

Summary. *In the article the features of modern displays of terrorism, influence of facilities of terror on the state of ecology are presented. Description is given to the ecotoxicological weapon and basic biotoxigants, which can be utilized with the purpose of bioterrorism.*

Keywords: *terrorism, ecological toxicology, ecotoxicological, biotoxigants.*

Резюме. *В статье приводятся особенности современных проявлений терроризма, влияние средств террора на состояние экологии. Дается характеристика экотоксикологическому оружию и основным биотоксикантам, которые могут быть использованы с целью биотерроризма.*

Ключевые слова: *терроризм, экологическая токсикология, экотоксикологическое оружие, биотоксиканты.*

УДК 615.322:454.1:615.415.6

КРУГООБІГ СДОР. ХЛОР.

І.П. Дмитренко, О.Є. Левченко

Українська військово-медична академія

Резюме. *У статті викладається історія відкриття та використання хлору, його фізико-хімічні властивості, розповсюдженість у навколишньому середовищі та застосування в різних галузях промислового виробництва.*

Ключові слова: *хлор, галоген, сільвініт, бişофіт, карналліт, гексахлоран, полівінілхлорід.*

Вступ. Останнім часом все більше уваги приділяється проблемі наслідків забруднення навколишнього середовища сильнодіючими отруйними речовинами. Суть проблеми, яка зачіпається в даній статті, заключається в тому, що повсякденне практичне застосування різних хімічних сполук повинно бути цивілізованим і високопрофесійним. Лише за цих умов може бути забезпечена їх надійна безпека.

Мета роботи. Показати історію вивчення хлору, його використання в побуті та застосування в різних галузях діяльності людини.

Матеріали та методи дослідження. Об'єктом дослідження визначено проблеми екологічної безпеки, предметом дослідження – небезпеки забруднення навколишнього середовища сполуками хлору. У якості методів дослідження використовувалися: аналітикобібліографічний, історичний, системного підходу. Матеріалами, що залучалися до роботи, стали науково-інформаційні літературні джерела, регламентні документи.

Результати дослідження та їх обговорення. На заході Фландрії лежить малюсінке містечко. Проте його назва відома усьому світу і довго ще буде зберігатися в пам'яті як символ одного з найбільших злочинів проти людства. Це містечко – Іпр. У 1915р. на лінії західного фронту утворився так званий Іпрський виступ. Союзні англо-французькі війська до північного сходу від Іпра вклинилися на територію, яка була зайнята німецькою армією. Німецьке командування вирішило нанести контрудар і вирівняти лінію фронту. Ранком 22 квітня, коли дув рівний норд-ост, німці почали незвичайну підготовку до наступу – вони провели першу в історії війн газову атаку. На іпрській ділянці фронту були одночасно відкриті 6000 балонів хлору. Протягом п'яти хвилин утворилася величезна отрутна жовто-зелена хмара, що повільно рухалася в напрямку до окопів супротивника. Цього ніхто не очікував. Війська французів і англійців готувалися до атаки, до артилерійського обстрілу, солдати надійно окопалися, але перед згубною хлорною хмарою вони були абсолютно беззбройними. Смертоносний газ проникав в усі щілини, в усі укриття. Результати першої хімічної атаки (і першого порушення Гаазької конвенції 1907 р. про незастосування отруйних речовин!) були приголомшуючими – хлор вразив близько 15 тисяч чоловік. І все це – заради того, щоб вирівняти лінію фронту довжиною в 6 км! Через два місяці німці почали хлорну атаку і на східному фронті. А через два роки Іпр збільшив свою сумну популярність. Під час важкого бою 12 липня 1917 р. у районі цього міста була вперше застосована отруйна речовина, назване згодом іпритом. Іприт – це похідне хлору, діхлордіетилсульфід [1-2].

Про ці епізоди історії, пов'язані з одним маленьким містечком і одним хімічним елементом, ми нагадали для того, щоб показати, як небезпечний може бути елемент № 17 у руках войовничих безумців. Це – сама похмура сторінка історії хлору. Але було б зовсім невірно бачити в хлорі тільки отруйну речовину і сировину для виробництва інших отруйних речовин.

Історія елементарного хлору порівняно коротка, вона бере початок з 1774 р. Досить згадати, що хлористий натрій – це поварена сіль. Ще в доісторичні часи була помічена здатність солі консервувати м'ясо і рибу.

Самі давні археологічні знахідки – свідчення використання солі людиною відносяться приблизно до 3...4 тисячоріччя до н.е. А самий давній опис видобутку кам'яної солі зустрічається у творах грецького історика Геродота (V ст. до н.е.). Геродот описує видобуток кам'яної солі в Лівії.

У «Природній історії» Плінія Старшого описаний метод відділення золота від неблагородних металів при прожарюванні із сіллю і глиною. А один з перших описів очищення хлористого натрію знаходимо в працях великого арабського лікаря й алхіміка Джабир ібн-Хайяна (у європейському написанні – Гебер).

Докладно хлор вперше описаний шведським хіміком Шееле в його трактаті про піролюзит. Нагріваючи мінерал піролюзит із соляною кислотою, Шееле помітив запах, характерний для царської горілки, зібрав і досліджував жовто-зелений газ, що породжував цей запах, і вивчив його взаємодію з деякими речовинами. Шееле першим визначив дію

хлору на золото і кіновар (в останньому випадку утвориться сулема) і відбілюючі властивості хлору.

Шееле не вважав знову відкритий газ простою речовиною і назвав його «дефлогістонованою соляною кислотою». Шееле, а слідом за ним і іншими вченими того часу думали, що новий газ – це окисел соляної кислоти.

Трохи пізніше Бертоле і Лавуазьє запропонували вважати цей газ окислом деякого нового елемента «мурія». Протягом трьох з половиною десятиліть хіміки безуспішно намагалися виділити невідомий мурій.

Прихильником «окису мурія» був спочатку і Деві, що у 1807 р. розклав електричним струмом поварену сіль на лужний метал натрій і жовто-зелений газ. Однак, лише через три роки, після багатьох марних спроб одержати мурій Деві прийшов до висновку, що газ, відкритий Шееле, – проста речовина, елемент, і назвав його *chlogic gas* чи *clorine* (від грецького *хлорос* – жовто-зелений). А ще через три роки Гей-Люссак дав новому елементу більш коротке ім'я – хлор. Правда, ще в 1811 р. німецький хімік Швейгер запропонував для хлору іншу назву – «галоген» (дослівно воно переводиться як

солерод), але ця назва спочатку не прищепилася, а згодом стала загальною для цілої групи елементів, в яку входить і хлор [3-4].

Хлор у природі. Хлору в земній корі не дуже багато – всього 0,017 %, причому у вільному стані він зустрічається лише в невеликих кількостях у вулканічних газах. У списку найбільш розповсюджених елементів хлор знаходиться у кінці другого десятку. Хлору менше ніж навіть ванадію і цирконію (але більше ніж хрому, нікелю, цинку, міді та азоту). При цьому хлор дуже сильно розпорошений: невеликі кількості цього елементу входять до складу безлічі різних мінералів і пород. Дуже висока хімічна активність хлору призводить до того, що в природі він зустрічається, як правило, у вигляді сполук разом з калієм, натрієм, магнієм, кальцієм. Дуже багато хлору міститься у морській воді-у середньому у 1,9 %. Розчини хлоридів – обов'язкова складова частина живих організмів. Вміст хлору у тілі людини 0,25 %, у плазмі крові - 0,35 %. У тілі дорослої людини міститься більше 200 г хлориду натрію, з яких 45 г розчинено у крові. У продуктах харчування та природній воді часто недостатньо хлору для нормального розвитку організму людини, а тому з давніх часів люди присолюють їжу. Вводять хлор і в підкормку тварин.

При звичайних умовах елементарний хлор – досить важкий жовто-зелений газ з різким характерним запахом. Атомна вага хлору 35,453, а молекулярний – 70,906, тому що молекула хлору двухатомна. При охолодженні до температури $-34,05^{\circ}\text{C}$ хлор конденсується в жовту рідину (щільністю $1,56 \text{ г/см}^3$), а при температурі $-101,6^{\circ}\text{C}$ затвердіває. При підвищеному тиску хлор можна перетворити в рідину і при більш високих температурах. Хлор добре розчиняється в дихлоретані і деяких інших хлорутримуючих органічних розчинниках.

Елемент №17 дуже активний – він безпосередньо з'єднується майже з всіма елементами періодичної системи. Тому в природі він зустрічається тільки у вигляді з'єднань. Найпоширеніші мінерали, що містять хлор, силвініт, бішофіт, карналліт, каїніт. Це їх у першу чергу «вина» (чи «заслуга»), що вміст хлору в земній корі складає 0,20% по вазі. Для кольорової металургії дуже важливі деякі відносно рідкі хлорутримуючі мінерали, наприклад рогове срібло AgCl .

По електропровідності рідкий хлор займає місце серед найпотужніших ізоляторів: він проводить струм майже в мільярд раз гірше, ніж дистильована вода, і в 10^{22} разів гірше срібла. Швидкість звуку в хлорі приблизно в півтора рази менша, ніж у повітрі. І накінець – про ізотопи хлору. Зараз відомі дев'ять ізотопів цього елемента, але в природі зустрічаються тільки два- хлор-35 і хлор-37. Першого приблизно в три рази більше, ніж другого. Остальні сім ізотопів отримані штучно. Найбільш короткоживучий з них – ^{32}Cl має період напіврозпаду 0,306 секунди, а найбільш довгоживучий – ^{36}Cl – 310 тис. років [5-6]

Хлорне виробництво споживає багато електроенергії – вона потрібна для того, щоб розкласти природні з'єднання хлору. Природно, що основна хлорна сировина – це кам'яна сіль. Отже, виробництво хлору – це одночасне виробництво їдкого натру і водню. Водень відводять по металевих, а хлор по скляних чи керамічних трубах. Свіжеприготований хлор насичений парами води і тому особливо агресивний. Сухий хлор уже не так агресивний, він не руйнує, наприклад, сталеву апаратуру. Транспортують хлор звичайно в рідкому стані в залізничних цистернах чи балонах під тиском до 10 атм.

У Росії виробництво хлору було вперше організоване ще в 1880 р. на Бондюжському заводі. Хлор одержували тоді тим же способом, яким у свій час одержав його Шееле – при взаємодії соляної кислоти з піролюзитом. Весь вироблений хлор витрачався на одержання хлорного вапна. У 1900 р. на заводі «Донсода» вперше в Росії був введений в експлуатацію цех електролітичного виробництва хлору. Потужність цього цеху була всього 6 тис. т у рік. У 1917 р. усі хлорні заводи Росії випускали 12 тис. т хлору. А в 1965 р. у СРСР було вироблено близько 1 млн т хлору [7].

Основна маса хлору (50%) витрачається на хлорування органічних сполук-для отримання розчинників, синтетичного каучуку, полівінілхлориду та інших пластмас, хлорпропенового каучуку, пестицидів, лікарських засобів, багатьох інших потрібних і корисних продуктів. Остання використовується для синтезу неорганічних хлоридів, в целюльозно-паперовій промисловості для відбілювання деревинної пульпи, для очистки води. У порівняльно невеликих кількості хлор використовують в металургійній промисловості. З його допомогою отримують дуже чисті метали-титан, олово, тантал, ніобій. Спалюванням водню в хлорі отримують хлороводень, а з його – соляну кислоту. Хлор застосовують

також для виробництва відбілюючих речовин (гіпохлоритів, хлорного вапна) і обеззараження води хлоруванням.

Усе різноманіття практичного застосування хлору можна без особливої натяжки виразити однією фразою: хлор необхідний для виробництва хлорпродуктів, тобто- речовин, що містять «зв'язаний» хлор. А говорячи про ці самі хлорпродукти то вони дуже різні — і по властивостях, і по призначенню. Розповісти про всі з'єднання хлору не дозволяє обмежений обсяг нашої статті, але без розповіді хоча б про деякі речовини, для одержання яких потрібний хлор, наш «портрет» елемента №17 був би неповним і непереконливим.

Узяти, приміром, хлорорганічні інсектициди – речовини, що убивають шкідливих комах, але безпечні для рослин. На одержання засобів захисту рослин витрачається значна частина виробленого хлору.

Один з найважливіших інсектицидів — гексахлорциклогексан (який часто називають гексахлораном). Цю речовину вперше синтезовано ще в 1825 р. Фарадеєм, але практичне застосування знайшло тільки у 30-х роках минулого сторіччя.

Зараз гексахлоран одержують, хлоруючи бензол. Подібно водню, бензол дуже повільно реагує з хлором, але при яскравому висвітленні реакція хлорування бензолу йде досить швидко.

Гексахлоран, так само як і багато інших інсектицидів, застосовується у вигляді дустів з наповнювачами (тальком, чи каоліном у виді суспензій і емульсій, чи, нарешті, у виді аерозолів). Гексахлоран особливо ефективний при протравленні насіння і при боротьбі зі шкідниками овочевих і плодових культур. Витрата гексахлорану складає усього 1...3 кг на гектар, економічний ефект від його застосування в 10...15 разів перевершує витрати. На жаль, гексахлоран не нешкідливий.

Полівінілхлорид позначають у літературі (ПВХ) – це полімер у молекулі якого на ланцюжок вуглецевих атомів «нанизані» атоми водню і хлору. У цьому ланцюжку може бути кілька тисяч ланок. Зі споживої точки зору ПВХ – це ізоляція для проводів і плащі-дошовики, лінолеум, захисні лаки і пакувальні матеріали, хімічна апаратура і пінопласти, іграшки і деталі приладів [8].

Ми розповіли тільки про дві речовини, для одержання яких необхідний елемент № 17. Подібних прикладів можна привести дуже багато. І усі вони говорять про те, що хлор – це не тільки отруйний і небезпечний газ, але дуже важливий, дуже корисний елемент.

Хлор помірно розчиняється у воді. При 20°C в одному обсязі води розчиняється 2/3 обсягу хлору. Водні розчини хлору (хлорна вода) – жовтого кольору. Але згодом, особливо при зберіганні на світлі, вони поступово знебарвлюються. Пояснюється це тим, що розчинений хлор частково взаємодіє з водою, при цьому утворюються соляна і хлорноватиста кислоти. Остання нестійка і поступово розпадається на HCl і кисень. Тому розчин хлору у воді поступово перетворюється в розчин соляної кислоти.

Присутність у повітрі вже близько 0,0001% хлору викликає подразнення слизових оболонок. Постійне перебування у такій атмосфері може призвести до захворювань бронхів, різко погіршує апетит, додає зеленуватий відтінок шкірі. Якщо вміст хлору в повітрі складає 0,1%, то може наступити гостре отруєння, перша ознака якого-приступи найсильнішого кашлю. При отруєнні хлором необхідний абсолютний спокій; корисно вдихати кисень, чи аміак (нюхаючи нашатирний спирт), чи пари спирту з ефіром. По існуючих санітарних нормах вміст хлору в повітрі виробничих приміщень не повинен перевищувати 0,001 мг/л, тобто 0,00003%.

Однак у невеликих дозах отруйний хлор іноді може служити і протиотрутою. Так, потерпілим від сірководню дають нюхати нестійке хлорне вапно. Взаємодіючи дві отрути взаємно нейтралізуються [9-10].

Для визначення вмісту хлору пробу повітря пропускають через поглиначі з підкисленим розчином йодистого калію. Для визначення мікрокількостей хлору в повітрі часто застосовується колориметричний метод, заснований на різкій зміні фарбування деяких сполук (бензидина, ортолуїдина, метилоранжу) при окисненні їх хлором. Наприклад, безбарвний підкислений розчин бензидина набуває жовтого кольору, а нейтральний – синього. Інтенсивність фарбування пропорційна кількості хлору.

Висновки

На питання, що ж таке хлор, можна дати мінімум десяток відповідей. По-перше, це галоген; по-друге, один з найсильніших окислювачів; по-третє, надзвичайно отруйний газ; по-четверте, найважливіший продукт основної хімічної промисловості; по-п'яте, сировина для виробництва пластмас і отрутохімікатів, каучуку і штучного волокна, барвників і медикаментів; по-шосте, речовина, за допомогою якої одержують титан і кремній, гліцерин і

фторопласт, по-сьоме, засіб для очищення питної води і відбілювання тканин. Ці перерахування можна було б продовжити.

Література

1. Якименко Л.М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлоропродуктов. – М.: Химия, 1974. – 245 с.
2. Барков С.А. Галогены и подгруппа марганца: Элементы VII группы периодической системы Д.И. Менделеева. – М.: Просвещение, 1976. – 403 с.
3. Фурман А.А. Неорганические хлориды. – М.: Химия, 1980. – 215 с.
4. Альберт А. Избирательная токсичность / Пер. с англ. – М.: Медицина, 1989. – Т.1. – 400 с.
5. Аналитическая химия: проблемы и подходы: в 2 т. Пер. с англ. Под ред. акад. Ю.А. Золотова – М. : Мир «АСТ», 2004. – 456 с.
6. Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия. – М. : Высшая школа, 1989. – 370 с.
7. Куценко С. А. Основы токсикологии. – СПб : Фолиант, 2004. – 720 с.
8. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. – М.: ИД «ОНИКС 21 век»; Мир, 2004. – 216 с.
9. Лошадкин Н.А., Курляндский Б.А. Военная токсикология. – М: Медицина, 2006. – 291 с.
10. Лужников Е.А., Костомарова Л.Г. Острые отравления: руководство. – М.: Медицина, 2000. – 434 с.

Summary. *In the article the history of discovery and utilization of chlorine, its physical and chemical properties, prevalence in an environment and application in different industries of industrial production is expounded.*

Keywords: *chlorine, halogen, sylvinit, bischofite, karnallit, hexachlorane, polivinilklorid.*

Резюме. *В статье излагается история открытия та использования хлора, его физико-химические свойства, распространенность в окружающей среде та применение в разных отраслях промышленного производства.*

Ключевые слова: *хлор, галоген, сільвініт, бішофіт, карналліт, гексахлоран, полівінілхлорид.*