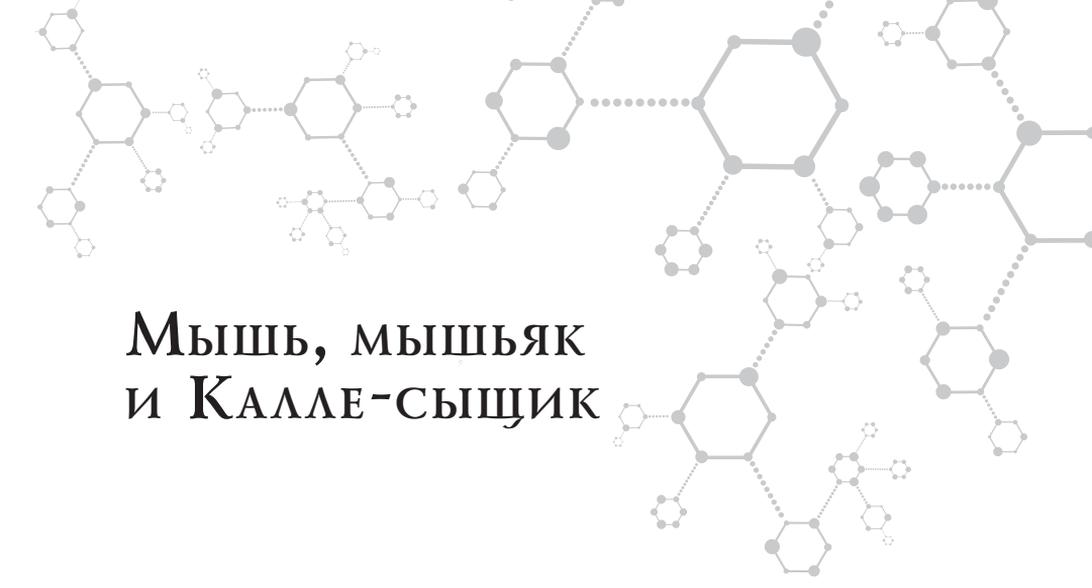
Для тех, кто не способен читать по-английски, приведем русский перевод.

Я дотронулся до этой светящейся головы и, отняв руку, увидел, что мои пальцы тоже засветились в темноте.

– Фосфор, – сказал я.

Вот это поворот сюжета! Доктор Ватсон обнаружил на морде собаки белый фосфор (phosphorus), а мы-то знаем, что быть его там не могло. Как видим, великий автор культовой книги несколько заблуждался относительно свойств широко известного современному школьнику вещества. Но мы прощаем ему неидеальное знание химии. Ведь любим мы его не за это!





МЫШЬ, МЫШЬЯК И КАЛЛЕ-СЫЩИК

Калле вытащил из кармана синих штанов кусок шоколада и показал своему воображаемому собеседнику:

«У меня есть основания предполагать, что этот шоколад отравлен мышьяком.»

Воображаемый собеседник поёжился от страха.

Если вы читали чудесную книгу Астрид Линдгрэн «Приключения Калле Блумквиста», то помните её героя — отважного сыщика-любителя, тринадцатилетнего шведского школьника Калле. Этот юный сыщик, как, впрочем, и Шерлок Холмс, считал, что «химия и криминалистика неразделимы», о чём любил повторять своему воображаемому восхищённому собеседнику. Поэтому дома у Калле была оборудована химическая лаборатория, в которой он и собирался проверить свои подозрения.

«Но как же узнать, есть там мышьяк или нет?» — спросил воображаемый собеседник, растерянно глядя на шоколад.

«Надо сделать небольшой опыт, — спокойно ответил знаменитый сыщик. — Способ Марша. Я как раз этим и собираюсь заняться.»

