## Кальций

|  |
| --- |
| 20 |
| Ca | 2 8 8 2 |
| КАЛЬЦИЙ |
| 40,08 |
| 4s2 |

Кальций - один из самых распространенных элементов на Земле. В природе его очень много: из солей кальция образованы горные массивы и глинистые породы, он есть в морской и речной воде, входит в состав растительных и животных организмов.

Кальций постоянно окружает горожан: почти все основные стройматериалы - бетон, стекло, кирпич, цемент, известь - содержат этот элемент в значительных количествах.

Даже пролетая в самолете на многокилометровой высоте, мы не избавляемся от постоянного соседства с элементом №20. Если, допустим, в самолете 100 человек, то, значит, этот самолет несет на борту примерно 150 кг кальция - в организме каждого взрослого человека не меньше килограмма элемента №20. Не исключено, что во время полета количество кальция вблизи нас намного больше: известно, что сплавы кальция с магнием применяются в самолетостроении, и потому не исключено, что в самолете есть не только "органический", но и "собственный" кальций. Словом, от кальция - никуда, и без кальция тоже.

## Кальций - элементарный

Несмотря на повсеместную распространенность элемента №20, даже химики и то не все видели элементарный кальций. А ведь этот металл и внешне и по поведению совсем непохож на щелочные металлы, общение с которыми чревато опасностью пожаров и ожогов. Его можно спокойно хранить на воздухе, он не воспламеняется от воды. Механические свойства элементарного кальция не делают его "белой вороной" в семье металлов: по прочности и твердости кальций превосходит многие из них; его можно обтачивать на токарном станке, вытягивать в проволоку, ковать, прессовать.

И все-таки в качестве конструкционного материала элементарный кальций почти не применяется. Для этого он слишком активен. Кальций легко реагирует с кислородом, серой, галогенами. Даже с азотом и водородом при определенных условиях он вступает в реакции. Среда окислов углерода, инертная для большинства металлов, для кальция - агрессивная. Он сгорает в атмосфере CO и CO2.

Естественно, что, обладая такими химическими свойствами, кальций не может находиться в природе в свободном состоянии. Зато соединения кальция - и природные и искусственные - приобрели первостепенное значение. О них (хотя бы самых важных) стоит рассказать подробнее.

## Кальций - углекислый

Карбонат кальция СаCO3 - одно из самых распространенных на Земле соединений. Минералы на основе СаCO3 покрывают около 40 млн км2 земной поверхности. Мел, мрамор, известняки, ракушечники - все это СаCO3 с незначительными примесями, а кальцит - чистый СаCO3.

Самый важный из этих минералов - известняк. (Правильнее говорить не об известняке, а об известняках: известняки разных месторождений отличаются по плотности, составу и количеству примесей) Известняки есть практически везде. В европейской части СССР известняки встречаются в отложениях почти всех геологических возрастов. Ракушечники - известняки органического происхождения - особенно распространены на северном побережье Черного моря. Знаменитые Одесские катакомбы - это бывшие каменоломни, в которых добывали ракушечник. Из известняков главным образом сложены и западные склоны Урала.

В чистом виде известняки - белого или светло-желтого цвета, но примеси придают им более темную окраску.

Наиболее чистый СаCOз образует прозрачные кристаллы известкового или исландского шпата, широко применяемого в оптике. А обычные известняки используются очень широко - почти во всех отраслях народного хозяйства.

Больше всего известняка идет на нужды химической промышленности. Он незаменим в производстве цемента, карбида кальция, соды, всех видов извести (гашеной, негашеной, хлорной), белильных растворов, цианамида кальция, известковой воды и многих других полезных веществ.

Значительное количество известняка расходует и металлургия - в качестве флюсов.

Без известняка не обходится ни одно строительство. Во-первых, из него самого строят, во-вторых, из известняка делают многие строительные материалы.

Известняками (щебенкой) укрепляют дороги, известняками (в виде порошка) уменьшают кислотность почв. В сахарной промышленности известняк используют для очистки свекловичного сока.

Другая разновидность углекислого кальция - мел. Мел - это не только зубной порошок и школьные мелки. Его используют в бумажной и резиновой промышленности - в качестве наполнителя, в строительстве и при ремонте зданий - для побелки.

Третья разновидность карбоната кальция - мрамор - встречается реже. Считается, что мрамор образовался из известняка в давние геологические эпохи. При смещениях земной коры отдельные залежи известняка оказывались погребенными под слоями других пород. Под действием высокого давления и температуры там происходил процесс перекристаллизации, и известняк превращался в более плотную кристаллическую породу - мрамор.

Естественный цвет мрамора - белый, но чаще всего различные примеси окрашивают его в разнообразные цвета. Чистый белый мрамор встречается не часто и идет в основном в мастерские скульпторов. Из менее ценных сортов белого мрамора делают распределительные щиты и панели в электротехнике. В строительстве мрамор (всех цветов и оттенков) используют не столько как конструкционный, сколько как облицовочный материал.

И, чтобы покончить с углекислым кальцием, несколько слов о доломите - важном огнеупорном материале и сырье для производства цемента.

Это двойная магние-кальциевая соль угольной кислоты, ее состав - СаCO3 · MgCO3.

## Кальций - сернокислый

Сульфат кальция СаSO4 тоже широко распространен в природе. Известный минерал гипс - это кристаллогидрат СаSO4 · 2Н2О. Как вяжущее гипс используют уже много веков, чуть ли не со времен египетских пирамид. Но природному гипсу (гипсовому камню) несвойственна способность твердеть на воздухе и при этом скреплять камни.

Это свойство гипс приобретает при обжиге.

Если природный гипс прокалить при температуре не выше 180°C, он теряет три четверти связанной с ним воды. Получается кристаллогидрат состава CaSО4 · 0,5H2O. Это алебастр, или жженый гипс, который и используется в строительстве. Помимо вяжущих свойств у жженого гипса есть еще одно полезное свойство. Затвердевая, он немного увеличивается в объеме. Это позволяет получать хорошие слепки из гипса. В процессе твердения жженого гипса, смешанного с водой (гипсового теста), полторы молекулы воды, потерянные при обжиге, присоединяются, и снова получается гипсовый камень CaSO4 · 2H2O.

Если обжиг гипсового камня вести при температуре выше 500°C, получается безводный сернокислый кальций - "мертвый гипс". Он не может быть использовал в качестве вяжущего.

"Оживить" мертвый гипс можно. Для этого нужно прокалить его при еще более высоких температурах - 900...1200°C. Образуется так называемый гидравлический гипс, который, будучи замешанным с водой, вновь дает затвердевающую, массу, очень прочную и стойкую к внешним воздействиям.

## Кальций - фосфорнокислый

Кальциевая соль ортофосфорной кислоты - основной компонент фосфоритов и апатитов. Эти минералы (тоже достаточно распространенные) - сырье для производства фосфорных удобрений и некоторых других химических продуктов. Поскольку полезнейшая часть фосфоритов и апатитов - не кальций, а фосфор, мы не будем подробно рассказывать о них, отослав читателя к статье об элементе №15. Упомянем только, что кальциевые соли фосфорных кислот, прежде всего трикальцийфосфат Са3 (РO4) 2, всегда есть в организмах людей и животных. Са3 (РO4) 2 - главный "конструкционный материал" наших костей.

## Кальций - хлористый

Эта соль кальция встречается в природе намного реже, чем карбонат, сульфат или фосфаты кальция. Ее получают как побочный продукт в производстве соды аммиачным способом. Природный хлористый кальций это обычно кристаллогидрат СаСl2 · 6Н2O, который при нагревании теряет сначала четыре молекулы воды, а затем и остальные.

Безводный хлористый кальций сильно гигроскопичен, его применяют для сушки жидкостей и газов.

Хлористый кальций хорошо растворяется в воде. Если полить таким раствором грунтовую или щебеночную дорогу, она останется влажной намного дольше, чем после поливки водой. Это происходит потому, что упругость пара над раствором хлористого кальция очень мала; такой раствор поглощает влагу из воздуха и поэтому долго не высыхает.

Другое применение этой соли связано с низкими температурами замерзания растворов хлористого кальция. Эти растворы используют в холодильных системах. А смеси этой соли со снегом или мелко истолченным льдом плавятся при температурах намного ниже нуля. Точка плавления холодильной смеси состава 58,8% CaCl2 · 6Н2О и 41,2% снега минус 55°C.

Хлористый кальций широко применяют и в медицине. В частности, внутривенные инъекции растворов CaCl2 снимают спазмы сердечно-сосудистой системы, улучшают свертываемость крови, помогают бороться с отеками, воспалениями, аллергией. Растворы хлористого кальция врачи прописывают не только внутривенно, но и просто как внутреннее лекарство. Хлорид кальция стал также одним из компонентов витамина B15.

## Кальций - фтористый

В отличие от CaCl2 и других галогенидов кальция эта соль практически нерастворима в воде. Фтористый кальций входит в состав апатита, там это бесполезная примесь. Зато чистый кристаллический дифторид кальция - вещество очень полезное. Это один из главных металлургических флюсов - веществ, помогающих отделять металлы от пустой породы. В этом качестве фтористый кальций используют очень давно, и не случайно одно из названий этого минерала - плавиковый шпат. Плавиковый - от "плавить".

Иногда в природе встречаются крупные, весом до 20 кг, абсолютно прозрачные кристаллы этой соли. У них другое минералогическое название - флюорит. Такие кристаллы представляют чрезвычайную ценность для оптики, потому что они пропускают ультрафиолетовые и инфракрасные лучи намного лучше, чем стекло, кварц или вода. Спрос на кристаллы флюорита намного превышает запасы разведанных месторождений, и не случайно флюорит стали получать в промышленных масштабах искусственным путем.

## Искусственным путем...

Природные соединения кальция не всегда и не во всем удовлетворяют человека. Поэтому многие из них превращают в другие вещества. Некоторые соединения кальция, получаемые искусственным путем, стали даже более известными и привычными, чем известняки или гипс. Так, гашеную Са (OH) 2 и негашеную СаО известь применяли еще строители древности.

Цемент - это тоже соединение кальция, полученное искусственным путем. Сначала обжигают смесь глины или песка с известняком и получают клинкер, который затем размалывают в тонкий серый порошок. О цементе (вернее, о цементах) можно рассказывать очень много, это тема самостоятельной статьи.

То же самое относится и к стеклу, в состав которого тоже обычно входит элемент № 20.

А карбид кальция - вещество, открытое случайно при испытании новой конструкции печи! Еще недавно карбид кальция CaCl2 использовали главным образом для автогенной сварки и резки металлов. При взаимодействии карбида с водой образуется ацетилен, а горение ацетилена в струе кислорода позволяет получать температуру почти 3000°C. В последнее время ацетилен, а вместе с ним и карбид все меньше расходуются для сварки и все больше - в химической промышленности.

Искусственным путем получают и гидрид кальция - сильнейший восстановитель, и активные окислители - хлорную известь Са (СlO) Сl и гипохлорит кальция Са (СlO) 2.

Число примеров, подтверждающих первостепенную важность элемента №20 и его соединений - природных и искусственных, - можно еще увеличить. Но вряд ли в этом есть необходимость.

## Изотопы кальция

Природный кальций состоит из шести изотопов с массовыми числами 40, 42, 43, 44, 46 и 48. Основной изотоп - 40Са; его содержание в металле около 97%. Полученные искусственным путем изотопы с массовыми числами 39, 41, 45, 47 и 49 - радиоактивны. Один из них - 45Са может быть получен облучением металлического кальция или его соединений нейтронами в урановом реакторе. Наша промышленность выпускает следующие препараты с изотопом 45Са: кальций металлический, СаCO3, СаО, CaCl, Ca (NO3) 2, CaSO4, CaC2O4.

Радиоактивный кальций широко используют в биологии и медицине в качестве изотопного индикатора при изучении процессов минерального обмена в живом организме. С его помощью установлено, что в организме происходит непрерывный обмен ионами кальция между плазмой, мягкими тканями и даже костной тканью. Большую роль сыграл 45Са также при изучении обменных процессов, происходящих в почвах, и при исследовании процессов усвоения кальция растениями. С помощью этого же изотопа удалось обнаружить источники загрязнения стали и сверхчистого железа соединениями кальция в процессе выплавки.

## Зубы и металлы чистит разный мел

Природный мел в виде порошка входит в составы для полировки металлов. Но чистить зубы порошком из природного мела нельзя, так как он содержит остатки раковин и панцирей мельчайших животных, которые обладают повышенной твердостью и разрушают зубную эмаль. Поэтому зубной порошок готовят только из химически осажденного мела.

## Жесткая вода

Комплекс свойств, определяемых одним словом "жесткость", воде придают растворенные в ней соли кальция и магния. Жесткая вода непригодна во многих случаях жизни. Она образует слой накипи в паровых котлах и котельных установках, затрудняет окраску и стирку тканей, но годится для варки мыла и приготовления эмульсий в парфюмерном производстве. Поэтому раньше, когда способы умягчения воды были несовершенны, текстильные и парфюмерные предприятия обычно размещались поблизости от источников "мягкой" воды.

Различают жесткость временную и постоянную. Временную (или карбонатную) жесткость придают воде растворимые гидрокарбонаты Са (НCO3) 2 и Mg (HCO3) 2. Устранить ее можно простым кипячением, при котором гидрокарбонаты превращаются в нерастворимые в воде карбонаты кальция и магния.

Постоянная жесткость создается сульфатами и хлоридами тех же металлов. И ее можно устранить, но сделать это намного сложнее.

Сумма обоих жесткостей составляет общую жесткость воды. Оценивают ее в разных странах по-разному. В СССР принято выражать жесткость воды числом миллиграмм-эквивалентов кальция и магния в одном литре воды. Если в литре воды меньше 4 мг-экв, то вода считается мягкой; по мере увеличения их концентрации - все более жесткой и, если содержание превышает 12 единиц, - очень жесткой.

Жесткость воды обычно определяют с помощью раствора мыла. Такой раствор (определенной концентрации) прибавляют по каплям к отмеренному количеству воды. Пока в воде есть ионы Са2+ или Mg2+, они будут мешать образованию пены. По затратам мыльного раствора до появления пены вычисляют содержание ионов Са2+ и Mg2+.

Интересно, что аналогичным путем определяли жесткость воды еще в Древнем Риме. Только реактивом служило красное вино - его красящие вещества тоже образуют осадок с ионами кальция и магния.

## "Кипелка" и "пушонка"

Еще в I в. н.э. Диоскорид - врач при римской армии - в сочинении "О лекарственных средствах" ввел для окиси кальция название "негашеная известь", которое сохранилось и в наше время. Строители ее называют "кипелкой" - за то, что при гашении выделяется много тепла, и вода закипает. Образующийся при этом пар разрыхляет известь, она распадается с образованием пушистого порошка. Отсюда строительное название гашеной извести - "пушонка". В зависимости от количества воды, добавляемой к извести, гашение идет до получения пушонки, известкового теста, известкового молока или известковой воды. Все они нужны для приготовления вяжущих растворов.

## Бетону - две тысячи лет

Бетон - важнейший строительный материал наших дней. Но это вещество (точнее, одну из его разновидностей - смесь дробленого камня, песка и извести) применяют с давних пор. Плиний Старший (I в. н. э) так описывает постройку цистерн из бетона: "Для постройки цистерн берут пять частей чистого гравийного песка, две части самой лучшей гашеной извести и обломки силекса (твердая лава. - Ред) весом не больше фунта каждый, после смешивания уплотняют как следует нижнюю и боковые поверхности ударами железной трамбовки".

## Почему кальций - кальций

В латинском языке слово "calx" обозначает известь и сравнительно мягкие, легко обрабатываемые камни, в первую очередь мел и мрамор. От этого слова и произошло название элемента №20.

Что такое "арболит"?

Так назван материал, в состав которого входят отходы древесины, цемент, хлористый кальций и вода. После смешения компонентов и уплотнения вибрационным способом получается строительный материал с исключительно ценными свойствами: он не горит, не гниет, легко пилится пилой, обрабатывается на станке. Стоимость такого материала невелика. Плиты из арболита используют в строительстве малоэтажных зданий.

Как хранят кальций

Металлический кальций длительно хранить можно в кусках весом от 0,5 до 60 кг. Такие куски хранят в бумажных мешках, вложенных в железные оцинкованные барабаны с пропаянными и покрашенными швами. Плотно закрытые барабаны укладывают в деревянные ящики. Куски весом меньше 0,5 кг подолгу хранить нельзя - они быстро превращаются в окись, гидроокись и карбонат кальция.

## Как получают кальций

Кальций впервые получен Дэви в 1808 г. с помощью электролиза. Но, как и другие щелочные и щелочноземельные металлы, элемент №20 нельзя получить электролизом из водных растворов. Кальций получают при электролизе его расплавленных солей.

Это сложный и энергоемкий процесс. В электролизере расплавляют хлорид кальция с добавками других солей (они нужны для того, чтобы снизить температуру плавления СаСl2).

Стальной катод только касается поверхности электролита; выделяющийся кальций прилипает и застывает на нем. По мере выделения кальция катод постепенно поднимают и в конечном счете получают кальциевую "штангу" длиной 50...60 см. Тогда ее вынимают, отбивают от стального катода и начинают процесс сначала. "Методом касания" получают кальций сильно загрязненный хлористым кальцием, железом, алюминием, натрием. Очищают его переплавкой в атмосфере аргона.

Если стальной катод заменить катодом из металла, способного сплавляться с кальцием, то при электролизе будет получаться соответствующий сплав. В зависимости от назначения его можно использовать как сплав, либо отгонкой в вакууме получить чистый кальций. Так получают сплавы кальция с цинком, свинцом и медью.

Не только электролизом.

Другой метод получения кальция - металлотермический - был теоретически обоснован еще в 1865 г. известным русским химиком Н.Н. Бекетовым. Кальций восстанавливают алюминием при давлении всего в 0,01 мм ртутного столба. Температура процесса 1100...1200°C. Кальций получается при этом в виде пара, который затем конденсируют.

В последние годы разработан еще один способ получения элемента №20. Он основан на термической диссоциации карбида кальция: раскаленный в вакууме до 1750°C карбид разлагается с образованием паров кальция и твердого графита.

## Применение кальция

До последнего времени металлический кальций почти не находил применения. США, например, до второй мировой войны потребляли в год всего 10...25 т кальция, Германия - 5...10 т. Но для развития новых областей техники нужны многие редкие и тугоплавкие металлы. Выяснилось, что кальции - очень удобный и активный восстановитель многих из них, и элемент №20 стали применять при получении тория, ванадия, циркония, бериллия, ниобия, урана, тантала и других тугоплавких металлов.

Способность кальция связывать кислород и азот позволила применить его для очистки инертных газов и как геттер (Геттер - вещество, служащее для поглощения газов и создания глубокого вакуума в электронных приборах) в вакуумной радиоаппаратуре.

Кальций используют и в металлургии меди, никеля, специальных сталей и бронз; им связывают вредные примеси серы, фосфора, избыточного углерода. В тех же целях применяют сплавы кальция с кремнием, литием, натрием, бором, алюминием.