

Листья старые страницы

ЗАГАДКИ МАЛАХИТА



Все, кто видел изделия из малахита, согласятся, что это один из красивейших камней. Ведь недаром по классификациям академика А. Е. Ферсмана и немецкого минералога М. Бауэра малахит вместе с горным хрусталем, лазурином, яшмой и агатом входит в первый разряд — высший среди полудрагоценных камней.

Малахит известен с античных времен, а свое название он ведет от греческого «малахэ» — мальва: ярко-зеленые листья этого растения напоминают цветом малахит.

Как у каждого уважающего себя самоцвета, есть у малахита и свои загадки. Их пытались разгадать и химики, и геологи, и мастера-камнерезы. Начнем с загадок химических.

ЗАГАДКА ПЕРВАЯ: ЧТО ПОЛУЧАЕТСЯ В ПРОБИРКЕ?

Состав природного малахита несложен: его может установить даже школьник. Например, если нагреть минерал выше 200°C , то он почернеет и превратится в порошок оксида меди; одновременно выделяются пары воды и углекислый газ. Из 100 г сожженного малахита получилось бы 72 г CuO , 8 г H_2O и 20 г CO_2 . Такой состав отвечает основному карбонату меди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ или $\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$.

В учебниках по неорганической химии пишут, что основной карбонат меди образуется, если смешать раствор медного купороса с карбонатом щелочного металла — содой или поташем. Выводит, даже юный химик может получить малахит у себя дома?

Это и решил проверить один из наших молодых читателей. Однако, слив растворы соды и купороса, он получил не зеленый, а рыхлый голубой осадок, очень похожий на гидроксид меди

— $\text{Cu}(\text{OH})_2$; одновременно выделялся углекислый газ. В общем, ничего похожего на малахит. Юный химик не выбросил смесь и был вознагражден. Через неделю в пробирке произошли удивительные изменения: объемистый голубой осадок уплотнился и позеленел! Тогда он повторил реакцию с горячими растворами реагентов. Голубой осадок уплотнился и стал зеленым уже через час.

Так что же, малахит действительно получили прямо в пробирке?

Реакцию солей меди с карбонатами щелочных металлов изучали многие химики из разных стран, начиная с XVIII века. Однако осадки у разных исследователей иногда различались довольно сильно. Так, сообщали о получении более десятка основных карбонатов меди различного состава, например $2\text{CuCO}_3 \times 3\text{CuO}$, $2\text{CuCO}_3 \times 5\text{Cu}(\text{OH})_2$; иногда осадок содержал и сульфат меди. Если считать, что все анализы были сделаны безошибочно, то в основном карбонате меди на один атом углерода может приходиться от 1,5 до 10 атомов меди. Загадка, да и только! Но и это не все. Если карбоната взять слишком много, осадок вообще не выпадет, а получится раствор красивого синего цвета, содержащий медь в виде комплексных анионов, например $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$.

Многие из этих загадок разрешил китайский химик Сюй Чжэндэ. В 1956 г. он работал в Алабамском политехническом институте в США. Сначала к растворам Na_2CO_3 разной концентрации ученый добавлял раствор CuSO_4 строго постоянной концентрации — 1 моль/л. Во всех случаях выпадал объемистый желеобразный осадок светло-синего цвета, вспененный пузырьками CO_2 . Отфильтровать и проанализировать такой аморфный осадок очень трудно, поэтому смесь центрифугировали. Анализы показали, что в осадке было довольно много сульфат-ионов, а меди — большой избыток (соотношение $\text{Cu} : \text{C}$ равно 12,7).

Вообще, судьба осадка зависела от исходного соотношения реагентов. При избытке CuSO_4 , даже небольшом, с осадком ничего не происходило. При избытке же карбоната синий осадок через 4 дня резко (в 6 раз!) уменьшался в объеме без всякого центрифугирования и превращался в кристаллы зеленого цвета. Их уже легко было не только отфильтровать и высушить, но и растереть в тонкий порошок. Как показали анализы, порошок не содержал сульфата, а отношение $\text{Cu} : \text{C}$ было близким к 2, что как раз и свойственно малахиту. Кстати, если раствор солей меди добавлять к раствору карбоната, то выделяется гораздо меньше пузырьков CO_2 , нежели при обратном смешении реагентов.

Сюй Чжэндэ сделал много других интересных наблюдений. Многие из них может повторить любой юный химик. Попробуйте, например, последовательно увеличивать концентрацию CuSO_4 от 0,067 до 1,073 моль/л (при небольшом избытке Na_2CO_3). Вы заметите, что время перехода синего осадка в зеленые кристаллы (естественно, осадок надо обязательно выдерживать под раствором) уменьшается от 6 дней до 18 часов. А если высушить синий студень, стоявший под раствором недолго, минут 20, то он превратится — в черный порошок CuO . Однако стоит лишь подержать осадок под раствором подольше, и получатся зеленые кристаллы. Выходит, в голубом студне со временем образуются зародыши кристаллической фазы, которые постепенно растут. Действительно, измерения под микроскопом показали, что размеры кристалликов зеленого осадка день ото дня увеличиваются.

Практический вывод такой: чтобы получить осадок состава, соответствующего малахиту, лучше всего взять 10%-ный избыток карбоната натрия, растворы высокой концентрации (около 1 моль/л), и выдерживать синий осадок под раствором до его перехода в зеленые кристаллы. В противном случае состав смеси будет переменным. Кстати, такую смесь соды с медным купоросом (бордосскую жидкость) давно используют против вредных насекомых в сельском хозяйстве.

ЗАГАДКА ВТОРАЯ: СУЩЕСТВУЕТ ЛИ КАРБОНАТ МЕДИ?

Известно, что многие металлы образуют как обычные, так и основные соли. Поэтому химиков давно интересовал вопрос, а есть ли вообще «химический родоначальник» малахита, простой карбонат меди CuCO_3 ? Ответить на этот с виду простой вопрос оказалось очень непросто.

Помните, какие трудности поджидают химика, решившего выяснить, существует ли сульфит меди (см. статью «Прочерк в таблице», «Химия и жизнь», 1988. № 5)? В таблице растворимости солей на месте CuSO_3 стоит прочерк, что означает одно из двух: либо это вещество полностью разлагается водой, либо его вовсе не существует. Но такой же прочерк стоит в таблице и на месте CuCO_3 — нейтрального карбоната меди. Действительно, в течение целого столетия никому не удавалось получить это вещество. Так, в изданной в ФРГ в 1986 г. «Энциклопедии технической химии Ульмана» (том 7, серия А) сказано, что карбонат меди не получен. Но тут энциклопедия отстала от жизни. Еще в 1959 г. немецкие химики Х. Дрейер и Д. Неринг синтезировали «несуществующее» соединение. Для этого к раствору, содержавшему ионы Cu^{2+} и Ca^{2+} , добавили сначала карбонат натрия и получили, как и следовало ожидать, смесь аморфных основных карбонатов. Затем эту смесь выдержали в автоклаве при 150°C в атмосфере CO_2 под давлением 60—80 атм. в течение нескольких часов и обнаружили крупнокристаллический осадок смеси нейтральных карбонатов CaCO_3 , и CuCO_3 . По-видимому, это был первый синтез нейтрального карбоната меди (хотя и в смеси с карбонатом кальция), доказанный химическим и рентгеноструктурным анализом. Год спустя К. У. Писториус из Калифорнийского университета в США подтвердил, что при высоких давлениях CO_2 , паров воды и при высоких температурах основной карбонат меди может переходить в кристаллы с другим типом решетки, которые можно отнести к нейтральному карбонату меди. Эти выводы теперь общепризнанны, и в изданном в СССР в 1990 г. 2-м томе Химической энциклопедии указано, что CuCO_3 получается путем обработки основных карбонатов меди углекислым газом под давлением 4,6 МПа при 180°C .

Итак, химики разгадали и эту загадку. Но вопросов оставалось еще немало. И главный — как получить настоящий малахит. Дело в том, что богатые уральские месторождения этого камня исчерпали чуть ли не в прошлом веке. А рожденный в пробирке или реакторе осадок, по составу «соответствующий малахиту», и красивый самоцвет отличаются друг от друга не меньше, чем невзрачный кусочек мела от плиты розового мрамора!

Казалось, что больших проблем не будет: ведь уже известно, как синтезировать алмаз, изумруд, аметист и другие драгоценные камни и минералы. Но не тут-то было: многочисленные попытки получить красивый минерал, а не просто зеленый порошок, ни к чему не привели. Почему так произошло? Прежде чем ответить на этот вопрос, расскажем сначала еще про одну загадку малахита.

ЗАГАДКА ТРЕТЬЯ: КАК ОБРАЗУЕТСЯ ПРИРОДНЫЙ МАЛАХИТ?

Природный малахит всегда связан с залежами медных руд, если эти руды залегают в карбонатных породах — известняках, доломитах и других. Когда медная руда (часто это сульфид меди) выветривается под действием кислорода воздуха, воды и углекислого газа, медь переходит в раствор. Такой раствор медленно просачивается сквозь породу, и дальнейшая судьба его зависит от многих обстоятельств. Иногда капельки раствора, испаряясь в пустотах, образуют натечки, нечто вроде сталактитов и сталагмитов, только не кальцитовых, а малахитовых. Иногда медный раствор взаимодействует с углекислыми водами, отлагаясь в виде малахита. (Подробнее об этом вы можете прочитать в апрельском номере «Химии и жизни» за 1984 год.) Все стадии образования минерала хорошо видны на стенках огромного медно-рудного карьера глубиной 300—400 м в провинции Катанга (Заир). Медная руда на дне карьера там очень богатая — содержит до 6% меди, в основном в виде халькозина — сульфида меди. Халькозин — темно-серебристый минерал, но в верхней части рудного пласта все его

кристаллики позеленели, а пустоты между ними заполнились сплошной зеленой массой — малахитом. Это произошло как раз в тех местах, где поверхностные воды проникали через породу, содержащую много карбонатов. При встрече с халькозином они окисляли серу, а медь в виде основного карбоната оседала тут же, рядом с разрушенным кристалликом халькозина. Если же поблизости была пустота в породе, малахит выделялся там в виде красивых натёков.

Малахиту в природе часто сопутствует синий минерал азурит — медная лазурь. Это тоже основной карбонат меди, но другого состава — $2\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$. Азурит и малахит нередко находят вместе, их сростания называют азуромалахитом. Азурит менее устойчив и во влажном воздухе постепенно зеленеет, превращаясь в малахит.

Таким образом, малахит в природе вовсе не редок. Ведь зеленый налет на старинных бронзовых вещах — это тоже он. Раньше малахит часто использовали в качестве медной руды: ведь он содержит почти 58 % меди. Но более или менее крупные изолированные кристаллы этого минерала попадаются исключительно редко. Однако в благоприятных условиях могут образоваться натёки плотного вещества, и тогда перед нами — ювелирный малахит. Такие натёки иногда огромны, но это — большая редкость. Так, в Катанге для получения 1 кг ювелирного малахита — сравнительно небольшого камня — надо переработать около 100 тонн руды.

Очень богатые месторождения малахита были на Урале (к сожалению, они практически истощены). Их обнаружили еще в 1635 г., а в прошлом веке там добывали в год до 80 тонн непревзойденного по качеству малахита. При этом малахит часто встречали в виде довольно увесистых глыб. Самую большую из них, массой 250 тонн, обнаружили в 1835 г., а в 1913 г. нашли глыбу массой более 100 т. Большие куски плотного малахита шли на украшения, а отдельные зерна, распределенные в породе (так называемый землистый малахит), и мелкие скопления чистого малахита использовали для выработки высококачественной зеленой краски — «малахитовой зелени». Краску эту не следует путать с «малахитовым зеленым» — органическим красителем (с малахитом его роднит разве что цвет). В Екатеринбурге и Нижнем Тагиле до революции крыши многих особняков красили малахитом в красивый синевато-зеленый цвет. Привлекал малахит и уральских мастеров выплавки меди; еще бы — это богатейшая медная руда. Но сплошные куски плотного малахита шли, конечно, на украшения. И здесь малахит задает нам еще одну загадку.

ЗАГАДКА ЧЕТВЕРТАЯ: КАК СДЕЛАТЬ МАЛАХИТОВУЮ КОЛОННУ?



Из уральского малахита изготовлено немало украшений. Посетители Государственного Эрмитажа любят Малахитовый зал, на отделку которого пошло две тонны малахита; там же находится огромная малахитовая ваза. Но самым замечательным по красоте и размерам изделием из малахита считают колонны у алтаря Исаакиевского собора в Санкт-Петербурге высотой около 10 м. Здесь мы встречаемся с еще одной загадкой: непосвященным кажется, что и ваза, и колонны сделаны из огромных сплошных кусков малахита. На самом деле это не так. Само изделие изготавливали из металла, цемента и тому подобного, а затем облицовывали плитками малахита, вырезанными из подходящего куска. От размера куска зависел размер малахитовой плитки, столь тонкой, что толщина ее иногда была всего 1 мм! Но главная хитрость не в этом. Если выложить малахитовыми распилами какую-

нибудь поверхность, то ничего хорошего не получится: ведь красота камня во многом определяется его узором. Поэтому необходимо, чтобы узор каждой плитки продолжал узор предыдущей. Но разве это возможно? Оказывается, такой способ резки существует, его изобрели мастера-малахитчики Урала и Петергофа. Потому во всем мире он известен как «русская мозаика». Кусок малахита распиливают перпендикулярно слоистой структуре минерала (тем самым красивым прожилкам), а получающиеся плитки как бы разворачиваются и в виде гармошки. При этом узор каждой следующей плитки обязательно будет продолжением узора предыдущей. Так из сравнительно небольшого куска минерала можно получить облицовку большой площади с единым продолжающимся узором. С помощью специальной мастики малахитовыми плиточками обклеивали изделие. Эта работа также требовала величайшего умения и искусства.



Судьба любого крупного месторождения малахита (а их в мире можно пересчитать по пальцам) одинакова: сначала там добывают крупные куски, из которого делают большие вещи, затем размеры кусков постепенно уменьшались, и они шли в основном на кулоны, броши и другие ювелирные украшения. В конце концов месторождение поделочного малахита полностью истощалось, что и случилось с уральским. Хотя сегодня известны месторождения малахита в Заире, Австралии, США, добываемый там минерал и по цвету, и по красоте рисунка уступает уральскому. Поэтому неудивительно, что ученые так хотели получить искусственный малахит. Но эта задача, несомненно, оказалась самой трудной.

ЗАГАДКА ПЯТАЯ И ПОСЛЕДНЯЯ: КАК СИНТЕЗИРОВАТЬ МАЛАХИТ?

Разработаны несколько способов получения искусственных минералов. Например, спекание порошка природного минерала с инертным связующим при высоком давлении. Здесь идут различные превращения, из которых главные — уплотнение и перекристаллизация вещества. С помощью этого метода в США, например, получают искусственную бирюзу. Подходит он и для жадеита, лазурита, других полудрагоценных камней.

Иной возможный способ — гидротермальный синтез. Кристаллические неорганические соединения получают в условиях, моделирующих процессы образования минералов в земных недрах. Он основан на способности воды растворять при высоких температурах (до 500°C) и очень высоких давлениях (до 3000 атм.) оксиды, силикаты, сульфиды — вещества, которые в

обычных условиях практически нерастворимы. Ежегодно этим способом получают сотни тонн рубинов и сапфиров, с успехом синтезируют кварц и его разновидности, например аметист.

Синтезировать искусственный малахит, не уступающий природному, удалось сравнительно недавно сразу трем группам российских исследователей — в НИИ синтеза минерального сырья (гор. Александров Владимирской обл.), в Институте экспериментальной минералогии РАН (Черноголовка Московской обл.) и в Петербургском государственном университете. Соответственно было разработано несколько методов синтеза малахита, позволяющих получить в искусственных условиях практически все текстурные разновидности, характерные для природного камня — полосчатые, плисовые, почковидные. Отличить искусственный малахит от природного можно разве что методами химического анализа: в искусственном малахите не было примесей Zn, Fe, Ca, P, характерных для природного камня.

Как же получают искусственный малахит? В двух статьях, опубликованных на эту тему в «Докладах АН СССР» (в 1983 и 1987 гг.), заявляется о пионерской разработке, но о способах синтеза нет ни слова. Однако там приведена ссылка на статью «Секреты малахита», опубликованную в газете «Правда» от июня 1982 г., где впервые публично сообщали о большом успехе советских ученых. На эту же статью в «Правде» ссылается и журнал «Советская геология» (1983, № 10). Ну что же, газеты прошлых лет вполне доступны — на то существуют библиотеки. Но... (очередная загадка малахита?) в указанном номере «Правды» такой статьи не оказалось! И все же прекрасный искусственный малахит с красивым тонкослоистым рисунком производят сегодня у нас, в Канаде, в других странах. Так что, будем надеяться, изделия из малахита, пусть даже и искусственного, украсят не только витрины музеев, но и станции метрополитена, стены домов, полки ювелирных магазинов.

И. А. ЛЕЕНСОН

См. также [Малахитовая парюра королевы Дездемии](#)

ЧТО ВЫ ЗНАЕТЕ И ЧЕГО НЕ ЗНАЕТЕ О МАЛАХИТЕ

Бывают случаи, когда находки малахита в природе никого не радуют. В журнале «Садоводство и виноградарство Молдавии» за 1987 г. сообщили, что благодаря более чем 40-летней обработке почв соединениями меди под пахотным слоем образовались самые настоящие малахитовые зерна. Получился рукотворный малахит так же, как и природный, только ушло на это намного меньше времени: бордосская жидкость (смесь медного купороса с известковым молоком) просачивалась в почву и встречалась с известковыми отложениями под ней. В результате содержание меди в почвах виноградников достигло 0,05 %, а в золе листьев — более 1 %!

Малахит, не имеющий ювелирной ценности, используют, помимо изготовления красок, для обработки семян, для получения чистых соединений меди, в качестве добавки в корм животных, как катализатор реакций гидрирования и полимеризации.

Токсичность основного карбоната меди, который в виде зеленой патины образуется на поверхности медных и бронзовых изделий, несколько преувеличена. Как показали в Токийском национальном институте гигиены, смертельная для 50% крыс доза составляет 1,35 г на 1 кг массы для самцов и 1,5 г — для самок. Максимально безопасная однократная доза равна 0,67 г/1 кг. Конечно, человек — не крыса, но и малахит — явно не цианистый калий.

Еще основной карбонат меди можно получить, если кипятить CuO с раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; нагревать смесь CaCO_3 с CuCl_2 или с CuSO_4 , до 200—250°C; подвергнуть электролизу растворы

карбонатов щелочных металлов с анодом из меди; растворить металлическую медь в растворе карбоната аммония, а потом добавить аммиак.

Полагают, что цвет малахита и его текстура определяются размером, формой и взаимной ориентацией отдельных кристалликов. Поэтому рисунок куска малахита зависит от скорости зарождения новых центров кристаллизации в процессе его образования.