Н. Л. ГЛИНКА

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Издание
двадцать седьмое
стереотипное

Под редакцией
канд. хим. наук В. А. Рабиновича

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов
нехимических специальностей
высших учебных заведений



Ленинград · „Химия"
Ленинградское отделение
1988

ББК 540
Г542
УДК 546(075.8)

Рецензент:
Кафедра химии Московского станкоинструментального института (зав. кафедрой проф. Г. П. Лучинский).

Глинка Н. Л.

Г542 Общая химия: Учебное пособие для вузов.— 27-е изд., стереотипное/Под ред. В. А. Рабиновича.— Л.: Химия, 1988.— 704 с. ил.

ISBN 5—7245—0003—5

В настоящем издании (27-е изд. вышло в 1987 г.) уточнены значения некоторых физико-химических величин.

Учебное пособие предназначено для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений. Оно может служить пособием для лиц, самостоятельно изучающих основы химии, и для учащихся химических техникумов и старших классов средней школы.

Г $\frac{1802000000\text{-}122}{050(01)\text{-}88}$ 122-88 ББК 540

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Николай Леонидович Глинка
ОБЩАЯ ХИМИЯ

Редактор Л. Ф. Травина
Техн. редактор Д. Д. Некрасова
Корректор Л. С. Лазоренко

ИБ № 2473

Сдано в набор 20.09.86. Подписано в печать 14.12.87. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 44,0. Усл. кр.-отт. 44,25. Уч.-изд. л. 50,45 + 0,13 форзац. Тираж 128 000 экз. (2-й завод 60 001—128 000 экз.). Зак. 850. Цена 1 р. 80 к. Изд. № 3408.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение, 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

© Издательство «Химия», 1974
© Издательство «Химия», 1977,
с изменениями

ISBN 5—7245—0003—5

зие к двадцать четвертому изданию 9
ловие к двадцать третьему изданию 9
редисловия к шестнадцатому изданию 9

ведение 11

Материя и ее движение 11
Вещества и их изменения. Предмет химии 11
3. Значение химии. Химия в народном хозяйстве СССР 13

Глава I. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ 14

4. Закон сохранения массы 15
5. Основное содержание атомно-молекулярного учения 17
6. Простое вещество и химический элемент 18
7. Закон постоянства состава. Закон кратных отношений 20
8. Закон объемных отношений. Закон Авогадро 23
9. Атомные и молекулярные массы. Моль 24
10. Определение молекулярных масс веществ, находящихся в газообразном состоянии 26
11. Парциальное давление газа 28
12. Эквивалент. Закон эквивалентов 29
13. Определение атомных масс. Валентность 31
14. Химическая символика 35
15. Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ 37
16. Химические расчеты 43

Глава II. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА 46

17. Периодический закон Д. И. Менделеева 46
18. Периодическая система элементов 48
. Значение периодической системы 52

ва III. СТРОЕНИЕ АТОМА. РАЗВИТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА 55

. Радиоактивность 55
21. Ядерная модель атома 57
22. Атомные спектры 60
23. Квантовая теория света 61
24. Строение электронной оболочки атома по Бору 64
25. Исходные представления квантовой механики 67
26. Волновая функция 69
27. Энергетическое состояние электрона в атоме 70
28. Главное квантовое число 73
29. Орбитальное квантовое число. Формы электронных облаков 74
30. Магнитное и спиновое квантовые числа 79
31. Многоэлектронные атомы 81
32. Принцип Паули. Электронная структура атомов и периодическая система элементов 83
33. Размеры атомов и ионов 94
34. Энергия ионизации и сродство к электрону 95
35. Строение атомных ядер. Изотопы 98
36. Радиоактивные элементы и их распад 101
37. Искусственная радиоактивность. Ядерные реакции 105

Глава IV. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ 109

38. Теория химического строения 110
39. Ковалентная связь. Метод валентных связей 113
40. Неполярная и полярная ковалентная связь 118

41. Способы образования ковалентной связи 122
42. Направленность ковалентной связи 127
43. Гибридизация атомных электронных орбиталей 129
44. Многоцентровые связи 133
45. Метод молекулярных орбиталей 135
46. Ионная связь 143
47. Водородная связь 147

Глава V. СТРОЕНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ЖИДКОСТИ 149

48. Межмолекулярное взаимодействие 149
49. Кристаллическое состояние вещества 151
50. Внутреннее строение кристаллов 152
51. Реальные кристаллы 155
52. Аморфное состояние вещества 156
53. Жидкости 157

Глава VI. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ 158

54. Превращения энергии при химических реакциях 158
55. Термохимия 159
56. Термохимические расчеты 161
57. Скорость химической реакции 163
58. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ 165
59. Зависимость скорости реакции от температуры и от природы реагирующих веществ 166
60. Катализ 170
61. Скорость реакции в гетерогенных системах 172
62. Цепные реакции 173
63. Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие 179
64. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье 179
65. Факторы, определяющие направление протекания химических реакций 182
66. Термодинамические величины. Внутренняя энергия и энтальпия . . . 187
67. Термодинамические величины. Энтропия и энергия Гиббса 189
68. Стандартные термодинамические величины. Химико-термодинамические расчеты 192

Глава VII. ВОДА. РАСТВОРЫ 197

Вода 197

69. Вода в природе 197
70. Физические свойства воды 197
71. Диаграмма состояния воды 200
72. Химические свойства воды 203

Растворы 205

73. Характеристика растворов. Процесс растворения 205
74. Способы выражения состава растворов 206
75. Гидраты и кристаллогидраты 208
76. Растворимость 210
77. Пересыщенные растворы 215
78. Осмос 215
79. Давление пара растворов 219
80. Замерзание и кипение растворов 220

Глава VIII. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ 223

81. Особенности растворов солей, кислот и оснований 223
82. Теория электролитической диссоциации 225
83. Процесс диссоциации . . . . . 2[illegible]
84. Степень диссоциации. Сила электролитов . . . . . 2[illegible]
85. Константа диссоциации . . . . . 2[illegible]

86. Сильные электролиты 232
87. Свойства кислот, оснований и солей с точки зрения теории электролитической диссоциации 234
88. Ионно-молекулярные уравнения 237
89. Произведение растворимости 241
90. Диссоциация воды. Водородный показатель 243
91. Смещение ионных равновесий 245
92. Гидролиз солей 249

Глава IX. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ 255

93. Окисленность элементов 255
94. Окислительно-восстановительные реакции 256
95. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций . . . 257
96. Важнейшие окислители и восстановители 261
97. Окислительно-восстановительная двойственность. Внутримолекулярное окисление-восстановление 262
98. Химические источники электрической энергии 263
99. Электродные потенциалы 270
100. Ряд напряжений металлов 281
101. Электролиз 285
102. Законы электролиза 289
103. Электролиз в промышленности 290
104. Электрохимическая поляризация. Перенапряжение 293

Глава X. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДЫ 295

105. Дисперсное состояние вещества. Дисперсные системы 295
106. Состояние вещества на границе раздела фаз 300
107. Коллоиды и коллоидные растворы 302
108. Дисперсионный анализ. Оптические и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем 306
109. Сорбция и сорбционные процессы. Молекулярная адсорбция 309
110. Ионообменная адсорбция 313
111. Хроматография 315
112. Электрокинетические явления 318
113. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем 320
114. Структурообразование в дисперсных системах. Физико-химическая механика твердых тел и дисперсных структур 325

Глава XI. ВОДОРОД 330

115. Водород в природе. Получение водорода 330
116. Свойства и применение водорода 331
117. Пероксид водорода H_2O_2 335

Глава XII. ГАЛОГЕНЫ 338

118. Галогены в природе. Физические свойства галогенов 340
119. Химические свойства галогенов 342
120. Получение и применение галогенов 345
121. Соединения галогенов с водородом 347
122. Кислородсодержащие соединения галогенов 353

Глава XIII. ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ШЕСТОЙ ГРУППЫ 359

Кислород 361

123. Кислород в природе. Воздух 361
124. Получение и свойства кислорода 363
125. Озон 364

Сера, селен, теллур 367
126. Сера в природе. Получение серы 367
127. Свойства и применение серы 367
128. Сероводород. Сульфиды 369
129. Диоксид серы. Сернистая кислота 371
130. Триоксид серы. Серная кислота 373
131. Получение и применение серной кислоты 377
132. Пероксодвусерная кислота 380
133. Тиосерная кислота 380
134. Соединения серы с галогенами 381
135. Селен. Теллур 382

Глава XIV. **ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ПЯТОЙ ГРУППЫ** 383

Азот 384
136. Азот в природе. Получение и свойства азота 384
137. Аммиак. Соли аммония 385
138. Фиксация атмосферного азота. Получение аммиака 390
139. Гидразин. Гидроксиламин. Азидоводород 393
140. Оксиды азота 394
141. Азотистая кислота 398
142. Азотная кислота 399
143. Промышленное получение азотной кислоты 402
144. Круговорот азота в природе 402

Фосфор 403
145. Фосфор в природе. Получение и свойства фосфора 403
146. Соединения фосфора с водородом и галогенами 406
147. Оксиды и кислоты фосфора 407
148. Минеральные удобрения 409

Мышьяк, сурьма, висмут 410
149. Мышьяк 410
150. Сурьма 414
151. Висмут 415

Глава XV. **ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ** 417

Углерод 418
152. Углерод в природе 418
153. Аллотропия углерода 418
154. Химические свойства углерода. Карбиды 422
155. Диоксид углерода. Угольная кислота 423
156. Оксид углерода(II) 428
157. Соединения углерода с серой и азотом 431
158. Топливо и его виды 432
159. Газообразное топливо 434

Органические соединения 435
160. Общая характеристика органических соединений 435
161. Отличительные особенности органических соединений 437
162. Теория химического строения органических соединений 438
163. Классификация органических соединений 449
164. Предельные (насыщенные) углеводороды 452
165. Непредельные (ненасыщенные) углеводороды 455
166. Предельные циклические углеводороды 458
167. Ароматические углеводороды 459
168. Галогенпроизводные углеводородов 463
169. Спирты и фенолы 464
170. Простые эфиры 468
171. Альдегиды и кетоны 468
172. Карбоновые кислоты 471

173. Сложные эфиры карбоновых кислот. Жиры 473
174. Углеводы 475
175. Амины 480
176. Аминокислоты и белки 482
177. Природные и синтетические высокомолекулярные соединения (полимеры) 483

Кремний 491

178. Кремний в природе. Получение и свойства кремния 491
179. Соединения кремния с водородом и галогенами 494
180. Диоксид кремния 495
181. Кремниевые кислоты и их соли 496
182. Стекло 498
183. Керамика 500
184. Цемент 501
185. Кремнийорганические соединения 503

Германий, олово, свинец 504

186. Германий 504
187. Олово 505
188. Свинец 509
189. Свинцовый аккумулятор 512

Глава XVI. **ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ. СПЛАВЫ** 513

190. Физические и химические свойства металлов. Электронное строение металлов, изоляторов и полупроводников 513
191. Кристаллическое строение металлов 519
192. Добывание металлов из руд 521
193. Получение металлов высокой чистоты 524
194. Сплавы 525
195. Диаграммы состояния металлических систем 526
196. Коррозия металлов 536

Глава XVII. **ПЕРВАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ** . . . 543

Щелочные металлы 543

197. Щелочные металлы в природе. Получение и свойства щелочных металлов 544
198. Натрий 547
199. Калий 550

Подгруппа меди 551

200. Медь 552
201. Серебро 558
202. Золото 561

Глава XVIII. **КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ** 563

203. Основные положения координационной теории 564
204. Основные типы и номенклатура комплексных соединений 568
205. Пространственное строение и изомерия комплексных соединений . . . 572
206. Природа химической связи в комплексных соединениях 575
207. Диссоциация комплексных соединений в растворах 581
208. Влияние координации на свойства лигандов и центрального атома. Взаимное влияние лигандов 584

Глава XIX. **ВТОРАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ** 587

Главная подгруппа второй группы 587

209. Бериллий 589
210. Магний 592
211. Кальций 594
212. Жесткость природных вод и ее устранение 596
213. Стронций. Барий 599

Побочная подгруппа второй группы 599
214. Цинк 600
215. Кадмий 604
216. Ртуть 605

Глава XX. **ТРЕТЬЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ** 608
Главная подгруппа третьей группы 608
217. Бор 609
218. Алюминий 613
219. Галлий. Индий. Таллий 618
Побочная подгруппа третьей группы. Лантаноиды. Актиноиды 619
220. Подгруппа скандия 620
221. Лантаноиды 621
222. Актиноиды 623

Глава XXI. **ПОБОЧНЫЕ ПОДГРУППЫ ЧЕТВЕРТОЙ, ПЯТОЙ, ШЕСТОЙ И СЕДЬМОЙ ГРУПП** 625
223. Общая характеристика переходных элементов 625
Подгруппа титана 627
224. Титан 628
225. Цирконий. Гафний 630
Подгруппа ванадия 631
226. Ванадий 631
227. Ниобий. Тантал 632
Подгруппа хрома 633
228. Хром 633
229. Молибден 638
230. Вольфрам 640
Подгруппа марганца 641
231. Марганец 642
232. Рений 645

Глава XXII. **ВОСЬМАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ** . . 646
Благородные газы 646
233. Общая характеристика благородных газов 646
234. Гелий 648
235. Неон. Аргон 649
Побочная подгруппа восьмой группы 649
Семейство железа 650
236. Железо. Нахождение в природе 650
237. Значение железа и его сплавов в технике. Развитие металлургии в СССР 651
238. Физические свойства железа. Диаграмма состояния системы железо — углерод 652
239. Производство чугуна и стали 658
240. Термическая обработка стали 662
241. Сплавы железа 664
242. Химические свойства железа. Соединения железа 667
243. Кобальт 672
244. Никель 673
Платиновые металлы 676
245. Общая характеристика платиновых металлов 676
246. Платина 677
247. Палладий. Иридий 678
Приложение 680
Литература для углубленного изучения общей и неорганической химии . . 683
Именной указатель 685
Предметный указатель 687

Предисловие к двадцать четвертому изданию

В настоящем издании значения относительных атомных масс приведены в соответствии с данными Комиссии по атомным весам и ИЮПАК за 1983 г. Сведения о производстве химических продуктов в СССР даны, как правило, по состоянию на 1 января 1985 г.

С целью приближения обозначений физических величин к рекомендуемым Комиссией по электрохимии и ИЮПАК электродный потенциал, как это уже принято в некоторых отечественных руководствах по электрохимии, обозначен буквой $\mathscr{E}$ вместо ранее применявшейся буквы φ; соответственно для стандартного электродного потенциала принято обозначение $\mathscr{E}^\circ$. При этом обозначения электродвижущей силы и ее стандартного значения остаются прежними (E и E°).

Исправлены также опечатки, замеченные в предыдущем издании книги.

Предисловие к двадцать третьему изданию

В продолжение частичной переработки книги Н. Л. Глинки «Общая химия», связанной с переходом к единицам физических величин СИ, в настоящем издании уточнен ряд понятий и определений; в частности, более строго изложены §§ 9 и 10, а также § 74, посвященный способам выражения состава растворов. Для удобства читателей в приложении приведены краткие сведения о единицах СИ, таблицы для пересчета некоторых внесистемных единиц, а также значения важнейших физических постоянных. Номенклатура неорганических соединений (§ 15) рассмотрена с учетом рекомендаций Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Материал §§ 72 и 78 дополнен кратким описанием некоторых перспективных методов опреснения воды.

Из предисловия к шестнадцатому изданию

Учебник профессора Н. Л. Глинки «Общая химия» выдержал при жизни автора двенадцать изданий и три после его смерти. По этому учебнику знакомились с химией многие поколения студентов, им пользовались школьники при углубленном изучении химии, к нему часто прибегали специалисты нехимических профессий. Все издания этой книги неизменно пользовались большой популярностью. Это не удивительно, ибо учебник обладал важными достоинствами. Автор умел ясно, последовательно и логично излагать учебный материал. Кроме того, книга была своего рода краткой энциклопедией общей химии — в ней нашли отражение многие

вопросы химии, в том числе и такие, которые выходили за рамки программы нехимических вузов.

Однако к настоящему времени назрела потребность в существенной переработке учебника Н. Л. Глинки. Необходимость этого связана, в первую очередь, с тем, что на протяжении последних десятилетий химическая промышленность СССР бурно развивалась, в результате чего резко усилилось проникновение химии в другие отрасли народного хозяйства и возросла ее роль в подготовке специалистов многих профессий. Этот период времени характеризовался также колоссальным ростом объема фактического материала химии, что заставляет по-новому подойти к его отбору для учебника. Наконец, интенсивно продолжался процесс превращения химии из эмпирической науки в область естествознания, покоящуюся на строгих научных основах, — прежде всего, на современных представлениях о строении вещества и на идеях термодинамики. Все эти обстоятельства привели к существенному изменению школьной программы по химии, в которой теперь предусмотрено изучение ряда вопросов, рассматривавшихся ранее лишь в высшей школе.

В настоящем издании расширены разделы, посвященные строению вещества и учению о растворах; кратко рассмотрены основные идеи химической термодинамики и методы простейших химико-термодинамических расчетов; подробнее, чем в предыдущих изданиях, изложены вопросы, связанные с окислительно-восстановительными процессами и со свойствами металлов и сплавов. При этом общий план построения учебника сохранен в основном прежним.

Заново или почти заново написаны главы III, IV (канд. хим. наук В. А. Рабинович), V (канд. хим. наук П. Н. Соколов), VI, IX (В. А. Рабинович и П. Н. Соколов), X (докт. хим. наук А. В. Маркович), XVIII (докт. хим. наук А. И. Стеценко). Главы I, VII, XI, XV, XVII, XXII переработаны и дополнены П. Н. Соколовым, II — В. А. Рабиновичем, VIII, XIII, XIV, XIX, XX, XXI — В. А. Рабиновичем и П. Н. Соколовым, XII — канд. хим. наук К. В. Котеговым, раздел «Органические соединения» (гл. XV) — канд. хим. наук З. Я. Хавиным.

ВВЕДЕНИЕ

1. Материя и ее движение. Химия относится к числу естественных наук, изучающих окружающий нас мир со всем богатством его форм и многообразием происходящих в нем явлений.

Вся природа, весь мир объективно существуют вне и независимо от сознания человека. Мир материален; все существующее представляет собой различные виды движущейся материи, которая всегда находится в состоянии непрерывного движения, изменения, развития. Движение, как постоянное изменение, присуще материи в целом и каждой мельчайшей ее частице.

Формы движения материи разнообразны. Нагревание и охлаждение тел, излучение света, электрический ток, химические превращения, жизненные процессы — все это различные формы движения материи. Одни формы движения материи могут переходить в другие. Так, механическое движение переходит в тепловое, тепловое в химическое, химическое в электрическое и т. д. Эти переходы свидетельствуют о единстве и непрерывной связи качественно различных форм движения.

При всех разнообразных переходах одних форм движения в другие точно соблюдается основной закон природы — закон вечности материи и ее движения. Этот закон распространяется на все виды материи и все формы ее движения; ни один вид материи и ни одна форма движения не могут быть получены из ничего и превращены в ничто. Это положение подтверждено всем многовековым опытом науки.

Отдельные формы движения материи изучаются различными науками: физикой, химией, биологией и другими. Общие же законы развития природы рассматриваются материалистической диалектикой.

2. Вещества и их изменения. Предмет химии. Каждый отдельный вид материи, обладающий при данных условиях определенными физическими свойствами, например вода, железо, сера, известь, кислород, в химии называют веществом. Так, сера — это хрупкие кристаллы светло-желтого цвета, нерастворимые в воде; плотность серы 2,07 г/см^3, плавится она при 112,8 °С. Все это — характерные физические свойства серы.

Для установления свойств вещества необходимо иметь его возможно более чистым. Иногда даже очень малое содержание примеси может привести к сильному изменению некоторых свойств вещества. Например, содержание в цинке лишь сотых долей процента железа или меди ускоряет его взаимодействие с соляной кислотой в сотни раз (см. стр. 539).

Вещества в чистом виде в природе не встречаются. Природные вещества представляют собой смеси, состоящие иногда из очень

большого числа различных веществ. Так, природная вода всегда содержит растворенные соли и газы. Когда одно из веществ содержится в смеси в преобладающем количестве, то обычно вся смесь носит его название.

Вещества, выпускаемые химической промышленностью, — химические продукты — также содержат какое-то количество примесей. Для указания степени их чистоты существуют специальные обозначения (квалификации): технический (техн.), чистый (ч.), чистый для анализа (ч. д. а), химически чистый (х. ч.) и особо чистый (о. ч.). Продукт квалификации «технический» обычно содержит значительное количество примесей, ч.— меньше, ч. д. а.— еще меньше, х. ч.— меньше всего. С маркой о. ч. выпускаются лишь некоторые продукты. Допустимое содержание примесей в химическом продукте той или иной квалификации устанавливается специальными государственными стандартами (ГОСТами).

Чистое вещество всегда однородно, смеси же могут быть однородными или неоднородными. Однородными называют смеси, в которых ни непосредственно, ни при помощи микроскопа нельзя обнаружить частиц этих веществ вследствие ничтожно малой их величины. Такими смесями являются смеси газов, многие жидкости, некоторые сплавы.

Примерами неоднородных смесей могут служить различные горные породы, почва, мутная вода, пыльный воздух. Не всегда неоднородность смеси сразу заметна, в некоторых случаях ее можно обнаружить только при помощи микроскопа. Например, кровь с первого взгляда кажется однородной красной жидкостью, но при рассматривании ее в микроскоп видно, что она состоит из бесцветной жидкости, в которой плавают красные и белые тельца.

Повседневно можно наблюдать, что вещества подвергаются различным изменениям: свинцовая пуля, вылетевшая из ствола винтовки, ударяясь о камень, нагревается так сильно, что свинец плавится, превращаясь в жидкость; стальной предмет во влажном воздухе покрывается ржавчиной; дрова в печи сгорают, оставляя лишь небольшую кучку золы, опавшие листья деревьев постепенно истлевают, превращаясь в перегной, и т. д.

При плавлении свинцовой пули ее механическое движение переходит в тепловое движение, но этот переход не сопровождается химическим изменением свинца — твердый и жидкий свинец представляют собой одно и то же вещество.

Иначе обстоит дело, когда свинец в результате продолжительного нагревания на воздухе превращается в оксид свинца (глёт). В этом случае вместо свинца получается новое вещество с другими свойствами. Точно так же при ржавлении стали, горении дров, гниении листьев образуются новые вещества.

Явления, при которых из одних веществ образуются другие, новые вещества, называются химическими. Изучением таких

явлений занимается химия. *Химия — это наука о превращениях веществ. Она изучает состав и строение веществ, зависимость свойств веществ от их состава и строения, условия и пути превращения одних веществ в другие.*

Химические изменения всегда сопровождаются изменениями физическими. Поэтому химия тесно связана с физикой. Химия также связана и с биологией, поскольку биологические процессы сопровождаются непрерывными химическими превращениями. Однако химические явления не сводятся к физическим процессам, а биологические — к химическим и физическим: каждая форма движения материи имеет свои особенности.

3. Значение химии. Химия в народном хозяйстве СССР. В современной жизни, особенно в производственной деятельности человека, химия играет исключительно важную роль. Нет почти ни одной отрасли производства, не связанной с применением химии. Природа дает нам лишь исходное сырье — дерево, руду, нефть и др. Подвергая природные материалы химической переработке, получают разнообразные вещества, необходимые для сельского хозяйства, для изготовления промышленных изделий и для домашнего обихода — удобрения, металлы, пластические массы, краски, лекарственные вещества, мыло, соду и т. д. Для химической переработки природного сырья необходимо знать общие законы превращения веществ, а эти знания дает химия.

В царской России не существовало крупной химической промышленности. Это сильно сказывалось на состоянии русской химической науки, не имевшей материальной базы для своего развития. Научные исследования лишь в редких случаях встречали поддержку со стороны государства. Однако, несмотря на крайне неблагоприятные условия работы, русские ученые-химики внесли крупнейший вклад в мировую химическую науку.

Великая Октябрьская революция создала все условия для свободного развития науки. Уже в первые годы существования молодой Советской республики, в тяжелые годы разрухи и гражданской войны, химической науке была оказана правительством громадная помощь: были организованы первые научно-исследовательские институты и лаборатории, число которых в дальнейшем стало быстро возрастать. Во много раз увеличилось и количество химических учебных заведений. Развернулась в крупных масштабах научно-исследовательская работа, охватывающая все отрасли химии.

За годы предвоенных пятилеток в СССР практически заново было создана мощная химическая промышленность. Были построены горнохимические комбинаты, заводы минеральных удобрений, синтетического аммиака, синтетического каучука, пластических масс и др. К 1941 г. химическая промышленность по выпуску продукции превысила дореволюционный уровень более чем в 20 раз.

В послевоенные годы значительно расширились такие отрасли химической промышленности, как азотная, калийная, пластических масс, синтетического каучука, органического синтеза, хлора и его производных. Было создано производство синтетических волокон, синтетического этилового спирта, органических препаратов для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур и др.

Развитие химической промышленности — одно из важнейших условий технического прогресса. Применение химических материалов дает возможность увеличивать количество выпускаемой продукции и повышать ее качество. Поэтому народнохозяйственные планы Советского Союза и предусматривают преимущественные темпы развития химической промышленности.

Так, принятые XXVII съездом КПСС «Основные направления экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года» предусматривают увеличение общего производства промышленной продукции за пятилетие на 21—24 %, тогда как производство продуктов химической и нефтехимической промышленности возрастет за этот же срок на 30—32 %. При этом будет значительно расширен ассортимент химических продуктов и повышено их качество. Эти задачи будут решаться на основе технического перевооружения химической промышленности, разработки новых технологических процессов, внедрения в производство достижений современной химической науки.

Развитие химической индустрии будет обеспечивать все возрастающие темпы химизации народного хозяйства — прогрессирующего применения химических материалов и продуктов в промышленности и сельском хозяйстве, а также широкого использования химических методов производства во всех отраслях народного хозяйства.

Глава I АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Представление о том, что вещество состоит из отдельных, очень малых частиц, — атомная гипотеза — возникло еще в древней Греции. Однако создание научно обоснованного атомно-молекулярного учения стало возможным значительно позже — в XVIII — XIX веках, когда физика стала базироваться на точном эксперименте. В химию количественные методы исследования были введены М. В. Ломоносовым во второй половине XVIII века.

Михаил Васильевич Ломоносов родился 8 ноября 1711 г. в деревне Мишанинской близ с. Холмогоры Архангельской губ. в семье рыбака-помора. Обучившись чтению и письму у односельчанина, Ломоносов скоро перечитал все книги, какие только мог достать в деревне. Огромная любознательность и страстная тяга к знанию побудили его в возрасте 19 лет покинуть родную деревню. Зимою 1730 г. Ломоносов пешком и почти без денег отпра-

вился в Москву, где добился зачисления в Славяногреколатинскую академию — единственное в то время в Москве высшее учебное заведение.

Блестящие способности и упорный труд позволили Ломоносову за четыре года пройти программу семи классов академии. В числе двенадцати лучших учеников он был переведен в Петербург для обучения при Академии наук.

Меньше чем через год после переезда в Петербург Ломоносов был направлен за границу для изучения металлургии и горного дела. В 1741 г. после возвращения на родину Ломоносов был назначен адъюнктом Академии по физическому классу, а вскоре стал профессором химии и членом Российской Академии наук.



Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765)

Ломоносов принадлежал к числу тех редких, исключительно одаренных натур, научные идеи которых на многие десятилетия опережают свою эпоху. Его кипучая научная и практическая деятельность отличалась поразительной широтой и разносторонностью. По словам академика Вавилова: «Достигнутое им одним в областях физики, химии, астрономии, приборостроения, геологии, географии, языкознания, истории достойно было бы деятельности целой Академии».

Ломоносов впервые определил химию как науку «об изменениях, происходящих в смешанном теле». Эту науку Ломоносов представлял себе как химические факты, объединенные математическим способом изложения и приведенные в систему на основе представлений о строении вещества. Точные опыты с чистыми веществами, с применением «меры и весов», должны сопровождаться теоретическим анализом результатов. Опередив на десятилетия своих современников, Ломоносов разработал корпускулярную теорию строения вещества, предвосхитившую современное атомно-молекулярное учение.

Ломоносов считал своей «главной профессией» химию, но он был в то же время и первым замечательным русским физиком. Ясно представляя необходимость тесной связи между химией и физикой, он считал, что химию следует изучать при помощи физики и что химические анализы могут получить правильное истолкование только на основе физических законов. Применяя физику для объяснения химических явлений, Ломоносов заложил основы новой науки — физической химии.

Ломоносов был не только гениальным естествоиспытателем, но и философом-материалистом. Рассматривая явления природы, он решал основной вопрос философии — об отношении мышления к бытию — материалистически.

По настоянию Ломоносова и по его проекту в 1755 г. был открыт первый в России Московский университет, ставший впоследствии одним из центров русского просвещения и науки.

4. Закон сохранения массы. Ломоносов создал при Академии наук химическую лабораторию. В ней он изучал протекание химических реакций, взвешивая исходные вещества и продукты реакции. При этом он установил закон сохранения массы (веса):

> **Масса (вес) веществ, вступающих в реакцию, равна массе (весу) веществ, образующихся в результате реакции.**



Антуан Лоран Лавуазье (1743—1794)

Ломоносов впервые сформулировал этот закон в 1748 г., а экспериментально подтвердил его на примере обжигания металлов в запаянных сосудах в 1756 г.

Несколько позже (1789 г.) закон сохранения массы был независимо от Ломоносова установлен французским химиком Лавуазье, который показал, что при химических реакциях сохраняется не только общая масса веществ, но и масса каждого из элементов, входящих в состав взаимодействующих веществ.

Антуан Лоран Лавуазье, выдающийся французский ученый, родился 26 августа 1743 г. в Париже. Он, как и Ломоносов, последовательно применял для решения основных проблем химии теоретические представления и методы своего времени, что позволило достигнуть очень важных научных результатов.

Большой заслугой Лавуазье является приведение в систему огромного фактического материала, накопленного химией. Он разработал (вместе с тремя другими французскими химиками) рациональную химическую номенклатуру, произвел точную классификацию всех известных в то время веществ (элементов и химических соединений).

В 1905 г. А. Эйнштейн (см. стр. 63) показал, что между массой тела (m) и его энергией (E) существует связь, выражаемая соотношением

$$E = mc^2$$

где c — скорость света в вакууме, $2{,}997925 \cdot 10^8$ м $\cdot$ с$^{-1}$ (или приближенно 300 000 км/с). Это уравнение Эйнштейна справедливо как для макроскопических тел, так и для частиц микромира (например, электронов, протонов). При химических реакциях всегда выделяется или поглощается энергия (см. § 54). Поэтому при учете массы веществ необходимо принимать во внимание прирост или убыль ее, отвечающие поглощению или выделению энергии при данной реакции. Однако из-за громадного значения величины c^2 тем энергиям, которые выделяются или поглощаются при химических реакциях, отвечают очень малые массы, лежащие вне пределов возможности измерений *. Поэтому при химических реакциях можно не принимать во внимание ту массу, которая приносится или уносится с энергией.

* Например, при образовании из водорода и хлора одного моля хлороводорода (36,461 г) выделяется энергия, соответствующая массе около 10^{-9} г.

5. Основное содержание атомно-молекулярного учения. Основы атомно-молекулярного учения впервые были изложены Ломоносовым. В 1741 г. в одной из своих первых работ — «Элементы математической химии» — Ломоносов сформулировал важнейшие положения созданной им так называемой корпускулярной теории строения вещества.

Согласно представлениям Ломоносова, все вещества состоят из мельчайших «нечувствительных» частичек, физически неделимых и обладающих способностью взаимного сцепления. Свойства веществ обусловлены свойствами этих частичек. Ломоносов различал два вида таких частиц: более мелкие — «элементы», соответствующие атомам в современном понимании этого термина, и более крупные — «корпускулы», которые мы называем теперь молекулами.

Каждая корпускула имеет тот же состав, что и все вещество. Химически различные вещества имеют и различные по составу корпускулы. «Корпускулы однородны, если состоят из одинакового числа одних и тех же элементов, соединенных одинаковым образом», и «корпускулы разнородны, когда элементы их различны и соединены различным образом или в различном числе».

Из приведенных определений видно, что причиной различия веществ Ломоносов считал не только различие в составе корпускул, но и различное расположение элементов в корпускуле.

Ломоносов подчеркивал, что корпускулы движутся согласно законам механики; без движения корпускулы не могут сталкиваться друг с другом или как-либо иначе действовать друг на друга и изменяться. Так как все изменения веществ обусловливаются движением корпускул, то химические превращения должны изучаться не только методами химии, но и методами физики и математики.

За 200 с лишним лет, протекшие с того времени, когда жил и работал Ломоносов, его идеи о строении вещества прошли всестороннюю проверку, и их справедливость была полностью подтверждена. В настоящее время на атомно-молекулярном учении базируются все наши представления о строении материи, о свойствах веществ и о природе физических и химических явлений.

В основе атомно-молекулярного учения лежит принцип дискретности (прерывности строения) вещества: всякое вещество не является чем-то сплошным, а состоит из отдельных очень малых частиц. Различие между веществами обусловлено различием между их частицами; частицы одного вещества одинаковы, частицы различных веществ различны. При всех условиях частицы вещества находятся в движении; чем выше температура тела, тем интенсивнее это движение.

Для большинства веществ частицы представляют собой молекулы. *Молекула — наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.* Молекулы в свою очередь состоят из атомов. *Атом — наименьшая частица элемента, обладающая его химическими свойствами.* В состав молекулы может входить различное число атомов. Так, молекулы благородных газов одноатомны, молекулы таких веществ, как водород, азот, — двухатомны, воды — трехатомны и т. д. Молекулы наиболее сложных веществ — высших белков и нуклеиновых кислот — построены из

такого количества атомов, которое измеряется сотнями тысяч. При этом атомы могут соединяться друг с другом не только в различных соотношениях, но и различным образом. Поэтому при сравнительно небольшом числе химических элементов число различных веществ очень велико.

Нередко у учащихся возникает вопрос, почему молекула данного вещества не обладает его физическими свойствами. Для того чтобы лучше понять ответ на этот вопрос, рассмотрим несколько физических свойств веществ, например температуры плавления и кипения, теплоемкость, механическую прочность, твердость, плотность, электрическую проводимость.

Такие свойства, как температуры плавления и кипения, механическая прочность и твердость, определяются прочностью связи между молекулами в данном веществе при данном его агрегатном состоянии; поэтому применение подобных понятий к отдельной молекуле не имеет смысла. Плотность — это свойство, которым отдельная молекула обладает и которое можно вычислить. Однако плотность молекулы всегда больше плотности вещества (даже в твердом состоянии), потому что в любом веществе между молекулами всегда имеется некоторое свободное пространство. А такие свойства, как электрическая проводимость, теплоемкость, определяются не свойствами молекул, а структурой вещества в целом. Для того чтобы убедиться в этом, достаточно вспомнить, что эти свойства сильно изменяются при изменении агрегатного состояния вещества, тогда как молекулы при этом не претерпевают глубоких изменений. Таким образом, понятия о некоторых физических свойствах не применимы к отдельной молекуле, а о других — применимы, но сами эти свойства по своей величине различны для молекулы и для вещества в целом.

Не во всех случаях частицы, образующие вещество, представляют собой молекулы. Многие вещества в твердом и жидком состоянии, например большинство солей, имеют не молекулярную, а ионную структуру. Некоторые вещества имеют атомное строение. Строение твердых тел и жидкостей более подробно будет рассмотрено в главе V, а здесь лишь укажем на то, что в веществах, имеющих ионное или атомное строение, носителем химических свойств являются не молекулы, а те комбинации ионов или атомов, которые образуют данное вещество.

6. Простое вещество и химический элемент. Одним из первых химиков, указавших на необходимость различать понятия простого (элементарного) вещества и химического элемента, был Дмитрий Иванович Менделеев.

В самом деле, каждое простое вещество характеризуется определенными физическими и химическими свойствами. Когда какое-нибудь простое вещество вступает в химическую реакцию и образует новое вещество, то оно при этом утрачивает большинство своих свойств. Например, железо, соединяясь с серой, теряет металлический блеск, ковкость, магнитные свойства и др. Следовательно, в сульфиде железа нет железа, каким мы знаем его в виде простого вещества. Но так как из сульфида железа при помощи химических реакций можно снова получить металлическое железо, то химики говорят, что в состав сульфида железа входит элемент железо, понимая под этим тот материал, из которого со-

стоит металлическое железо. Подобно железу, и сера находится в сульфиде железа не в виде хрупкого желтого горючего вещества серы, а в виде элемента серы. Точно так же водород и кислород, входящие в состав воды, содержатся в воде не в виде газообразных водорода и кислорода с их характерными свойствами, а в виде элементов — водорода и кислорода. Если же эти элементы находятся в «свободном состоянии», т. е. не связаны химически ни с каким другим элементом, то они образуют простые вещества.

Химический элемент можно определить как *вид атомов, характеризующийся определенной совокупностью свойств* *. При соединении друг с другом атомов одного и того же элемента образуются простые вещества, сочетание же атомов различных элементов дает или смесь простых веществ, или сложное вещество.

Различие между простым веществом и элементом становится особенно ясным, когда мы встречаемся с несколькими простыми веществами, состоящими из одного и того же элемента.

Возьмем, например, кусок фосфора. Это — белое, полупрозрачное вещество, плавящееся при 44,2 °С, очень ядовитое; на воздухе в темноте фосфор светится и может самовоспламеняться. Фосфор — простое вещество, он не может быть разложен на другие вещества. Однако, если нагреть фосфор без доступа воздуха, то через некоторое время его свойства изменятся: фосфор приобретает красно-фиолетовый цвет, перестает светиться в темноте, делается неядовитым и не самовоспламеняется на воздухе, причем эти новые свойства не исчезают по прекращении нагревания. Таким образом, несомненно происходит превращение одного вещества в другое, но превращение особое: взятое нами вещество не разлагается, и к нему ничего не присоединяется. Это заставляет признать оба вещества, как первоначально взятое, так и полученное после нагревания, лишь различными формами существования одного и того же элемента фосфора в свободном состоянии; первое из них называется белым, а второе — красным фосфором.

Доказательством того, что белый и красный фосфор действительно представляют собой различные формы одного и того же элемента и состоят из одинаковых атомов, служит их отношение к кислороду: при нагревании в кислороде как белый, так и красный фосфор взаимодействуют с ним, образуя одно и то же вещество — фосфорный ангидрид. Следовательно, элемент фосфор в свободном состоянии может существовать в виде различных простых веществ.

Подобно фосфору, и многие другие элементы в свободном состоянии существуют в виде нескольких различных простых веществ.

Существование химического элемента в виде нескольких простых веществ называется аллотропией, различные простые

* Определение понятия «химический элемент», основанное на теории строения атомов, дано в § 35.

вещества, образованные одним и тем же элементом, называются аллотропическими видоизменениями этого элемента. Явление аллотропии обусловлено в одних случаях тем, что молекулы различных аллотропических видоизменений состоят из различного числа атомов, а в других — тем, что их кристаллы имеют различное строение. Так, белый фосфор состоит из молекул P_4, а кристаллы красного имеют совершенно иную, полимерную структуру (см. § 145).

Элементы встречаются на Земле далеко не в одинаковых количествах. Изучением их распространения в земной коре занимается геохимия, созданная в значительной мере трудами советских ученых В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана *.

Самым распространенным элементом земной коры является кислород. Второе место занимает кремний (27 %), затем следуют алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний и водород. Эти девять элементов составляют более 98 % массы земной коры, так что на долю всех остальных приходится менее 2 %. В эти 2 % входят и такие широко применяемые в народном хозяйстве элементы, как медь, цинк, свинец, никель, сера, фосфор и др.

Для характеристики распространенности элементов в земной коре Ферсман ввел понятие об атомных процентах, т. е. о процентном содержании в земной коре атомов элементов. Атомные проценты и проценты по массе для одного и того же элемента различны. Так, водород по числу его атомов в земной коре занимает третье место (17 %), а по массе — девятое (1 %).

7. Закон постоянства состава. Закон кратных отношений. Глубокие идеи Ломоносова о строении вещества не были поняты современниками. Кроме того, опытная проверка этих его взглядов была невозможна в то время. Поэтому разработка атомно-молекулярного учения во второй половине XVIII века не продвинулась вперед. Для окончательного формирования этого учения не хватало знания законов, определяющих отношения между количествами веществ, реагирующих друг с другом и образующихся при химических реакциях. Эти законы были открыты лишь в конце XVIII — начале XIX века.

---

* Владимир Иванович Вернадский (1863—1945), академик, лауреат Государственной премии, крупнейший минералог и геохимик, один из основателей геохимии и ее ветви — биогеохимии, изучающей роль организмов в геохимических процессах. В. И. Вернадский посвятил много лет своей научной деятельности выяснению процессов минералообразования и изучению состава земной коры. Труды Вернадского по радиоактивным минералам и рудам малораспространенных металлов послужили научной основой для развития в СССР промышленности редких металлов.

Александр Евгеньевич Ферсман (1883—1945), академик, лауреат Ленинской и Государственной премий, ученик Вернадского. А. Е. Ферсман — автор ряда капитальных работ по геохимии; он провел огромную работу по разведке и изучению минеральных богатств СССР и открыл ряд месторождений ценных ископаемых.

В результате установления закона сохранения массы с конца XVIII века в химии прочно утвердились количественные методы исследования. Был изучен количественный состав многих веществ. При этом был установлен закон постоянства состава:

> **Соотношения между массами элементов, входящих в состав данного соединения, постоянны и не зависят от способа получения этого соединения.**

Многие элементы, соединяясь друг с другом, могут образовать разные вещества, каждое из которых характеризуется определенным соотношением между массами этих элементов. Так, углерод образует с кислородом два соединения. Одно из них — оксид углерода(II), или окись углерода — содержит 42,88 % (масс.) углерода * и 57,12 % (масс.) кислорода. Второе соединение — диоксид, или двуокись углерода — содержит 27,29 % (масс.) углерода и 72,71 % (масс.) кислорода. Изучая подобные соединения, Дальтон** в 1803 г. установил закон кратных отношений:

> **Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.**

Дальтон придерживался атомной теории строения вещества. Открытие закона кратных отношений явилось подтверждением этой теории. Закон непосредственно свидетельствовал о том, что элементы входят в состав соединений лишь определенными порциями. Подсчитаем, например, массу кислорода, соединяющуюся с одним и тем же количеством углерода при образовании оксида углерода(II) и диоксида углерода. Для этого разделим друг на друга величины, выражающие содержание кислорода и углерода в том и в другом оксидах. Мы получим, что на одну единицу массы углерода в диоксиде углерода приходится ровно в 2 раза больше кислорода, чем в оксиде углерода(II).

Соединение	Содержание, % (масс.)		Число единиц массы кислорода, приходящихся на одну единицу массы углерода
	углерода	кислорода	
Оксид углерода(II)	42,88	57,12	1,33
Диоксид углерода	27,29	72,71	2,66

* Здесь и ниже процентное соотношение масс будет обозначаться % (масс.), процентное соотношение объемов — % (об.).

** Джон Дальтон (1766—1844), английский ученый, работавший в области физики, химии, метеорологии. Изучая свойства газов, открыл закон парциальных давлений газов. Особенно велики заслуги Дальтона в развитии атомной теории.

Способность элементов вступать в соединения лишь определенными порциями свидетельствовала о прерывном строении вещества. Развивая атомную теорию, Дальтон ввел близкое к современному представление об атомах и об относительных атомных массах элементов; за единицу атомной массы он принял массу атома водорода как самого легкого. Он впервые в истории химии составил таблицу атомных масс, которая включала 14 элементов.

Законы постоянства состава и кратных отношений вытекают из атомно-молекулярного учения. Вещества с молекулярной структурой состоят из одинаковых молекул. Поэтому естественно, что состав таких веществ постоянен. При образовании из двух элементов нескольких соединений атомы этих элементов соединяются друг с другом в молекулы различного, но определенного состава. Например, молекула оксида углерода(II) построена из одного атома углерода и одного атома кислорода, а в состав молекулы диоксида углерода входит один атом углерода и два атома кислорода. Ясно, что масса кислорода, приходящаяся на одну и ту же массу углерода, во втором из этих соединений в 2 раза больше, чем в первом.

В отличие от закона сохранения массы, справедливость которого полностью подтверждена открытиями, сделанными после его установления, законы постоянства состава и кратных отношений оказались не столь всеобщими. В связи с открытием изотопов (§ 35) выяснилось, что соотношение между массами элементов, входящих в состав данного вещества, постоянно лишь при условии постоянства изотопного состава этих элементов. При изменении изотопного состава элемента меняется и массовый состав соединения. Например, тяжелая вода (§ 72) содержит около 20 % (масс.) водорода, а обычная вода лишь 11 %.

В начале XX века Н. С. Курнаков (см. стр. 536), изучая сплавы металлов, открыл соединения переменного состава. В этих соединениях на единицу массы данного элемента может приходиться различная масса другого элемента. Так, в соединении, которое висмут образует с таллием, на единицу массы таллия может приходиться от 1,24 до 1,82 единиц массы висмута.

В тридцатых годах XX века выяснилось, что соединения переменного состава встречаются не только среди соединений металлов друг с другом, но и среди других твердых тел, например, оксидов, соединений металлов с серой, азотом, углеродом, водородом.

Для многих соединений переменного состава установлены пределы, в которых может изменяться их состав. Так, в диоксиде титана TiO_2 на единицу массы титана может приходиться от 0,65 до 0,67 единиц массы кислорода, что соответствует формуле $TiO_{1,9-2,0}$. Конечно, такого рода формулы указывают не состав молекулы — соединения переменного состава имеют не молекулярную, а атомную структуру, — а лишь отражают границы состава вещества.

Пределы возможного изменения состава у различных соединений различны. Кроме того, они изменяются с изменением температуры.

Если два элемента образуют друг с другом несколько соединений переменного состава, то в этом случае будет неприменим и закон кратных отношений. Например, титан образует с кислородом несколько оксидов переменного состава, важнейшими из которых являются $TiO_{1,46-1,56}$ и $TiO_{1,9-2,0}$. Ясно, что в этом и в подобных случаях закон кратных отношений не соблюдается.

Не соблюдается закон кратных отношений и в случае веществ, молекулы которых состоят из большого числа атомов. Например, известны углеводороды, имеющие формулы $C_{20}H_{42}$ и $C_{21}H_{44}$. Числа единиц массы водорода, приходящихся в этих и подобных им соединениях на одну единицу массы углерода, относятся друг к другу как целые числа, но назвать эти числа небольшими нельзя.

8. Закон объемных отношений. Закон Авогадро. Первые количественные исследования реакций между газами принадлежат французскому ученому Гей-Люссаку, автору известного закона о тепловом расширении газов. Измеряя объемы газов, вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции, Гей-Люссак пришел к обобщению, известному под названием закона простых объемных отношений или «химического» закона Гей-Люссака:

> **Объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объемам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.**

Например, при взаимодействии 2 объемов водорода и 1 объема кислорода образуются 2 объема водяного пара.

Конечно, при этом предполагается, что все измерения объемов проведены при одном и том же давлении и при одной и той же температуре.

В 1811 г. итальянский физик Авогадро объяснил простые отношения между объемами газов, наблюдающиеся при химических реакциях, установив закон:

> **В равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и при одинаковом давлении, содержится одно и то же число молекул.**

Этот закон (закон Авогадро) вводил в науку представление о молекулах как о мельчайших частицах вещества. При этом представление об атомах как о мельчайших частицах элемента сохранялось. Авогадро особенно подчеркивал, что молекулы простых веществ отнюдь не должны быть тождественны с атомами: напротив, они обычно состоят из нескольких атомов данного элемента.

Закон Авогадро позволил сделать выводы о числе атомов в молекулах газов. В частности, на его основе было предположено, что молекулы таких газов, как водород, хлор, кислород, азот, состоят из двух атомов. Это предположение объяснило установленные Гей-Люссаком отношения между объемами газов.

Закон Авогадро сыграл большую роль в установлении атомных масс элементов и молекулярных масс сложных веществ (см. § 10).

9. Атомные и молекулярные массы. Моль. На законе Авогадро основан важнейший метод определения молекулярных масс веществ, находящихся в газообразном состоянии. Но прежде чем говорить об этом методе, следует сказать, в каких единицах выражают молекулярные и атомные массы.

При вычислениях атомных масс первоначально за единицу массы принимали массу атома водорода как самого легкого элемента и по отношению к нему вычисляли массы атомов других элементов. Но так как атомные массы большинства элементов определяются, исходя из состава их кислородных соединений, то фактически вычисления производились по отношению к атомной массе кислорода, которая считалась равной 16; отношение между атомными массами кислорода и водорода принимали равным 16 : 1. Впоследствии более точные измерения показали, что это отношение равно 15,874 : 1 или 16 : 1,0079. Изменение атомной массы кислорода повлекло бы за собой изменение атомных масс большинства элементов. Поэтому было решено оставить для кислорода атомную массу 16, приняв атомную массу водорода равной 1,0079.

Таким образом, за единицу атомной массы принималась $^1/_{16}$ часть массы атома кислорода, получившая название кислородной единицы. В дальнейшем было установлено, что природный кислород представляет собой смесь изотопов (см. § 35), так что кислородная единица массы характеризует среднее значение массы атомов природных изотопов кислорода. Для атомной физики такая единица оказалась неприемлемой, и в этой отрасли науки за единицу атомной массы была принята $^1/_{16}$ часть массы атома кислорода ^{16}O. В результате оформились две шкалы атомных масс — химическая и физическая. Наличие двух шкал атомных масс создавало большие неудобства.

В 1961 г. принята единая шкала относительных атомных масс, в основу которой положена $^1/_{12}$ часть массы атома изотопа углерода ^{12}C, названная атомной единицей массы (а. е. м.)*. В соответствии с этим в настоящее время *относительной атомной массой* (*сокращенно — атомной массой*) *элемента называют отношение массы его атома к* $^1/_{12}$ *части массы атома* ^{12} С. В современной шкале относительные атомные массы кислорода и водорода равны соответственно 15,9994 и 1,00794.

Аналогично *относительной молекулярной массой* (сокращенно — *молекулярной массой*) *простого или сложного вещества называют отношение массы его молекулы к* $^1/_{12}$ *части массы атома* ^{12} С. Поскольку масса любой молекулы равна сумме масс составляющих ее атомов, то относительная молекулярная масса равна сумме соответствующих относительных атомных масс. Например, молекулярная масса воды, молекула которой содержит два атома

* 1 а. е. м. $= 1{,}66 \cdot 10^{-27}$ кг.

водорода и один атом кислорода, равна: $1{,}0079 \cdot 2 + 15{,}9994 = 18{,}0152$. (До недавнего времени вместо терминов «атомная масса» и «молекулярная масса» употреблялись термины «атомный вес» и «молекулярный вес».)

Наряду с единицами массы и объема в химии пользуются также единицей количества вещества, называемой молем (сокращенно обозначение — «моль»).

Моль — количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C.

Применяя понятие «моль», необходимо в каждом конкретном случае точно указывать, какие именно структурные единицы имеются в виду. Например, следует различать моль атомов H, моль молекул H_2, моль ионов H^+.

В настоящее время число структурных единиц, содержащихся в одном моле вещества (постоянная Авогадро), определено с большой точностью. В практических расчетах его принимают равным $6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$.

Отношение массы m вещества к его количеству n называют молярной массой вещества

$$M = m/n$$

Молярную массу обычно выражают в г/моль. Поскольку в одном моле любого вещества содержится одинаковое число структурных единиц, то молярная масса вещества (M, г/моль) пропорциональна массе соответствующей структурной единицы, т. е. относительной молекулярной (или атомной) массе данного вещества ($M_{отн}$)

$$M = KM_{отн}$$

где K — коэффициент пропорциональности, одинаковый для всех веществ.

Нетрудно видеть, что $K = 1$. В самом деле, для изотопа углерода ^{12}C $M_{отн} = 12$, а молярная масса (по определению понятия «моль») равна 12 г/моль. Следовательно, численные значения M (г/моль) и $M_{отн}$ совпадают, а значит $K = 1$. Отсюда следует, что *молярная масса вещества, выраженная в граммах на моль, имеет то же численное значение, что и его относительная молекулярная (атомная) масса.* Так, молярная масса атомарного водорода равна 1,0079 г/моль, молекулярного водорода — 2,0158 г/моль, молекулярного кислорода — 31,9988 г/моль.

Согласно закону Авогадро одно и то же число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. С другой стороны, 1 моль любого вещества содержит (по определению) одинаковое число частиц. Отсюда следует, что *при определенных температуре и давлении 1 моль любого вещества в газообразном состоянии занимает один и тот же объем.*

Нетрудно рассчитать, какой объем занимает один моль газа при нормальных условиях, т. е. при нормальном атмосферном давлении (101,325 кПа или 760 мм рт. ст.) и температуре 0 °С. Например, экспериментально установлено, что масса 1 л кислорода при нормальных условиях равна 1,43 г. Следовательно, объем, занимаемый при тех же условиях одним молем кислорода (32 г), составит 32 : 1,43 = 22,4 л. То же число получим, рассчитав объем одного моля водорода, диоксида углерода и т. д.

Отношение объема, занимаемого веществом, к его количеству называется молярным объемом вещества. Как следует из изложенного, при нормальных условиях молярный объем любого газа равен 22,4 л/моль *.

10. Определение молекулярных масс веществ, находящихся в газообразном состоянии. Для определения относительной молекулярной массы вещества обычно находят численно равную ей молярную массу вещества (в г/моль). Если вещество находится в газообразном состоянии, то его молярная масса может быть найдена с помощью закона Авогадро.

По закону Авогадро равные объемы газов, взятые при одинаковой температуре и одинаковом давлении, содержат равное число молекул. Отсюда следует, что массы двух газов, взятых в одинаковых объемах, должны относиться друг к другу, как их молекулярные массы или как численно равные их молярные массы:

$$m_1/m_2 = M_1/M_2$$

Здесь m_1 и m_2 — массы, а M_1 и M_2 — молярные массы первого и второго газов.

Отношение массы данного газа к массе другого газа, взятого в том же объеме, при той же температуре и том же давлении, называется относительной плотностью первого газа по второму.

Например, при нормальных условиях масса диоксида углерода в объеме 1 л равна 1,98 г, а масса водорода в том же объеме и при тех же условиях — 0,09 г, откуда плотность диоксида углерода по водороду составит: 1,98 : 0,09 = 22.

Обозначим относительную плотность газа $\frac{m_1}{m_2}$ буквой D. Тогда

$$D = M_1/M_2$$

откуда

$$M_1 = DM_2$$

* Для идеального газа молярный объем при нормальных условиях равен (22,4138 ± 0,0070) л/моль. Молярные объемы реальных газов различны и несколько отличаются от этого значения; однако в большинстве случаев различие сказывается лишь в четвертой и последующих значащих цифрах. Поэтому для реальных газов следует пользоваться значением 22,4 л/моль либо (если нужна более высокая точность) значением молярного объема изучаемого газа.

Молярная масса газа равна его плотности по отношению к другому газу, умноженной на молярную массу второго газа.

Часто плотности различных газов определяют по отношению к водороду, как самому легкому из всех газов. Поскольку молярная масса водорода равна 2,0158 г/моль, то в этом случае уравнение для расчета молярных масс принимает вид

$$M_1 = 2{,}0158D$$

или, если округлить молярную массу водорода до 2:

$$M_1 = 2D$$

Вычисляя, например, по этому уравнению молярную массу диоксида углерода, плотность которого по водороду, как указано выше, равна 22, находим:

$$M_1 = 2 \cdot 22 = 44 \text{ г/моль}$$

Нередко также молярную массу газа вычисляют, исходя из его плотности по воздуху. Хотя воздух представляет собой смесь нескольких газов, все же можно говорить о *средней молярной массе воздуха,* определенной из плотности воздуха по водороду. Найденная таким путем молярная масса воздуха равна 29 г/моль.

Обозначив плотность исследуемого газа по воздуху через $D_{\text{возд}}$, получим следующее уравнение для вычисления молярных масс:

$$M_1 = 29D_{\text{возд}}$$

Молярную массу вещества (а следовательно, и его относительную молекулярную массу) можно определить и другим способом, используя понятие о молярном объеме вещества в газообразном состоянии. Для этого находят объем, занимаемый при нормальных условиях определенной массой данного вещества в газообразном состоянии, а затем вычисляют массу 22,4 л этого вещества при тех же условиях. Полученная величина и выражает молярную массу вещества (в г/моль).

Пример. 0,7924 г хлора при 0 °С и давлении 101,325 кПа занимают объем, равный 250 мл. Вычислить относительную молекулярную массу хлора.

Находим массу хлора, содержащегося в объеме 22,4 л (22 400 мл):

$$m = 22\,400 \cdot 0{,}7924/250 \approx 71 \text{ г}$$

Следовательно, молярная масса хлора равна 71 г/моль, а относительная молекулярная масса хлора равна 71.

Измерения объемов газов обычно проводят при условиях, отличных от нормальных. Для приведения объема газа к нормальным условиям можно пользоваться уравнением, объединяющим газовые законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака

$$PV/T = P_0V_0/T_0$$

Здесь V — объем газа при давлении P и температуре T;

V_0 — объем газа при нормальном давлении P_0 (101,325 кПа или 760 мм рт. ст.) и температуре T_0 (273 К) *.

Молярные массы газов можно вычислить также, пользуясь уравнением состояния идеального газа — уравнением Клапейрона — Менделеева

$$PV = mRT/M$$

где P — давление газа, Па; V — его объем, м^3; m — масса вещества, г; M — его молярная масса, г/моль; T — абсолютная температура, К; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К).

Если объем газа выражен в литрах, то уравнение Клапейрона — Менделеева приобретает вид

$$PV = 1000mRT/M$$

Описанными способами можно определять молекулярные массы не только газов, но и всех веществ, переходящих при нагревании (без разложения) в газообразное состояние. Для этого навеску исследуемого вещества превращают в пар и измеряют его объем, температуру и давление. Последующие вычисления производят так же, как и при определении молекулярных масс газов.

Молекулярные массы, определенные этими способами, не вполне точны, потому что рассмотренные газовые законы и уравнение Клапейрона — Менделеева строго справедливы лишь при очень малых давлениях (см. § 11). Более точно молекулярные массы вычисляют на основании данных анализа вещества (см. § 14).

11. Парциальное давление газа. При определении молекулярных масс газов очень часто приходится измерять объем газа, собранного над водой и потому насыщенного водяным паром. Определяя в этом случае давление газа, необходимо вводить поправку на парциальное давление водяного пара.

При обычных условиях различные газы смешиваются друг с другом в любых соотношениях. При этом каждый газ, входящий в состав смеси, характеризуется своим парциальным давлением. Оно представляет собой то давление, которое производило бы имеющееся в смеси количество данного газа, если бы оно одно занимало при той же температуре весь объем, занимаемый смесью.

Установленный Дальтоном закон парциальных давлений гласит:

> **Давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь.**

* Точнее, 273,15 К.

Пусть над водой собрано 570 мл газа при температуре 20 °С и давлении 104,1 кПа. Это давление складывается из двух величин — парциального давления самого газа и давления насыщенного водяного пара. Последнее при каждой температуре имеет вполне определенную величину, в частности при 20 °С оно равно 2,34 кПа (см. стр. 202). Следовательно, парциальное давление газа в данном случае равно 104,1—2,34 = 101,76 кПа. Приводя измеренный объем газа к нормальным условиям, следует подставить в уравнение не общее давление газовой смеси (104,1 кПа), а парциальное давление газа (101,76 кПа):

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T} = \frac{101{,}76 \cdot 570 \cdot 273}{101{,}325\,(273 + 20)} = 533 \text{ мл}$$

Если не учитывать поправку на давление паров воды, то вместо найденного объема получим

$$V_0 = \frac{104{,}1 \cdot 570 \cdot 273}{101{,}325\,(273 + 20)} = 546 \text{ мл}$$

Ошибка составит 13 мл, т. е. около 2,5 %, что можно допустить только при ориентировочных расчетах.

Все рассмотренные газовые законы — закон Дальтона, закон простых объемных отношений Гей-Люссака и закон Авогадро, — приближенные законы. Они строго соблюдаются при очень малых давлениях, когда среднее расстояние между молекулами значительно больше их собственных размеров, и взаимодействие молекул друг с другом практически отсутствует. При обычных невысоких давлениях они соблюдаются приближенно, а при высоких давлениях наблюдаются большие отклонения от этих законов.

12. Эквивалент. Закон эквивалентов. Из закона постоянства состава следует, что элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях. Поэтому в химию были введены понятия эквивалента и эквивалентной массы (слово «эквивалентный» в переводе означает «равноценный»).

В настоящее время *эквивалентом элемента* называют *такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.* Например, в соединениях HCl, H_2S, NH_3, CH_4 эквивалент хлора, серы, азота, углерода равен соответственно 1 моль, 1/2 моль, 1/3 моль, 1/4 моль.

Масса 1 эквивалента элемента называется его эквивалентной массой. Так, в приведенных выше примерах эквивалентные массы хлора, серы, азота, углерода соответственно равны 34,45 г/моль, 32/2 = 16 г/моль, 14/3 = 4,67 г/моль, 12/4 = = 3 г/моль.

Эквиваленты и эквивалентные массы обычно находят либо по данным анализа соединений, либо на основании результатов замещения одного элемента другим. Для определения эквивалента

(или эквивалентной массы) элемента необязательно исходить из его соединения с водородом. Эквивалент (эквивалентную массу) можно вычислить по составу соединения данного элемента с любым другим, эквивалент (эквивалентная масса) которого известен.

Пример. При соединении 1,50 г натрия с избытком хлора образовалось 3,81 г хлорида натрия. Найти эквивалентную массу натрия ($Э_{Na}$) и его эквивалент, если известно, что эквивалентная масса хлора равна 35,45 г/моль.

Из данных задачи следует, что в хлориде натрия на 1,50 г натрия приходится 3,81 — 1,50 = 2,31 г хлора. Следовательно:

$Э_{Na}$ г/моль натрия эквивалентны 35,45 г/моль хлора
1,50 г « » 2,31 г

Отсюда

$$Э_{Na} = 1{,}50 \cdot 35{,}45/2{,}31 = 23{,}0 \text{ г/моль}$$

Молярная масса атомов натрия (численно совпадающая с относительной атомной массой натрия) равна 23,0 г/моль. Следовательно, молярная и эквивалентная массы атомов натрия совпадают, откуда эквивалент натрия равен 1 моль.

Многие элементы образуют по нескольку соединений друг с другом. Из этого следует, что эквивалент элемента и его эквивалентная масса могут иметь различные значения, смотря по тому, из состава какого соединения они были вычислены. Но во всех таких случаях различные эквиваленты (или эквивалентные массы) одного и того же элемента относятся друг к другу, как небольшие целые числа. Например, эквивалентные массы углерода, вычисленные исходя из состава диоксида и оксида углерода, равны соответственно 3 г/моль и 6 г/моль; отношение этих величин равно 1 : 2.

Наряду с понятием об эквивалентной массе иногда удобно пользоваться понятием об эквивалентном объеме, т. е. объеме, который занимает при данных условиях 1 эквивалент рассматриваемого вещества. Например, при нормальных условиях эквивалентный объем водорода равен 11,2 л/моль, эквивалентный объем кислорода — 5,6 л/моль.

Понятие об эквивалентах и эквивалентных массах распространяется также на сложные вещества. *Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или вообще с одним эквивалентом любого другого вещества* *.

Введение в химию понятия «эквивалент» позволило сформулировать закон, называемый законом эквивалентов:

Вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

* О вычислении эквивалентов и эквивалентных масс сложных веществ — кислот, оснований, солей — рассказывается в § 16.

При решении некоторых задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона эквивалентов:

> **Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам).**

Раздел химии, рассматривающий количественный состав веществ и количественные соотношения (массовые, объемные) между реагирующими веществами, называется стехиометрией. В соответствии с этим, расчеты количественных соотношений между элементами в соединениях или между веществами в химических реакциях (см. § 16) называются стехиометрическими расчетами. В основе их лежат законы сохранения массы, постоянства состава, кратных отношений, а также газовые законы — объемных отношений (Гей-Люссака) и Авогадро. Перечисленные законы принято считать основными законами стехиометрии.

13. Определение атомных масс. Валентность. Закон Авогадро позволяет определить число атомов, входящих в состав молекул простых газов. Путем изучения объемных отношений при реакциях, в которых участвуют водород, кислород, азот и хлор, было установлено, что молекулы этих газов двухатомны. Следовательно, определив относительную молекулярную массу любого из этих газов и разделив ее пополам, можно было сразу найти относительную атомную массу соответствующего элемента. Например, установили, что молекулярная масса хлора равна 70,90; отсюда атомная масса хлора равняется 70,90 : 2 или 35,45.

Другой метод определения атомных масс, получивший более широкое применение, был предложен в 1858 г. итальянским ученым С. Канниццаро. По этому методу сначала определяют молекулярную массу возможно большего числа газообразных или легколетучих соединений данного элемента. Затем, на основании данных анализа, вычисляют, сколько атомных единиц массы приходится на долю этого элемента в молекуле каждого из взятых соединений. Наименьшее из полученных чисел и принимается за искомую массу.

Поясним этот метод следующим примером. В табл. 1 приведены молекулярные массы ряда соединений углерода и процентное содержание углерода в каждом из них. В последней графе табл. 1 указана масса углерода в молекуле каждого из соединений, вычисленная исходя из молекулярной массы каждого соединения и процентного содержания углерода в нем.

Как показывают данные табл. 1, наименьшая масса углерода, содержащаяся в молекулах рассмотренных соединений, равна 12 а. е. м. Отсюда ясно, что атомная масса углерода не может быть больше 12 (например, 24 или 36). В противном случае пришлось бы принять, что в состав молекул диоксида и оксида углерода входит дробная часть атома углерода. Нет также оснований

Таблица 1. **Молекулярные массы ряда соединений углерода и процентное содержание углерода в этих соединениях**

Соединение	Молекулярная масса	Содержание углерода, % (масс.)	Масса углерода, содержащаяся в одной молекуле, а. е. м.
Диоксид углерода	44	27,27	12
Оксид углерода(II)	28	42,86	12
Ацетилен	26	92,31	24
Бензол	78	92,31	72
Диэтиловый эфир	74	64,86	48
Ацетон	58	62,07	36

считать, что атомная масса углерода меньше 12, так как неизвестны молекулы, содержащие меньше, чем 12 а. е. м. углерода. Именно такая масса углерода, не дробясь, переходит при химических реакциях из одной молекулы в другую. Все другие массы углерода являются целыми числами, кратными 12; следовательно, 12 и есть атомная масса углерода.

Метод Канниццаро позволял находить атомные массы только тех элементов, которые входят в состав газообразных или легко переходящих в газообразное состояние соединений. Большинство же металлов не образует таких соединений. Поэтому при определении атомных масс металлов в свое время был использован другой метод, основанный на зависимости между атомной массой элемента и удельной теплоемкостью соответствующего простого вещества в твердом состоянии.

В 1819 г. французские ученые П. Л. Дюлонг и А. Пти, определяя теплоемкость различных металлов, нашли, что произведение удельной теплоемкости простого вещества (в твердом состоянии) на молярную массу атомов соответствующего элемента для большинства элементов приблизительно одинаково. Среднее значение этой величины равно 26 Дж/(моль·К). Поскольку это произведение представляет собой количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля атомов элемента на 1 градус, то оно называется атомной теплоемкостью. Найденная закономерность получила название правила Дюлонга и Пти:

Атомная теплоемкость большинства простых веществ в твердом состоянии лежит в пределах 22—29 Дж/(моль·К) [*в среднем около 26 Дж/(моль·К)*].

Из правила Дюлонга и Пти следует, что разделив 26 на удельную теплоемкость простого вещества, легко определяемую из опыта, можно найти приближенное значение молярной массы атомов соответствующего элемента, а значит, и приближенное значение атомной массы элемента.

Рассмотренные нами методы определения атомных масс не дают вполне точных результатов, так как, с одной стороны, точность определения молекулярной массы по плотности пара редко превышает 1 %, а с другой, — правило Дюлонга и Пти позволяет найти лишь приближенное значение атомной массы. Однако, исходя из получаемых этими методами приближенных величин, легко находить точные значения атомных масс. Для этого надо сравнить найденное приближенное значение молярной массы атомов элемента с его эквивалентной массой. Такое сравнение оказывается полезным, поскольку между молярной массой атомов элемента и его эквивалентной массой существует соотношение, в которое входит также валентность элемента. Рассмотрим последнее понятие несколько подробнее.

Валентность. Понятие о валентности было введено в химию в середине XIX века. Связь между валентностью элемента и его положением в периодической системе была установлена Менделеевым. Он же ввел понятие о переменной валентности. С развитием теории строения атомов и молекул понятие валентности получило физическое обоснование.

Валентность — сложное понятие. Поэтому существует несколько определений валентности, выражающих различные стороны этого понятия. Наиболее общим можно считать следующее определение: *валентность элемента — это способность его атомов соединяться с другими атомами в определенных соотношениях.*

Первоначально за единицу валентности была принята валентность атома водорода. Валентность другого элемента можно при этом выразить числом атомов водорода, которое присоединяет к себе или замещает один атом этого другого элемента. Определенная таким образом валентность называется валентностью в водородных соединениях или валентностью по водороду: так, в соединениях HCl, H_2O, NH_3, CH_4 валентность по водороду хлора равна единице, кислорода — двум, азота — трем, углерода — четырем.

Валентность кислорода, как правило, равна двум. Поэтому, зная состав или формулу кислородного соединения того или иного элемента, можно определить его валентность как удвоенное число атомов кислорода, которое может присоединить один атом данного элемента. Определенная таким образом валентность называется валентностью элемента в кислородных соединениях или валентностью по кислороду: так, в соединениях N_2O, CO, SiO_2, SO_3 валентность по кислороду азота равна единице, углерода — двум, кремния — четырем, серы — шести.

У большинства элементов значения валентности в водородных и в кислородных соединениях различны: например, валентность серы по водороду равна двум (H_2S), а по кислороду шести (SO_3). Кроме того, большинство элементов проявляют в разных своих соединениях различную валентность. Например, углерод образует

с кислородом два оксида: монооксид углерода CO и диоксид углерода CO_2. В монооксиде углерода валентность углерода равна двум, а в диоксиде — четырем. Из рассмотренных примеров следует, что охарактеризовать валентность элемента каким-нибудь одним числом, как правило, нельзя.

Кроме валентности по водороду и по кислороду, способность атомов данного элемента соединяться друг с другом или с атомами других элементов можно выразить иными способами: например, числом химических связей, образуемых атомом данного элемента (ковалентность, см. § 39), или числом атомов, непосредственно окружающих данный атом (координационное число, см. стр. 154 и 564). С этими и близкими к ним понятиями будем знакомиться после изучения теории строения атома.

Между валентностью элемента в данном соединении, молярной массой его атомов и его эквивалентной массой существует простое соотношение, непосредственно вытекающее из атомной теории и определения понятия «эквивалентная масса». Пусть, например, валентность элемента по водороду равна единице. Это значит, что один моль атомов данного элемента может присоединить или заместить один моль атомов водорода, т. е. один эквивалент водорода. Следовательно, эквивалентная масса этого элемента равна молярной массе его атомов. Но если валентность элемента равна двум, то молярная масса его атомов и его эквивалентная масса уже не будут совпадать друг с другом: эквивалентная масса будет в 2 раза меньше молярной массы. Например, эквивалентная масса кислорода (8 г/моль) равна половине молярной массы его атомов (16 г/моль), так как один моль атомов кислорода соединяется с двумя молями атомов водорода, т. е. с двумя эквивалентами водорода, так что на 1,0079 г водорода приходится $16/2 = 8$ г кислорода. Эквивалентная масса алюминия, валентность которого равна трем, в 3 раза меньше молярной массы его атомов и т. д.

Таким образом, *эквивалентная масса элемента равна молярной массе его атомов, деленной на валентность элемента в данном соединении.* Это соотношение можно записать так:

$$\text{Эквивалентная масса} = \frac{\text{Молярная масса атомов}}{\text{Валентность}}$$

или

$$\text{Валентность} = \frac{\text{Молярная масса атомов}}{\text{Эквивалентная масса}}$$

Валентность, определяемая последним соотношением, называется стехиометрической валентностью элемента. Пользуясь этим соотношением, нетрудно установить точное значение атомной массы элемента, если известны ее приближенное значение и точное значение эквивалентной массы. Для этого сначала находят стехиометрическую валентность элемента делением при-

ближенного значения молярной массы атомов элемента на эквивалентную массу. Поскольку стехиометрическая валентность всегда выражается целым числом, то полученное частное округляют до ближайшего целого числа. Умножая затем эквивалентную массу на валентность, получают точную величину молярной массы атомов элемента, численно совпадающую с атомной массой элемента.

Пример. Эквивалентная масса индия равна 38,273 г/моль; удельная теплоемкость этого металла 0,222 Дж/(г·К). Определить атомную массу индия.

Сначала на основании правила Дюлонга и Пти приближенно определяем молярную массу атомов индия: 26 : 0,222 = 117 г/моль.

Затем делением этой приближенной величины на эквивалентную массу находим валентность индия: 117 : 38,273 ≈ 3.

Умножая эквивалентную массу на валентность, получаем молярную массу атомов индия: 38,273 · 3 = 114,82 г/моль.

Следовательно, атомная масса индия равна 114,82.

14. Химическая символика. Современные символы химических элементов были введены в науку в 1813 г. Берцелиусом. По его предложению элементы обозначаются начальными буквами их латинских названий. Например, кислород (Oxygenium) обозначается буквой O, сера (Sulfur) — буквой S, водород (Hydrogenium) — буквой H. В тех случаях, когда названия нескольких элементов начинаются с одной и той же буквы, к первой букве добавляется еще одна из последующих. Так, углерод (Carboneum) имеет символ C, кальций (Calcium) — Ca, медь (Cuprum) — Cu и т. д.

Химические символы — не только сокращенные названия элементов: они выражают и определенные их количества (или массы), т. е. каждый символ обозначает или один атом элемента, или один моль его атомов, или массу элемента, равную (или пропорциональную) молярной массе этого элемента. Например, C означает или один атом углерода, или один моль атомов углерода, или 12 единиц массы (обычно 12 г) углерода.

Формулы веществ также указывают не только состав вещества, но и его количество и массу. Каждая формула изображает или одну молекулу вещества, или один моль вещества, или массу вещества, равную (или пропорциональную) его молярной массе. Например, H_2O обозначает или одну молекулу воды, или один моль воды, или 18 единиц массы (обычно 18 г) воды.

Простые вещества также обозначаются формулами, показывающими, из скольких атомов состоит молекула простого вещества: например, формула водорода H_2. Если атомный состав молекулы простого вещества точно не известен или вещество состоит из молекул, содержащих различное число атомов, а также, если оно имеет не молекулярное, а атомное или металлическое строение, простое вещество обозначают символом элемента. Например,

простое вещество фосфор обозначают формулой P, поскольку в зависимости от условий фосфор может состоять из молекул с различным числом атомов или иметь полимерное строение.

Формулу вещества устанавливают на основании результатов его анализа. Например, согласно данным анализа, глюкоза содержит 40,00 % (масс.) углерода, 6,72 % (масс.) водорода и 53,28 % (масс.) кислорода. Следовательно, массы углерода, водорода и кислорода относятся друг к другу как 40,00 : 6,72 : 53,28. Обозначим искомую формулу глюкозы $C_xH_yO_z$, где x, y и z — числа атомов углерода, водорода и кислорода в молекуле. Массы атомов этих элементов соответственно равны 12,01, 1,01 и 16,00 а. е. м. Поэтому в составе молекулы глюкозы находится $12{,}01x$ а. е. м. углерода, $1{,}01y$ а. е. м. водорода и $16{,}00z$ а. е. м. кислорода. Отношение этих масс равно $12{,}01x : 1{,}01y : 16{,}00z$. Но это отношение мы уже нашли, исходя из данных анализа глюкозы. Следовательно:

$$12{,}01x : 1{,}01y : 16{,}00z = 40{,}00 : 6{,}72 : 53{,}28$$

Согласно свойствам пропорции:

$$x : y : z = \frac{40{,}00}{12{,}01} : \frac{6{,}72}{1{,}01} : \frac{53{,}28}{16{,}00}$$

или $x : y : z = 3{,}33 : 6{,}65 : 3{,}33 = 1 : 2 : 1$.

Следовательно, в молекуле глюкозы на один атом углерода приходится два атома водорода и один атом кислорода. Этому условию удовлетворяют формулы CH_2O; $C_2H_4O_2$; $C_3H_6O_3$ и т. д. Первая из этих формул — CH_2O — называется простейшей или эмпирической формулой; ей отвечает молекулярная масса 30,02. Для того чтобы узнать истинную или молекулярную формулу, необходимо знать молекулярную массу данного вещества. Глюкоза при нагревании разрушается, не переходя в газ. Но ее молекулярную массу можно определить методами, описанными в главе VII: она равна 180. Из сопоставления этой молекулярной массы с молекулярной массой, отвечающей простейшей формуле, ясно, что глюкозе отвечает формула $C_6H_{12}O_6$.

Познакомившись с выводом химических формул, легко понять, как устанавливают точные значения молекулярных масс. Как уже упоминалось, существующие методы определения молекулярных масс в большинстве случаев дают не вполне точные результаты. Но, зная хотя бы приближенно молекулярную массу и процентный состав вещества, можно установить его формулу, выражающую атомный состав молекулы. Поскольку молекулярная масса равняется сумме атомных масс образующих ее атомов, то, сложив атомные массы атомов, входящих в состав молекулы, определяем молекулярную массу вещества. Точность найденной молекулярной массы будет соответствовать той точности, с которой был произведен анализ вещества.

15. Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ. Все вещества делятся на простые (элементарные) и сложные. Простые вещества состоят из одного элемента, в состав сложных входит два или более элементов. Простые вещества, в свою очередь, разделяются на металлы и неметаллы или металлоиды *.

Металлы отличаются характерным «металлическим» блеском, ковкостью, тягучестью, могут прокатываться в листы или вытягиваться в проволоку, обладают хорошей теплопроводностью и электрической проводимостью. При комнатной температуре все металлы (кроме ртути) находятся в твердом состоянии.

Неметаллы не обладают характерным для металлов блеском, хрупки, очень плохо проводят теплоту и электричество. Некоторые из них при обычных условиях газообразны.

Сложные вещества делят на органические и неорганические: органическими принято называть соединения углерода **; все остальные вещества называются неорганическими (иногда минеральными).

Неорганические вещества разделяются на классы либо по составу (двухэлементные, или бинарные, соединения и многоэлементные соединения; кислородсодержащие, азотсодержащие и т. п.), либо по химическим свойствам, т. е. по функциям (кислотно-основным, окислительно-восстановительным и т. д.), которые эти вещества осуществляют в химических реакциях, — по их функциональным признакам.

К важнейшим бинарным соединениям относятся соединения элементов с кислородом (оксиды), с галогенами (галогениды или галиды), азотом (нитриды), углеродом (карбиды), а также соединения металлических элементов с водородом (гидриды). Их названия образуются из латинского корня названия более электроотрицательного [3*] элемента с окончанием *ид* и русского названия менее электроотрицательного элемента в родительном падеже, причем в формулах бинарных соединений первым записывается символ менее электроотрицательного элемента [4*]. Например, Ag_2O — оксид серебра, OF_2 — фторид кислорода (фтор — более электроотрицательный элемент, чем кислород), KBr — бромид калия, Mg_3N_2 — нитрид магния, CaC_2 — карбид

* Название «металлоиды» было введено в химию Берцелиусом (1808 г.) для обозначения простых веществ неметаллического характера. Это название неудачно, так как «металлоид» в буквальном переводе означает «металлоподобный».

** Простейшие соединения углерода (CO, CO_2, H_2CO_3 и карбонаты, HCN и цианиды, карбиды и некоторые другие) обычно рассматриваются в курсе неорганической химии.

[3*] О понятии «электроотрицательность» см. § 40.

[4*] К важнейшим исключениям из последнего правила относятся соединения азота с водородом — аммиак NH_3 и гидразин N_2H_4, в которых первым принято записывать символ более электроотрицательного азота.

кальция (однако названия водородных соединений неметаллов, обладающих свойствами кислот, образуются по правилам, принятым для кислот, — см. ниже). Если менее электроотрицательный элемент может находиться в разных окислительных состояниях, то после его названия в скобках указывают римскими цифрами степень его окисленности. Так, Cu_2O — оксид меди(I), CuO — оксид меди(II), CO — оксид углерода(II), CO_2 — оксид углерода(IV), SF_6 — фторид серы(VI). Можно также вместо степени окисленности указывать с помощью греческих числительных приставок (*моно*, *ди*, *три*, *тетра*, *пента*, *гекса* и т. д.) число атомов более электроотрицательного элемента в формуле соединения: CO — монооксид углерода (приставку «моно» часто опускают), CO_2 — диоксид углерода, SF_6 — гексафторид серы.

По функциональным признакам оксиды подразделяются на солеобразующие и несолеобразующие (безразличные). Солеобразующие оксиды, в свою очередь, подразделяются на основные, кислотные и амфотерные.

Основными называются оксиды, взаимодействующие с кислотами (или с кислотными оксидами) с образованием солей. Присоединяя (непосредственно или косвенно) воду, основные оксиды образуют основания. Например, оксид кальция CaO реагирует с водой, образуя гидроксид кальция $Ca(OH)_2$:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Оксид магния MgO — тоже основной оксид. Он малорастворим в воде, но ему соответствует основание — гидроксид магния $Mg(OH)_2$, который можно получить из MgO косвенным путем.

Кислотными называются оксиды, взаимодействующие с основаниями (или с основными оксидами) с образованием солей. Присоединяя (непосредственно или косвенно) воду, кислотные оксиды образуют кислоты. Так, триоксид серы SO_3 взаимодействует с водой, образуя серную кислоту H_2SO_4:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Диоксид кремния SiO_2 — тоже кислотный оксид. Хотя он не взаимодействует с водой, ему соответствует кремниевая кислота H_2SiO_3, которую можно получить из SiO_2 косвенным путем.

Один из способов получения кислотных оксидов — отнятие воды от соответствующих кислот. Поэтому кислотные оксиды иногда называют ангидридами кислот.

Амфотерными называются оксиды, образующие соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. К таким оксидам относятся, например, Al_2O_3, ZnO, PbO_2, Cr_2O_3. Явление амфотерности рассматривается в § 87.

Несолеобразующие оксиды, как видно из их названия, не способны взаимодействовать с кислотами или основаниями

с образованием солей. К ним относятся N_2O, NO и некоторые другие оксиды.

Существуют вещества — соединения элементов с кислородом, которые, относясь по составу к классу оксидов, по строению и свойствам относятся к классу солей. К таким веществам принадлежат, в частности, пероксиды металлов — например, пероксид бария BaO_2. По своей природе пероксиды представляют собой соли очень слабой кислоты — пероксида (перекиси) водорода H_2O_2 (см. § 117). К солеобразным соединениям относятся и такие вещества, как Pb_2O_3 и Pb_3O_4 (§ 188).

Среди многоэлементных соединений важную группу составляют гидроксиды — вещества, содержащие гидроксогруппы OH. Некоторые из них (основные гидроксиды) проявляют свойства оснований — NaOH, $Ba(OH)_2$ и т. п.; другие (кислотные гидроксиды) проявляют свойства кислот — HNO_3, H_3PO_4 и др.; существуют и амфотерные гидроксиды, способные в зависимости от условий проявлять как основные, так и кислотные свойства, — $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и т. п. Кислотные гидроксиды называются по правилам, установленным для кислот (см. ниже). Названия основных гидроксидов составляются из слова «гидроксид» и русского названия элемента в родительном падеже с указанием, если необходимо, степени окисленности элемента (римскими цифрами в скобках). Например, LiOH — гидроксид лития, $Fe(OH)_2$ — гидроксид железа(II). Растворимые основные гидроксиды называются щелочами; важнейшие щелочи — гидроксид натрия NaOH, гидроксид калия KOH, гидроксид кальция $Ca(OH)_2$.

К важнейшим классам неорганических соединений, выделяемым по функциональным признакам, относятся кислоты, основания и соли.

Кислотами с позиций теории электролитической диссоциации (§ 82 и 87) называются вещества, диссоциирующие в растворах с образованием ионов водорода. С точки зрения протонной теории кислот и оснований (§ 87) к кислотам относятся вещества, способные отдавать ион водорода, т. е. быть донорами протонов.

Наиболее характерное химическое свойство кислот — их способность реагировать с основаниями (а также с основными и амфотерными оксидами) с образованием солей, например:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$
$$2HNO_3 + FeO = Fe(NO_3)_2 + H_2O$$
$$2HCl + ZnO = ZnCl_2 + H_2O$$

Кислоты классифицируют по их силе, по основности и по наличию или отсутствию кислорода в составе кислоты. По силе кислоты делятся на сильные и слабые (§ 84). Важнейшие сильные кислоты — азотная HNO_3, серная H_2SO_4 и соляная HCl. По наличию кислорода различают кислородсодержащие кислоты (HNO_3, H_3PO_4 и т. п.) и бескислородные кислоты (HCl, H_2S, HCN и т. п.).

По основности, т. е. по числу атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться атомами металла с образованием соли, кислоты подразделяют на одноосновные (например, HCl, HNO_3), двухосновные (H_2S, H_2SO_4), трехосновные (H_3PO_4) и т. д.

Названия бескислородных кислот составляют, добавляя к корню русского названия кислотообразующего элемента (или к названию группы атомов, например CN — циан) суффикс *о* и окончание *водород*: HCl — хлороводород, H_2Se — селеноводород, HCN — циановодород.

Названия кислородсодержащих кислот также образуются от русского названия соответствующего элемента с добавлением слова «кислота». При этом название кислоты, в которой элемент находится в высшей степени окисленности, оканчивается на *ная* или *овая*; например, H_2SO_4 — серная кислота, $HClO_4$ — хлорная кислота, H_3AsO_4 — мышьяковая кислота. С понижением степени окисленности кислотообразующего элемента окончания изменяются в следующей последовательности: *оватая* ($HClO_3$ — хлорноватая кислота), *истая* ($HClO_2$ — хлористая кислота), *оватистая* (HOCl — хлорноватистая кислота). Если элемент образует кислоты, находясь только в двух степенях окисленности, то название кислоты, отвечающее низшей степени окисленности элемента, получает окончание *истая* (HNO_3 — азотная кислота, HNO_2 — азотистая кислота).

Одному и тому же кислотному оксиду (например, P_2O_5) могут соответствовать несколько кислот, содержащих по одному атому данного элемента в молекуле (например, HPO_3 и H_3PO_4). В подобных случаях к названию кислоты, содержащей наименьшее число атомов кислорода, добавляется приставка *мета*, а к названию кислоты, содержащей наибольшее число атомов кислорода — приставка *орто* (HPO_3 — метафосфорная кислота, H_3PO_4 — ортофосфорная кислота). Если же молекула кислоты содержит несколько атомов кислотообразующего элемента, то название кислоты снабжается соответствующей русской числительной приставкой; например, $H_4P_2O_7$ — двуфосфорная кислота, $H_2B_4O_7$ — четырехборная кислота.

Некоторые кислоты содержат в своем составе группировку атомов —O—O—. Такие кислоты рассматриваются как производные пероксида водорода и называются пероксокислотами (старое название — надкислоты). Названия подобных кислот снабжаются приставкой *пероксо* и, если необходимо, русской числительной приставкой, указывающей число атомов кислотообразующего элемента в молекуле кислоты; например, H_2SO_5 — пероксосерная кислота, $H_2S_2O_8$ — пероксодвусерная кислота.

Основаниями с позиций теории электролитической диссоциации являются вещества, диссоциирующие в растворах с образованием гидроксид-ионов, т. е. основные гидроксиды.

Наиболее характерное химическое свойство оснований — их способность взаимодействовать с кислотами (а также с кислотными и амфотерными оксидами) с образованием солей, например:

$$KOH + HCl = KCl + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

$$2NaOH + ZnO = Na_2ZnO_2 + H_2O$$

С позиций протонной теории кислот и оснований (§ 87) к основаниям относятся вещества, способные присоединять ионы водорода, т. е. быть акцепторами протонов. С этой точки зрения к основаниям относится, например, аммиак, который, присоединяя протон, образует аммоний-ион NH_4^+. Подобно основным гидроксидам аммиак взаимодействует с кислотами, образуя соли, например:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

В зависимости от числа протонов, которые может присоединить основание, различают однокислотные основания (LiOH, KOH, NH_3 и т. п.), двукислотные [$Ba(OH)_2$, $Fe(OH)_2$] и т. д. По силе основания делятся на сильные и слабые (§ 84); к сильным основаниям относятся все щелочи.

К солям относятся вещества, диссоциирующие в растворах с образованием положительно заряженных ионов, отличных от ионов водорода, и отрицательно заряженных ионов, отличных от гидроксид-ионов. Соли можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в кислоте атомами металлов (или группами атомов, например, группой атомов NH_4) или как продукты замещения гидроксогрупп в основном гидроксиде кислотными остатками. При полном замещении получаются средние (или нормальные) соли. При неполном замещении водорода кислоты получаются кислые соли, при неполном замещении гидроксогрупп основания — основные соли. Ясно, что кислые соли могут быть образованы только кислотами, основность которых равна двум или больше, а основные соли — гидроксидами, содержащими не менее двух гидроксогрупп.

Примеры образования солей:

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O$$

$CaSO_4$ (сульфат кальция) — нормальная соль;

$$KOH + H_2SO_4 = KHSO_4 + H_2O$$

$KHSO_4$ (гидросульфат калия) — кислая соль;

$$Mg(OH)_2 + HCl = Mg(OH)Cl + H_2O$$

$Mg(OH)Cl$ (хлорид гидроксомагния) — основная соль.

Соли, образованные двумя металлами и одной кислотой, называются двойными солями; соли, образованные одним металлом и двумя кислотами, — смешанными солями. Примером двойной соли может служить сульфат калия-алюминия (алюмокалиевые квасцы) $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. К смешанным солям относится, например, хлорид-гипохлорит кальция $CaCl(OCl)$ (или $CaOCl_2$) — кальциевая соль соляной (HCl) и хлорноватистой ($HOCl$) кислот.

Согласно современным номенклатурным правилам, названия солей образуются из названия аниона в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже. Название аниона состоит из корня латинского наименования кислотообразующего

элемента, окончания и, если необходимо, приставки (см. ниже). Для названия катиона используется русское наименование соответствующего металла или группы атомов; при этом, если необходимо, указывают (в скобках римскими цифрами) степень окисленности металла.

Анионы бескислородных кислот называются по общему для бинарных соединений правилу, т. е. получают окончание *ид*. Так, NH_4F — фторид аммония, SnS — сульфид олова(II), NaCN — цианид натрия. Окончания названий кислородсодержащих кислот зависят от степени окисленности кислотообразующего элемента. Для высшей его степени окисленности («...ная» или «...овая» кислота) применяется окончание *ат*; например, соли азотной кислоты HNO_3 называются нитратами, серной кислоты H_2SO_4 — сульфатами, хромовой кислоты H_2CrO_4 — хроматами. Для более низкой степени окисленности («...истая» кислота) применяется окончание *ит*; так, соли азотной кислоты HNO_2 называются нитритами, сернистой кислоты H_2SO_3 — сульфитами. Если элемент образует кислоту, находясь в еще более низкой степени окисленности («...оватистая» кислота), то название аниона этой кислоты получает приставку *гипо* и окончание *ит*; например, соли хлорноватистой кислоты HOCl называются гипохлоритами.

К названиям анионов кислот, содержащих несколько атомов кислотообразующего элемента, добавляются греческие числительные приставки, указывающие число этих атомов. Так, соли двусерной кислоты $H_2S_2O_7$ называются дисульфатами, четырехборной кислоты $H_2B_4O_7$ — тетраборатами.

Названия анионов пероксокислот образуют с помощью приставки *пероксо*; соли пероксосерной кислоты H_2SO_5 — пероксосульфаты, соли пероксодвусерной кислоты $H_2S_2O_8$ — пероксодисульфаты — и т. д.

Названия кислых и основных солей образуются по тем же общим правилам, что и названия средних солей. При этом название аниона кислой соли снабжают приставкой *гидро*, указывающей на наличие незамещенных атомов водорода; если таких атомов два или больше, то их число указывают греческими числительными приставками. Так, Na_2HPO_4 — гидроортофосфат натрия, NaH_2PO_4 — дигидроортофосфат натрия. Аналогично катион основной соли получает приставку *гидроксо*, указывающую на наличие незамещенных гидроксогрупп. Например, $Al(OH)Cl_2$ — хлорид гидроксоалюминия, $Al(OH)_2Cl$ — хлорид дигидроксоалюминия.

По исторически сложившейся традиции для солей хлорной ($HClO_4$), иодной (HIO_4) и марганцовой ($HMnO_4$) кислот применяют названия, отличающиеся от систематических: их называют соответственно перхлоратами, периодатами и пермаганатами. Поэтому отличаются от систематических и общеупотребительные названия солей хлорноватой ($HClO_3$), иодноватой (HIO_3) и марганцовистой (H_2MnO_4) кислот (соответственно — хлораты, иодаты и манганаты).

Ниже приведены названия солей важнейших кислот:

Кислота		
Название	Формула	Названия соответствующих нормальных солей
Азотная	HNO_3	Нитраты
Азотистая	HNO_2	Нитриты
Борная (ортоборная)	H_3BO_3	Бораты (ортобораты)
Бромоводород	HBr	Бромиды
Иодоводород	HI	Иодиды
Кремниевая	H_2SiO_3	Силикаты
Марганцовая	$HMnO_4$	Перманганаты
Метафосфорная	HPO_3	Метафосфаты
Мышьяковая	H_3AsO_4	Арсенаты
Мышьяковистая	H_3AsO_3	Арсениты
Ортофосфорная	H_3PO_4	Ортофосфаты (фосфаты)
Двуфосфорная (пирофосфорная)	$H_4P_2O_7$	Дифосфаты (пирофосфаты)
Двухромовая	$H_2Cr_2O_7$	Дихроматы
Серная	H_2SO_4	Сульфаты
Сернистая	H_2SO_3	Сульфиты
Угольная	H_2CO_3	Карбонаты
Фосфористая	H_3PO_3	Фосфиты
Фтороводород (плавиковая кислота)	HF	Фториды
Хлороводород (соляная кислота)	HCl	Хлориды
Хлорная	$HClO_4$	Перхлораты
Хлорноватая	$HClO_3$	Хлораты
Хлорноватистая	HClO	Гипохлориты
Хромовая	H_2CrO_4	Хроматы
Циановодород (синильная кислота)	HCN	Цианиды

16. Химические расчеты. Важнейшим практическим следствием атомно-молекулярного учения явилась возможность проведения химических расчетов. Эти расчеты основаны на том, что состав индивидуальных веществ можно выразить химическими формулами, а взаимодействие между веществами происходит согласно химическим уравнениям.

Расчеты по формулам. Химическая формула может дать много сведений о веществе. Прежде всего она показывает, из каких элементов состоит данное вещество и сколько атомов каждого элемента имеется в его молекуле. Затем она позволяет рассчитать ряд величин, характеризующих данное вещество. Укажем важнейшие из этих расчетов.

Молекулярную массу вещества вычисляют по формуле как сумму атомных масс атомов, входящих в состав молекулы вещества.

Эквивалентную массу вещества вычисляют, исходя из его молярной массы. Эквивалентная масса кислоты равна ее молярной массе, деленной на основность кислоты. Эквивалентная масса основания равна его молярной массе, деленной на валентность металла, образующего основание. Эквивалентная масса

соли равна ее молярной массе, деленной на произведение валентности металла на число его атомов в молекуле.

Примеры

HNO_3. Молярная масса 63 г/моль. Эквивалентная масса 63 : 1 = 63 г/моль. H_2SO_4. Молярная масса 98 г/моль. Эквивалентная масса 98 : 2 = 49 г/моль. $Ca(OH)_2$. Молярная масса 74 г/моль. Эквивалентная масса 74 : 2 = 37 г/моль. $Al_2(SO_4)_3$. Молярная масса 342 г/моль. Эквивалентная масса 342 : (2·3) = = 57 г/моль.

Подобно эквивалентной массе элемента, эквивалентная масса сложного вещества может иметь несколько значений, если вещество способно вступать в реакции различного типа. Так, кислая соль $NaHSO_4$ может взаимодействовать с гидроксидом натрия или с гидроксидом бария:

$$NaHSO_4 + NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$$

$$NaHSO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4\downarrow + NaOH + H_2O$$

Одно и то же количество соли реагирует в первом случае с одним молем основания, образованного одновалентным металлом (т. е. с одним эквивалентом основания), а во втором — с одним молем основания, образованного двухвалентным металлом (т. е. с двумя эквивалентами основания). Поэтому в первом случае эквивалентная масса $NaHSO_4$ равна молярной массе соли (120 г/моль), а во втором — молярной массе, деленной на два (60 г/моль).

Процентный состав сложного вещества. Обычно состав вещества выражают в процентах по массе. Вычислим, например, содержание магния в карбонате магния $MgCO_3$. Для этого подсчитаем молекулярную массу этого соединения. Она равна $24{,}3 + 12 + 3 \cdot 16 = 84{,}3$. Приняв эту величину за 100 %, найдем процентное содержание магния: $x = 24{,}3 \cdot 100/84{,}3 = 28{,}8$ % (масс.).

Масса 1 л газа при 0 °С и нормальном атмосферном давлении (101,325 кПа или 760 мм рт. ст.). Один моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л. Следовательно, масса 1 л газа при тех же условиях равна молярной массе этого газа, деленной на 22,4.

Объем, занимаемый данной массой газа. Если газ находится при 0 °С и нормальном атмосферном давлении, то расчет можно произвести, исходя из молярного объема газа (22,4 л/моль). Если же газ находится при иных давлении и температуре, то вычисление объема производят по уравнению Клапейрона — Менделеева

$$PV = mRT/M$$

(обозначения см. § 10). По этому же уравнению нетрудно производить обратный расчет — вычислять массу данного объема газа.

Расчеты по уравнениям. Согласно атомно-молекулярному учению химическая реакция состоит в том, что частицы исходных веществ превращаются в частицы продуктов реакции. Зная состав частиц исходных веществ и продуктов реакции,

можно выразить любую реакцию химическим уравнением. Написав уравнение реакции, уравнивают числа атомов в левой и правой его частях. При этом изменять формулы веществ нельзя. Уравнивание достигается только правильным подбором коэффициентов, стоящих перед формулами исходных веществ и продуктов реакции.

Иногда вместо полного уравнения реакции дается только ее схема, указывающая, какие вещества вступают в реакцию и какие получаются в результате реакции. В таких случаях обычно заменяют знак равенства стрелкой: например, схема реакции горения сероводорода имеет следующий вид:

$$H_2S + O_2 \longrightarrow H_2O + SO_2$$

Химические уравнения используют для выполнения различных расчетов, связанных с реакциями. Напомним, что каждая формула в уравнении химической реакции изображает один моль соответствующего вещества. Поэтому, зная молярные массы веществ — участников реакции и коэффициенты в уравнении, можно найти количественные соотношения между веществами, вступающими в реакцию и образующимися в результате ее протекания. Например, уравнение

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

показывает, что два моля гидроксида натрия вступают во взаимодействие с одним молем серной кислоты и при этом образуется один моль сульфата натрия и два моля воды. Молярные массы участвующих в этой реакции веществ равны: $M_{NaOH} = 40$ г/моль; $M_{H_2SO_4} = 98$ г/моль; $M_{Na_2SO_4} = 142$ г/моль; $M_{H_2O} = 18$ г/моль. Поэтому уравнение рассматриваемой реакции можно прочесть так: 80 г гидроксида натрия взаимодействуют с 98 г серной кислоты с образованием 142 г сульфата натрия и 36 г воды *.

Если в реакции принимают участие вещества, находящиеся в газообразном состоянии, то уравнение реакции указывает также и на соотношения между объемами этих газов.

Пример. Сколько литров кислорода, взятого при нормальных условиях, израсходуется для сжигания одного грамма этилового спирта C_2H_5OH?

Молекулярная масса этилового спирта равна $12 \cdot 2 + 1 \cdot 5 + 16 + 1 = 46$. Следовательно, молярная масса этилового спирта равна 46 г/моль. Согласно уравнению реакции горения спирта

$$C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$$

при сжигании одного моля спирта расходуется три моля кислорода. Иначе говоря, при сжигании 46 г спирта расходуется $22{,}4 \cdot 3 = 67{,}2$ л кислорода. Следовательно, для сжигания одного грамма этилового спирта потребуется $67{,}2 \cdot 1/46 = 1{,}46$ л кислорода, взятого при нормальных условиях.

* Конечно, массы реагирующих веществ можно выразить не только в граммах, но и в других единицах, например, в килограммах, тоннах и т. п., но от этого количественные соотношения не изменятся.

Глава II ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

После утверждения атомно-молекулярной теории важнейшим событием в химии было открытие периодического закона. Это открытие, сделанное в 1869 г. гениальным русским ученым Д. И. Менделеевым, создало новую эпоху в химии, определив пути ее развития на много десятков лет вперед. Опирающаяся на периодический закон классификация химических элементов, которую Менделеев выразил в форме периодической системы, сыграла очень важную роль в изучении свойств химических элементов и дальнейшем развитии учения о строении вещества.

Попытки систематизации химических элементов предпринимались и до Менделеева. Однако они преследовали только классификационные цели и не шли дальше объединения отдельных элементов в группы на основании сходства их химических свойств. При этом каждый элемент рассматривался как нечто обособленное, не стоящее в связи с другими элементами.

17. Периодический закон Д. И. Менделеева. В отличие от своих предшественников Менделеев был глубоко убежден, что между всеми химическими элементами должна существовать закономерная связь, объединяющая их в единое целое, и пришел к заключению, что в основу систематики элементов должна быть положена их относительная атомная масса.

Действительно, расположив все элементы в порядке возрастающих атомных масс, Менделеев обнаружил, что сходные в химическом отношении элементы встречаются через правильные интервалы и что, таким образом, в ряду элементов многие их свойства периодически повторяются.

Эта замечательная закономерность получила свое выражение в периодическом законе, который Менделеев формулировал следующим образом:

> **Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов *.**

Чтобы познакомиться с найденной Менделеевым закономерностью, выпишем подряд по возрастающей атомной массе первые 20 элементов.

Под символом каждого элемента поместим его округленную атомную массу и формулу его кислородного соединения, отвечающего наибольшей валентности элемента по кислороду:

---

* Напомним, что раньше вместо термина «относительная атомная масса» употреблялся термин «атомный вес».

H	He	Li	Be	B	C	N
водород	гелий	литий	бериллий	бор	углерод	азот
1	4	6,9	9	10,8	12	14
H_2O	—	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5
O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si
кислород	фтор	неон	натрий	магний	алюминий	кремний
16	19	20,2	23	24,3	27	28,1
—	F_2O	—	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2

P	S	Cl	Ar	K	Ca
фосфор	сера	хлор	аргон	калий	кальций
31	32,1	35,5	39,9	39,1	40,1
P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	—	K_2O	CaO

В этом ряду сделано исключение только для калия, который должен был бы стоять впереди аргона. Как увидим впоследствии, это исключение находит полное оправдание в современной теории строения атома.

Не останавливаясь на водороде и гелии, посмотрим, какова последовательность в изменении свойств остальных элементов.

Литий — одновалентный металл, энергично разлагающий воду с образованием щелочи. За литием идет бериллий — тоже металл, но двухвалентный, медленно разлагающий воду при обычной температуре. После бериллия стоит бор — трехвалентный элемент со слабо выраженными неметаллическими свойствами, проявляющий, однако, некоторые свойства металла. Следующее место в ряду занимает углерод — четырехвалентный неметалл. Далее идут: азот — элемент с довольно резко выраженными свойствами неметалла; кислород — типичный неметалл; наконец, седьмой элемент фтор — самый активный из неметаллов, принадлежащий к группе галогенов.

Таким образом, металлические свойства, ярко выраженные у лития, постепенно ослабевают при переходе от одного элемента к другому, уступая место неметаллическим свойствам, которые наиболее сильно проявляются у фтора. В то же время по мере увеличения атомной массы валентность элементов по отношению к кислороду, начиная с лития, увеличивается на единицу для каждого следующего элемента (единственное исключение из этой закономерности представляет фтор, валентность которого по кислороду равна единице; это связано с особенностями строения атома фтора, которые будут рассмотрены в последующих главах).

Если бы изменение свойств и дальше происходило в том же направлении, то после фтора следовал бы элемент с еще более ярко выраженными неметаллическими свойствами. В действительности же следующий за фтором элемент — неон представляет собой благородный газ, не соединяющийся с другими элементами и не проявляющий ни металлических, ни неметаллических свойств.

За неоном идет натрий — одновалентный металл, похожий на литий. С ним как бы вновь возвращаемся к уже рассмотренному ряду. Действительно, за натрием следует магний — аналог бериллия: потом алюминий, хотя и металл, а не неметалл, как бор, но тоже трехвалентный, обнаруживающий некоторые неметаллические свойства. После него идут кремний — четырехвалентный неметалл, во многих отношениях сходный с углеродом; пятивалентный фосфор, по химическим свойствам похожий на азот; сера — элемент с резко выраженными неметаллическими свойствами; хлор — очень энергичный неметалл, принадлежащий к той же группе галогенов, что и фтор, и, наконец, опять благородный газ аргон.

Если проследить изменение свойств всех остальных элементов, то окажется, что в общем оно происходит в таком же порядке, как и у первых шестнадцати (не считая водорода и гелия) элементов: за аргоном опять идет одновалентный щелочной металл калий, затем двухвалентный металл кальций, сходный с магнием, и т. д.

Таким образом, *изменение свойств химических элементов по мере возрастания их атомной массы не совершается непрерывно в одном и том же направлении, а имеет периодический характер.* Через определенное число элементов происходит как бы возврат назад, к исходным свойствам, после чего в известной мере вновь повторяются свойства предыдущих элементов в той же последовательности, но с некоторыми качественными и количественными различиями.

18. Периодическая система элементов. Ряды элементов, в пределах которых свойства изменяются последовательно, как, например, ряд из восьми элементов от лития до неона или от натрия до аргона, Менделеев назвал периодами. Если напишем эти два периода один под другим так, чтобы под литием находился натрий, а под неоном — аргон, то получим следующее расположение элементов:

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

При таком расположении в вертикальные столбцы попадают элементы, сходные по своим свойствам и обладающие одинаковой валентностью, например, литий и натрий, бериллий и магний и т. д.

Разделив все элементы на периоды и располагая один период под другим так, чтобы сходные по свойствам и типу образуемых соединений элементы приходились друг под другом, Менделеев составил таблицу, названную им периодической системой элементов по группам и рядам. Эта таблица в современном виде, дополненная открытыми уже после Менделеева элементами, приведена в начале книги. Она состоит из десяти горизонтальных рядов и восьми вертикальных столбцов, или групп,

в которых один под другим размещены сходные между собой элементы.

Обратим вначале внимание на расположение элементов в горизонтальных рядах. В первом ряду стоят только два элемента — водород и гелий. Эти два элемента составляют первый период. Второй и третий ряды состоят из рассмотренных уже нами элементов и образуют два периода по восьми элементов в каждом. Оба периода начинаются со щелочного металла и заканчиваются благородным газом. Все три периода называются *малыми периодами*.

Четвертый ряд также начинается со щелочного металла — калия. Судя по тому, как изменялись свойства в двух предыдущих рядах, можно было бы ожидать, что и здесь они будут изменяться в той же последовательности и седьмым элементом в ряду будет опять галоген, а восьмым — благородный газ. Однако этого не наблюдается. Вместо галогена на седьмом месте находится марганец — металл, образующий как основные, так и кислотные оксиды, из которых лишь высший Mn_2O_7 аналогичен соответствующему оксиду хлора (Cl_2O_7). После марганца в том же ряду стоят еще три металла — железо, кобальт и никель, очень сходные друг с другом. И только следующий, пятый ряд, начинающийся с меди, заканчивается благородным газом криптоном. Шестой ряд снова начинается со щелочного металла рубидия и т. д. Таким образом, у элементов, следующих за аргоном, более или менее полное повторение свойств наблюдается только через восемнадцать элементов, а не через восемь, как было во втором и третьем рядах. Эти восемнадцать элементов образуют четвертый — так называемый *большой период*, состоящий из двух рядов.

Пятый большой период составляют следующие два ряда, шестой и седьмой. Этот период начинается щелочным металлом рубидием и заканчивается благородным газом ксеноном.

В восьмом ряду после лантана идут четырнадцать элементов, называемых *лантаноидами* (или *лантанидами*), которые чрезвычайно сходны с лантаном и между собой. Ввиду этого сходства, обусловленного особенностью строения их атомов (см. § 32), лантаноиды обычно помещают вне общей таблицы, отмечая лишь в клетке для лантана их положение в системе.

Поскольку следующий за ксеноном благородный газ радон находится только в конце девятого ряда, то восьмой и девятый ряды тоже образуют один большой период — шестой, содержащий тридцать два элемента.

В больших периодах не все свойства элементов изменяются так последовательно, как во втором и третьем. Здесь наблюдается еще некоторая периодичность в изменении свойств внутри самих периодов. Так, высшая валентность по кислороду вначале равномерно растет при переходе от одного элемента к другому, но затем, достигнув максимума в середине периода, падает до двух, после

чего опять возрастает до семи к концу периода. В связи с этим большие периоды разделены каждый на две части (два ряда).

Десятый ряд, составляющий седьмой — пока незаконченный — период, содержит девятнадцать элементов, из которых первый и последние тринадцать получены лишь сравнительно недавно искусственным путем. Следующие за актинием четырнадцать элементов сходны по строению их атомов с актинием; поэтому их под названием актиноиды (или актиниды) помещают, подобно лантаноидам, вне общей таблицы.

В вертикальных столбцах таблицы, или в группах, располагаются элементы, обладающие сходными свойствами. Поэтому каждая вертикальная группа представляет собой как бы естественное семейство элементов. Всего в таблице таких групп восемь. Номера групп отмечены вверху римской цифрой.

Элементы, входящие в первую группу, образуют оксиды с общей формулой R_2O, во вторую — RO, в третью — R_2O_3 и т. д. Таким образом, наибольшая валентность элементов каждой группы по кислороду соответствует за немногими исключениями номеру группы.

Сравнивая элементы, принадлежащие к одной и той же группе, нетрудно заметить, что, начиная с пятого ряда (четвертый период), каждый элемент обнаруживает наибольшее сходство не с элементом, расположенным непосредственно под или над ним, а с элементами, отделенными от него одной клеткой. Например, в седьмой группе бром не примыкает непосредственно к хлору и иоду, а отделен от хлора марганцем, а от иода — технецием; находящиеся в шестой группе сходные элементы — селен и теллур разделены молибденом, сильно отличающимся от них; находящийся в первой группе рубидий обнаруживает большое сходство с цезием, стоящим в восьмом ряду, но мало похож на расположенное непосредственно под ним серебро и т. д.

Это объясняется тем, что с четвертого ряда начинаются большие периоды, состоящие каждый из двух рядов, расположенных один над другим. Поскольку в пределах периода металлические свойства ослабевают в направлении слева направо, то понятно, что в каждом большом периоде у элементов верхнего (четного) ряда они выражены сильнее, чем у элементов нижнего (нечетного). Чтобы отметить различие между рядами, элементы первых рядов больших периодов сдвинуты в таблице влево, а элементы вторых — вправо.

Таким образом, начиная с четвертого периода, каждую группу периодической системы можно разбить на две подгруппы: «четную», состоящую из элементов верхних рядов, и «нечетную», образованную элементами нижних рядов. Что же касается элементов малых периодов, которые Менделеев назвал типическими, то в первой и второй группах они ближе примыкают по своим

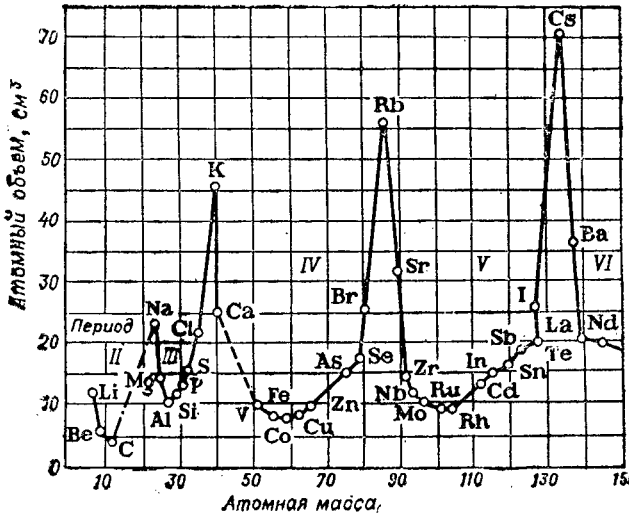


Рис. 1. Зависимость атомного объема элемента от атомной массы.

свойствам к элементам четных рядов и сдвинуты влево, в других — к элементам нечетных рядов и сдвинуты вправо. Поэтому типические элементы обычно объединяют со сходными с ними элементами четных или нечетных рядов в одну главную подгруппу, а другая подгруппа называется побочной.

При построении периодической системы Менделеев руководствовался принципом расположения элементов по возрастающим атомным массам. Однако, как видно из таблицы, в трех случаях этот принцип оказался нарушенным. Так, аргон (атомная масса 39,948) стоит до калия (39,098), кобальт (58,9332) находится до никеля (58,70) и теллур (127,60) — до иода (126,9045). Здесь Менделеев отступил от принятого им порядка, исходя из свойств этих элементов, требовавших именно такой последовательности их расположения. Таким образом, он не придавал исключительного значения атомной массе и, устанавливая место элемента в таблице, руководствовался всей совокупностью его свойств. Позднейшие исследования показали, что произведенное Менделеевым размещение элементов в периодической системе является совершенно правильным и соответствует строению атомов (подробнее см. гл. III).

Итак, в периодической системе свойства элементов, их атомная масса, валентность, химический характер изменяются в известной последовательности как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях. Место элемента в таблице определяется, следовательно, его свойствами, и, наоборот, каждому месту соответствует элемент, обладающий определенной совокупностью

свойств. Поэтому, зная положение элемента в таблице, можно довольно точно указать его свойства.

Не только химические свойства элементов, но и очень многие физические свойства простых веществ изменяются периодически, если рассматривать их как функции атомной массы.

Периодичность в изменении физических свойств простых веществ ярко выявляется, например, при сопоставлении их атомных объемов *.

Изображенная на рис. 1 кривая показывает, как изменяется атомный объем элементов с возрастанием атомной массы: наибольшие атомные объемы имеют щелочные металлы.

Так же периодически изменяются и многие другие физические константы простых веществ.

Дмитрий Иванович Менделеев родился 27 января (8 февраля) 1834 г. в г. Тобольске в семье директора местной гимназии. Окончив Тобольскую гимназию, поступил в Петербургский педагогический институт, который окончил в 1855 г. с золотой медалью. В 1859 г., защитив магистерскую диссертацию на тему «Об удельных объемах», Менделеев уехал за границу в двухлетнюю научную командировку. После возвращения в Россию он был избран профессором сначала Петербургского технологического института, а два года спустя — Петербургского университета, в котором в течение 33 лет вел научную и педагогическую работу. В 1892 г. Менделеев был назначен ученым хранителем Депо образцовых мер и весов, преобразованного по его инициативе в 1893 г. в Главную палату мер и весов (ныне Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии имени Д. И. Менделеева).

Величайшим результатом творческой деятельности Менделеева было открытие им в 1869 г., т. е. в возрасте 35 лет, периодического закона и создание периодической системы элементов. Из других работ Менделеева наиболее важными являются «Исследования водных растворов по удельному весу», докторская диссертация «О соединении спирта с водой» и «Понимание растворов как ассоциаций». Основные представления разработанной Менделеевым химической, или гидратной, теории растворов составляют важную часть современного учения о растворах.

Выдающимся трудом Менделеева является его книга «Основы химии», в которой впервые вся неорганическая химия была изложена с точки зрения периодического закона.



Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907)

Органически сочетая теорию с практикой, Менделеев в течение всей своей жизни уделял много внимания развитию отечественной промышленности.

В 1984 г. научная общественность Советского Союза и многих стран мира торжественно отметила стопятидесятилетие со дня рождения Д. И. Менделеева — выдающегося ученого, открывшего периодический закон и создавшего периодическую систему элементов.

19. Значение периодической сестемы. Периодическая система элементов оказала большое влияние на после-

* Атомный объем — объем, занимаемый одним молем атомов простого вещества в твердом состоянии.

дующее развитие химии. Она не только была первой естественной классификацией химических элементов, показавшей, что они образуют стройную систему и находятся в тесной связи друг с другом, но и явилась могучим орудием для дальнейших исследований.

В то время, когда Менделеев на основе открытого им периодического закона составлял свою таблицу, многие элементы были еще неизвестны. Так, был неизвестен элемент четвертого периода скандий. По атомной массе вслед за кальцием шел титан, но титан нельзя было поставить сразу после кальция, так как он попал бы в третью группу, тогда как титан образует высший оксид TiO_2, да и по другим свойствам должен быть отнесен к четвертой группе. Поэтому Менделеев пропустил одну клетку, т. е. оставил свободное место между кальцием и титаном. На том же основании в четвертом периоде между цинком и мышьяком были оставлены две свободные клетки, занятые теперь элементами галлием и германием. Свободные места остались и в других рядах. Менделеев был не только убежден, что должны существовать неизвестные еще элементы, которые заполнят эти места, но и заранее предсказал свойства таких элементов, основываясь на их положении среди других элементов периодической системы. Одному из них, которому в будущем предстояло занять место между кальцием и титаном, он дал название экабор (так как свойства его должны были напоминать бор); два других, для которых в таблице остались свободные места между цинком и мышьяком, были названы экаалюминием и экасилицием.

В течение следующих 15 лет предсказания Менделеева блестяще подтвердились: все три ожидаемых элемента были открыты. Вначале французский химик Лекок де Буабодран открыл галлий, обладающий всеми свойствами экаалюминия; вслед за тем в Швеции Л. Ф. Нильсоном был открыт скандий, имевший свойства экабора, и, наконец, спустя еще несколько лет в Германии К. А. Винклер открыл элемент, названный им германием, который оказался тождественным экасилицию.

Чтобы судить об удивительной точности предвидения Менделеева, сопоставим предсказанные им в 1871 г. свойства экасилиция со свойствами открытого в 1886 г. германия:

Свойства экасилиция	Свойства германия
Экасилиций Es — плавкий металл, способный в сильном жару улетучиваться	Германий Ge — серый металл, плавящийся при 936 °С, а при более высокой температуре улетучивающийся
Атомная масса Es близка к 72	Атомная масса Ge равна 72,59
Плотность Es около 5,5 г/см^3	Плотность Ge при 20 °С равна 5,35 г/см^3
EsO_2 должен легко восстанавливаться	GeO_2 легко восстанавливается углем или водородом до металла

Свойства экасилиция	Свойства германия
Плотность EsO_2 будет близка к 4,7 г/см³	Плотность GeO_2 при 18 °С равна 4,703 г/см³
$EsCl_4$ — жидкость, кипящая около 90 °С; плотность ее близка к 1,9 г/см³	$GeCl_4$ — жидкость, кипящая при 83 °С; плотность ее при 18 °С равна 1,88 г/см³

Открытие галлия, скандия и германия было величайшим триумфом периодического закона.

Большое значение имела периодическая система также при установлении валентности и атомных масс некоторых элементов. Так, элемент бериллий долгое время считался аналогом алюминия и его оксиду приписывали формулу Be_2O_3. Исходя из процентного состава и предполагаемой формулы оксида бериллия, его атомную массу считали равной 13,5. Периодическая система показала, что для бериллия в таблице есть только одно место, а именно — над магнием, так что его оксид должен иметь формулу BeO, откуда атомная масса бериллия получается равной десяти. Этот вывод вскоре был подтвержден определениями атомной массы бериллия по плотности пара его хлорида.

Точно так же периодическая система дала толчок к исправлению атомных масс некоторых элементов. Например, цезию раньше приписывали атомную массу 123,4. Менделев же, располагая элементы в таблицу, нашел, что по своим свойствам цезий должен стоять в главной подгруппе первой группы под рубидием и потому будет иметь атомную массу около 130. Современные определения показывают, что атомная масса цезия равна 132,9054.

И в настоящее время периодический закон остается путеводной нитью и руководящим принципом химии. Именно на его основе были искусственно созданы в последние десятилетия трансурановые элементы, расположенные в периодической системе после урана. Один из них — элемент № 101, впервые полученный в 1955 г., — в честь великого русского ученого был назван *менделевием*.

Открытие периодического закона и создание системы химических элементов имело огромное значение не только для химии, но и для философии, для всего нашего миропонимания. Менделеев показал, что химические элементы составляют стройную систему, в основе которой лежит фундаментальный закон природы. В этом нашло выражение положение материалистической диалектики о взаимосвязи и взаимообусловленности явлений природы. Вскрывая зависимость между свойствами химических элементов и массой их атомов, периодический закон явился блестящим подтверждением одного из всеобщих законов развития природы — закона перехода количества в качество.

Последующее развитие науки позволило, опираясь на периодический закон, гораздо глубже познать строение вещества, чем это было возможно при жизни Менделеева. Разработанная в XX веке

теория строения атома в свою очередь дала периодическому закону и периодической системе элементов новое, более глубокое освещение. Блестящее подтверждение нашли пророческие слова Менделеева: «Периодическому закону не грозит разрушение, а обещаются только надстройка и развитие».

Глава III СТРОЕНИЕ АТОМА. РАЗВИТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Долгое время в науке господствовало мнение, что атомы неделимы, т. е. не содержат более простых составных частей. Считалось также, что атомы неизменны: атом данного элемента ни при каких условиях не может превращаться в атом какого-либо другого элемента.

Однако в конце XIX века был установлен ряд фактов, свидетельствовавших о сложном составе атомов и о возможности их взаимопревращений. Сюда относится, прежде всего, открытие электрона английским физиком Дж. Дж. Томсоном в 1897 г.

Электрон — элементарная частица, обладающая наименьшим существующим в природе отрицательным электрическим зарядом ($1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл). Масса электрона равна $9{,}1095 \cdot 10^{-28}$ г, т. е. почти в 2000 раз меньше массы атома водорода. Было установлено, что электроны могут быть выделены из любого элемента: так, они служат переносчиками тока в металлах, обнаруживаются в пламени, испускаются многими веществами при нагревании, освещении или рентгеновском облучении. Отсюда следует, что электроны содержатся в атомах всех элементов. Но электроны заряжены отрицательно, а атомы не обладают электрическим зарядом, они электронейтральны. Следовательно, в атомах, кроме электронов, должны содержаться какие-то другие, положительно заряженные частицы. Иначе говоря, *атомы представляют собой сложные образования, построенные из более мелких структурных единиц.*

Большую роль в установлении сложной природы атома и расшифровке его структуры сыграло открытие и изучение радиоактивности.

20. Радиоктивность. Радиоактивностью было названо явление испускания некоторыми элементами излучения, способного проникать через вещества, ионизировать воздух, вызывать почернение фотографических пластинок*. Впервые (в 1896 г.) это явление обнаружил у соединений урана французский физик А. Беккерель. Вскоре Мария Кюри-Склодовская установила, что радиоактивностью обладают и соединения тория. В 1898 г. она вместе со

* Более точное определение понятия радиоактивности дано в § 36.



Мария Кюри-Склодовская (1867—1934)

своим супругом, французским физиком Пьером Кюри, открыла в составе урановых руд два новых радиоактивных элемента, названных по ее предложению *полонием* (от латинского Polonia — Польша) и *радием* (от латинского radius — луч). Новые элементы оказались гораздо более мощными источниками радиоактивного излучения, чем уран и торий.

Мария Кюри-Склодовская родилась в Варшаве 7 ноября 1867 г. В юности она принимала горячее участие в революционном движении, работая в кружке, организованном учениками ее отца, преподавателя математики и физики в гимназии. Окончив университет в Париже, Склодовская вместе с Пьером Кюри занялась изучением радиоактивности. За блестящие открытия в этой области ей была присвоена ученая степень доктора физических наук. После смерти мужа (в 1906 г.) Кюри-Склодовская продолжала научную деятельность по изучению радиоактивных элементов. В 1910 году ею впервые был получен металлический радий. Кюри-Склодовская дважды награждена Нобелевской премией (по химии и по физике). С 1926 г. была почетным членом Академии наук СССР.

Исследованиями супругов Кюри и английского физика Э. Резерфорда было установлено, что радиоактивное излучение неоднородно: под действием магнитного поля оно разделяется на три пучка, один из которых не изменяет своего первоначального направления, а два другие отклоняются в противоположные стороны.

Лучи, не отклоняющиеся в магнитном поле и, следовательно, не несущие электрического заряда, получили название γ-лучей. Они представляют собой электромагнитное излучение, сходное с рентгеновскими лучами и обладающее очень большой проникающей способностью.

Отклонение двух других пучков под действием магнитного поля показывает, что эти пучки состоят из электрически заряженных частиц. Противоположные же направления наблюдаемых отклонений свидетельствуют о том, что в состав одного пучка входят отрицательно заряженные частицы (этот вид излучения получил название β-лучей), а в состав другого (названного α-лучами) — частицы, обладающие положительным зарядом. β-Лучи оказались потоком быстро движущихся электронов. Это еще раз подтвердило, что электроны входят в состав атомов.

Что же касается положительно заряженных α-лучей, то, как выяснилось, они состоят из частиц, масса которых равна массе атома гелия, а абсолютная величина заряда — удвоенному заряду электрона. Прямым опытом Резерфорд доказал, что эти частицы представляют собой заряженные атомы гелия. Он поместил тон-

костенную ампулу с небольшим количеством радия внутрь большой пробирки, из которой после этого был удален воздух. α-Излучение проникало через тонкие стенки внутренней ампулы, но задерживалось толстыми стенками внешней пробирки, так что α-частицы оставались в пространстве между ампулой и пробиркой. С помощью спектрального анализа в этом пространстве было обнаружено присутствие гелия.



Эрнест Резерфорд (1871—1937)

Результаты опыта означали, что атомы радия в процессе радиоактивного излучения распадаются, превращаясь в атомы других элементов,— в частности, в атомы гелия. Впоследствии было показано, что другим продуктом распада радия является элемент радон, также обладающий радиоактивностью и принадлежащий к семейству благородных газов. Аналогичные выводы были получены при исследовании других радиоактивных элементов.

Эрнест Резерфорд, один из крупнейших ученых в области радиоактивности и строения атома, родился 30 августа 1871 г. в Нельсоне (Новая Зеландия); был профессором физики в Монреальском университете (Канада), затем с 1907 г. в Манчестере, а с 1919 г. в Кембридже и Лондоне.

С 1900 г. Резерфорд занимался изучением явления радиоактивности. Он открыл три вида лучей, испускаемых радиоактивными веществами; предложил (вместе с Содди) теорию радиоактивного распада; доказал образование гелия при многих радиоактивных процессах, открыл ядро атома и разработал ядерную модель атома, чем заложил основы современного учения о строении атома. В 1919 г. впервые осуществил искусственное превращение некоторых стабильных элементов, бомбардируя их α-частицами. В 1908 г. награжден Нобелевской премией. Был избран почетным членом Академии наук СССР.

21. Ядерная модель атома. Изучение радиоактивности подтвердило сложность состава атомов. Встал вопрос о строении атома, о его внутренней структуре.

Согласно модели, предложенной в 1903 г. Дж. Дж. Томсоном, атом состоит из положительного заряда, равномерно распределенного по всему объему атома, и электронов, колеблющихся внутри этого заряда. Для проверки гипотезы Томсона и более точного определения внутреннего строения атома Э. Резерфорд провел серию опытов по рассеянию α-частиц тонкими металлическими пластинками. Схема такого опыта изображена на рис. 2. Источник α-излучения *И* помещали в свинцовый кубик *К* с просверленным в нем каналом, так что удавалось получить поток α-частиц, летящих в определенном направлении. Попадая на экран *Э*, покрытый сульфидом цинка, α-частицы вызывали его свечение, причем

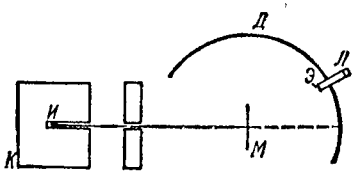


Рис. 2. Схема опыта по рассеянию α-частиц.

в лупу *Л* можно было увидеть и подсчитать отдельные вспышки, возникающие на экране при попадании на него каждой α-частицы. Между источником излучения и экраном помещали тонкую металлическую фольгу *М*. По вспышкам на экране можно было судить о рассеянии α-частиц, т. е. об их отклонении от первоначального направления при прохождении через слой металла.

Оказалось, что большинство α-частиц проходит через фольгу, не изменяя своего направления, хотя толщина металлического листочка соответствовала сотням тысяч атомных диаметров. Но некоторая доля α-частиц все же отклонялась на небольшие углы, а изредка α-частицы резко изменяли направление своего движения и даже отбрасывались назад, как бы натолкнувшись на массивное препятствие. Случаи такого резкого отклонения α-частиц можно было наблюдать, перемещая экран с лупой по дуге *Д*.

Из результатов этих опытов следовало, что подавляющая часть пространства, занимаемого атомом металла, не содержит тяжелых частиц — там могут находиться только электроны. Ведь масса электрона почти в 7500 раз меньше массы α-частицы, так что столкновение с электроном практически не может повлиять на направление движения α-частицы. Случаи же резкого отклонения и даже отбрасывания α-частиц означают, что в атоме есть какое-то тяжелое ядро, в котором сосредоточена преобладающая часть всей массы атома. Это ядро занимает очень маленький объем — именно поэтому α-частицы так редко с ним сталкиваются — и должно обладать положительным зарядом, который и вызывает отталкивание одноименно заряженных α-частиц.

Исходя из этих соображений, Резерфорд в 1911 г. предложил следующую схему строения атома, получившую название *ядерной модели атома*. Атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена преобладающая часть массы атома, и вращающихся вокруг него электронов. Положительный заряд ядра нейтрализуется суммарным отрицательным зарядом электронов, так что атом в целом электронейтрален. Возникающая вследствие вращения электронов центробежная сила уравновешивается силой электростатического притяжения электронов к противоположно заряженному ядру. Размеры ядра очень малы по сравнению с размерами атома в целом: диаметр атома — величина порядка 10^{-8} см, а диаметр ядра — порядка 10^{-13}—10^{-12} см.

Чем больше заряд атомного ядра, тем сильнее будет отталкиваться от него α-частица, тем чаще будут встречаться случаи сильных отклонений α-частиц, проходящих через слой металла, от первоначального направления движения. Поэтому опыты по рассея-

нию α-частиц дают возможность не только обнаружить существование атомного ядра, но и определить его заряд. Уже из опытов Резерфорда следовало, что *заряд ядра* (выраженный в единицах заряда электрона) *численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе.* Это было подтверждено Г. Мозли, установившим в 1913 г. простую связь между длинами волн определенных линий рентгеновского спектра элемента и его порядковым номером, и Д. Чедвиком, с большой точностью определившим в 1920 г. заряды атомных ядер ряда элементов по рассеянию α-частиц.

Был установлен физический смысл порядкового номера элемента в периодической системе: *порядковый номер оказался важнейшей константой элемента, выражающей положительный заряд ядра его атома.* Из электронейтральности атома следует, что и число вращающихся вокруг ядра электронов равно порядковому номеру элемента.

Это открытие дало новое обоснование расположению элементов в периодической системе. Вместе с тем оно устраняло и кажущееся противоречие в системе Менделеева — положение некоторых элементов с бóльшей атомной массой впереди элементов с меньшей атомной массой (теллур и иод, аргон и калий, кобальт и никель). Оказалось, что противоречия здесь нет, так как место элемента в системе определяется зарядом атомного ядра. Было экспериментально установлено, что заряд ядра атома теллура равен 52, а атома иода — 53; поэтому теллур, несмотря на бóльшую атомную массу, должен стоять до иода. Точно так же заряды ядер аргона и калия, никеля и кобальта полностью отвечают последовательности расположения этих элементов в системе.

Итак, заряд атомного ядра является той основной величиной, от которой зависят свойства элемента и его положение в периодической системе. Поэтому периодический закон Менделеева в настоящее время можно сформулировать следующим образом:

> **Свойства элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.**

Определение порядковых номеров элементов по зарядам ядер их атомов позволило установить общее число мест в периодической системе между водородом, имеющим порядковый номер 1, и ураном (порядковый номер 92), считавшимся в то время последним членом периодической системы элементов. Когда создавалась теория строения атома, оставались незанятыми места 43, 61, 72, 75, 85 и 87, что указывало на возможность существования еще неоткрытых элементов. И действительно, в 1922 г. был открыт элемент *гафний*, который занял место 72; затем в 1925 г. — *рений*, занявший место 75. Элементы, которые должны занять остальные четыре свободных места таблицы, оказались радиоактивными и в природе

не найдены, однако их удалось получить искусственным путем. Новые элементы получили названия *технеций* (порядковый номер 43), *прометий* (61), *астат* (85) и *франций* (87). В настоящее время все клетки периодической системы между водородом и ураном заполнены. Однако сама периодическая система не является завершенной, о чем свидетельствует открытие трансурановых (зауановых) элементов (подробнее см. § 37).

22. Атомные спектры. Развитая Резерфордом ядерная модель была крупным шагом в познании строения атома. Основные черты этой модели — наличие в атоме положительно заряженного тяжелого ядра, окруженного электронами — выдержали испытание временем и подтверждены большим числом экспериментов. Однако модель Резерфорда в некоторых отношениях противоречила твердо установленным фактам. Отметим два таких противоречия.

Во-первых, теория Резерфорда не могла объяснить устойчивости атома. Электрон, вращающийся вокруг положительно заряженного ядра, должен, подобно колеблющемуся электрическому заряду, испускать электромагнитную энергию в виде световых волн. Но, излучая свет, электрон теряет часть своей энергии, что приводит к нарушению равновесия между центробежной силой, связанной с вращением электрона, и силой электростатического притяжения электрона к ядру. Для восстановления равновесия электрон должен переместиться ближе к ядру. Таким образом, электрон, непрерывно излучая электромагнитную энергию и двигаясь по спирали, будет приближаться к ядру. Исчерпав всю свою энергию, он должен «упасть» на ядро, — и атом прекратит свое существование. Этот вывод противоречит реальным свойствам атомов, которые представляют собой устойчивые образования и могут существовать, не разрушаясь, чрезвычайно долго.

Во-вторых, модель Резерфорда приводила к неправильным выводам о характере атомных спектров. Напомним, что при пропускании через стеклянную или кварцевую призму света, испускаемого раскаленным твердым или жидким телом, на экране, поставленном за призмой, наблюдается так называемый *сплошной спектр*, видимая часть которого представляет собой цветную полосу, содержащую все цвета радуги*. Это явление объясняется тем, что излучение раскаленного твердого или жидкого тела состоит из электромагнитных волн всевозможных частот. Волны различной частоты неодинаково преломляются призмой и попадают на разные места экрана.

Для получения спектра вместо призмы можно воспользоваться *дифракционной решеткой*. Последняя представляет собой стеклянную пластинку, на поверхности которой на очень близком расстоянии друг от друга нане-

* Спектр простирается и за пределы частот, соответствующих видимому свету, — в *ультрафиолетовую* (более высокие частоты) и *инфракрасную* (более низкие частоты) области.

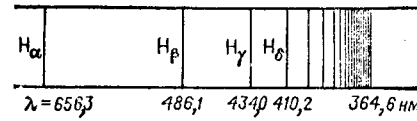


Рис. 3. Схема атомного спектра водорода в видимой области.
(На рисунке указаны принятые обозначения отдельных линий и длины волн).

сены тонкие параллельные штрихи (до 1500 штрихов на 1 мм). Проходя сквозь такую решетку, свет разлагается и образует спектр, аналогичный полученному при помощи призмы. Дифракция присуща всякому волновому движению и служит одним из основных доказательств волновой природы света.

Излучение, испускаемое твердыми телами или жидкостями, всегда дает сплошной спектр. Излучение, испускаемое раскаленными газами и парами, в отличие от излучения твердых тел и жидкостей, содержит только определенные длины волн. Поэтому вместо сплошной полосы на экране получается ряд отдельных цветных линий, разделенных темными промежутками. Число и расположение этих линий зависят от природы раскаленного газа или пара. Так, пары калия дают спектр, состоящий из трех линий — двух красных и одной фиолетовой; в спектре паров кальция несколько красных, желтых и зеленых линий и т. д. Такие спектры называются *линейчатыми*. На рис. 3 приведено в качестве примера изображение атомного спектра водорода в видимой и близкой ультрафиолетовой области. Тот факт, что атомы каждого элемента дают вполне определенный, присущий только этому элементу спектр, причем интенсивность соответствующих спектральных линий тем выше, чем больше содержание элемента во взятой пробе, широко применяется для определения качественного и количественного состава веществ и материалов. Этот метод исследования называется *спектральным анализом*.

Как было указано выше, электрон, вращающийся вокруг ядра, должен приближаться к ядру, непрерывно меняя скорость своего движения. Частота испускаемого им света определяется частотой его вращения и, следовательно, должна непрерывно меняться. Это означает, что спектр излучения атома должен быть непрерывным, сплошным, а это не соответствует действительности. Таким образом, теория Резерфорда не смогла объяснить ни существования устойчивых атомов, ни наличия у них линейчатых спектров.

Существенный шаг в развитии представлений о строении атома сделал в 1913 г. Нильс Бор, предложивший теорию, объединяющую ядерную модель атома с *квантовой теорией света*.

23. Квантовая теория света. В 1900 г. Планк* показал, что способность нагретого тела к лучеиспусканию можно правильно количественно описать, только предположив, что *лучистая энергия*

* Макс Планк (1858—1947) — крупный немецкий физик, лауреат Нобелевской премии. Основные труды Планка посвящены термодинамике и тепловому излучению. Введенное Планком представление о квантовом характере излучения и поглощения энергии сыграло весьма важную роль в развитии современного естествознания.

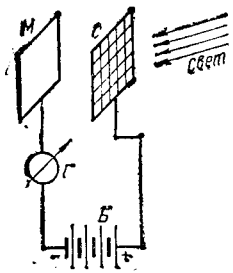


Рис. 4. Схема установки для наблюдения фотоэлектрического эффекта:
М — пластинка испытуемого металла; *С* — металлическая сетка; *Б* — источник постоянного электрического напряжения; *Г* — гальванометр.

испускается и поглощается телами не непрерывно, а дискретно, т. е. отдельными порциями — квантами. При этом энергия E каждой такой порции связана с частотой излучения ν соотношением, получившим название уравнения Планка:

$$E = h\nu$$

Здесь коэффициент пропорциональности h, так называемая постоянная Планка, — универсальная константа, равная $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Сам Планк долгое время полагал, что испускание и поглощение света квантами есть свойство излучающих тел, а не самого излучения, которое способно иметь любую энергию и поэтому могло бы поглощаться непрерывно. Однако в 1905 г. А. Эйнштейн, анализируя явление фотоэлектрического эффекта, пришел к выводу, что электромагнитная (лучистая) энергия существует только в форме квантов и что, следовательно, излучение представляет собой поток неделимых материальных «частиц» (фотонов), энергия которых определяется уравнением Планка.

Фотоэлектрическим эффектом называется испускание металлом электронов под действием падающего на него света. Это явление было подробно изучено в 1888—1890 гг. А. Г. Столетовым *. Схема установки для измерения фотоэффекта изображена на рис. 4. Если поместить установку в вакуум и подать на пластинку M отрицательный потенциал, то тока в цепи наблюдаться не будет, поскольку в пространстве между пластинкой и сеткой нет заряженных частиц, способных переносить электрический ток. Но при освещении пластинки источником света гальванометр обнаруживает возникновение тока (называемого фототоком), носителями которого служат электроны, вырываемые светом из металла.

Оказалось, что при изменении интенсивности освещения изменяется только число испускаемых металлом электронов, т. е. сила фототока. Но максимальная кинетическая энергия каждого вылетевшего из металла электрона не зависит от интенсивности освещения, а изменяется только при изменении частоты падающего на металл света. Именно с увеличением длины волны (т. е. с уменьшением частоты **) энергия испускаемых металлом электронов уменьшается, а затем, при определенной для каждого металла длине волны, фотоэффект исчезает и не проявляется даже при очень высокой интенсивности освещения. Так, при освещении красным или оранжевым светом натрий не проявляет фотоэффекта и начинает испускать электроны только при длине волны, меньшей

* Александр Григорьевич Столетов (1839—1896) — крупный русский физик, профессор Московского университета. Осуществил исследование магнитных свойств железа, имевшее большое теоретическое и практическое значение. Установил основные законы фотоэлектрического эффекта, показал возможность непосредственного превращения световой энергии в электрическую. В своих работах философского содержания выступал как убежденный материалист.

** Напомним, что длина волны света λ и его частота ν связаны соотношением $\lambda\nu = c$, где c — скорость света.

590 нм (желтый свет), у лития фотоэффект обнаруживается при еще меньших длинах волн, начиная с 516 нм (зеленый свет), а вырывание электронов из платины под действием видимого света вообще не происходит и начинается только при облучении платины ультрафиолетовыми лучами.

Эти свойства фотоэлектрического эффекта совершенно необъяснимы с позиций классической волновой теории света, согласно которой эффект должен определяться (для данного металла) только количеством энергии, поглощаемой поверхностью металла в единицу времени, но не должен зависеть от типа излучения, падающего на металл. Однако эти же свойства получают простое и убедительное объяснение, если считать, что излучение состоит из отдельных порций, фотонов, обладающих вполне определенной энергией.

В самом деле, электрон в металле связан с атомами металла, так что для его вырывания необходима затрата определенной энергии. Если фотон обладает нужным запасом энергии (а энергия фотона определяется частотой излучения!), то электрон будет вырван, фотоэффект будет наблюдаться. В процессе взаимодействия с металлом фотон полностью отдает свою энергию электрону, ибо дробиться на части фотон не может. Энергия фотона будет частично израсходована на разрыв связи электрона с металлом, частично на сообщение электрону кинетической энергии движения. Поэтому максимальная кинетическая энергия выбитого из металла электрона не может быть больше разности между энергией фотона и энергией связи электрона с атомами металла. Следовательно, при увеличении числа фотонов, падающих на поверхность металла в единицу времени (т. е. при повышении интенсивности освещения), будет увеличиваться только число вырываемых из металла электронов, что приведет к возрастанию фототока, но энергия каждого электрона возрастать не будет. Если же энергия фотона меньше минимальной энергии, необходимой для вырывания электрона, фотоэффект не будет наблюдаться при любом числе падающих на металл фотонов, т. е. при любой интенсивности освещения.

Квантовая теория света, развитая Эйнштейном, смогла объяснить не только свойства фотоэлектрического эффекта, но и закономерности химического действия света, температурную зависимость теплоемкости твердых тел и ряд других явлений. Она оказалась чрезвычайно полезной и в развитии представлений о строении атомов и молекул.

Альберт Эйнштейн, выдающийся физик, родился 14 марта 1879 г. в Ульме (Германия), с 14 лет жил в Швейцарии. Работал преподавателем средней школы, экспертом патентного бюро, с 1909 г. был профессором Цюрихского университета (Швейцария), с 1914 до 1933 г. — профессор Берлинского университета. С 1933 г. в знак протеста против гитлеровского режима отказался от германского подданства и от звания члена Прусской Академии наук. С 1933 г. до конца жизни — профессор Института фундаментальных исследований в Принстоне (США).

С 1905 г Эйнштейн разработал частную, а к 1916 г. — общую теорию относительности, заложившую основы современных представлений о пространстве, тяготении и времени; осуществил основополагающие исследования в области квантовой теории света; ряд его важных работ посвящен теории броуновского движения, магнетизму и другим вопросам теоретической физики. В 1921 г. был награжден Нобелевской премией. В 1927 г.— почетный член Академии наук СССР.



Альберт Эйнштейн (1879—1955)

Из квантовой теории света следует что фотон неспособен дробиться: он взаимо-

действует как целое с электроном металла, выбивая его из пластинки; как целое он взаимодействует и со светочувствительным веществом фотографической пленки, вызывая ее потемнение в определенной точке, и т. д. В этом смысле фотон ведет себя подобно частице, т. е. проявляет корпускулярные свойства. Однако фотон обладает и волновыми свойствами: это проявляется в волновом характере распространения света, в способности фотона к интерференции и дифракции. Фотон отличается от частицы в классическом понимании этого термина тем, что его точное положение в пространстве, как и точное положение любой волны, не может быть указано. Но он отличается и от «классической» волны — неспособностью делиться на части. Объединяя в себе корпускулярные и волновые свойства, фотон не является, строго говоря, ни частицей, ни волной — ему присуща корпускулярно-волновая двойственность.

24. Строение электронной оболочки атома по Бору. Как уже указывалось, в своей теории Нильс Бор исходил из ядерной модели атома. Основываясь на положении квантовой теории света о прерывистой, дискретной природе излучения и на линейчатом характере атомных спектров, он сделал вывод, что энергия электронов в атоме не может меняться непрерывно, а изменяется скачками, т. е. дискретно. Поэтому в атоме возможны не любые энергетические состояния электронов, а лишь определенные, «разрешенные» состояния. Иначе говоря, энергетические состояния электронов в атоме квантованы. Переход из одного разрешенного состояния в другое совершается скачкообразно и сопровождается испусканием или поглощением кванта электромагнитного излучения.

Основные положения своей теории Бор сформулировал в виде постулатов (постулат — утверждение, принимаемое без доказательства), содержание которых сводится к следующему:

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по некоторым определенным круговым орбитам. Эти орбиты получили название стационарных.

2. Двигаясь по стационарной орбите, электрон *не излучает* электромагнитной энергии.

3. Излучение происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. При этом испускается или поглощается квант электромагнитного излучения, энергия которого равна разности энергии атома в конечном и исходном состояниях.

Последнее утверждение требует некоторых пояснений. Энергия электрона, вращающегося вокруг ядра, зависит от радиуса орбиты. Наименьшей энергией электрон обладает, находясь на ближайшей к ядру орбите (это так называемое нормальное состояние атома). Для того чтобы перевести электрон на более удаленную от ядра орбиту, нужно преодолеть притяжение электрона к положительно заряженному ядру, что требует затраты энергии. Этот процесс осуществляется при поглощении кванта света. Соответственно, энергия атома

при таком переходе увеличится, он перейдет в возбужденное состояние. Переход электрона в обратном направлении, т. е. с более удаленной орбиты на более близкую к ядру, приведет к уменьшению энергии атома; освободившаяся энергия будет выделена в виде кванта электромагнитного излучения. Если обозначить начальную энергию атома при нахождении электрона на более удаленной от ядра орбите через $E_н$, а конечную энергию атома для более близкой к ядру орбиты через $E_к$, то энергия кванта, излучаемого при перескоке электрона, выразится разностью: $E = E_н - E_к$. Принимая во внимание уравнение Планка $E = h\nu$, получим $h\nu = E_н - E_к$, откуда

$$\nu = (E_н - E_к)/h$$

Последнее уравнение позволяет вычислить возможные частоты (или длины волн) излучения, способного испускаться или поглощаться атомом, т. е. *рассчитать* спектр атома.

Постулаты Бора находились в резком противоречии с положениями классической физики. С точки зрения классической механики электрон может вращаться по любым орбитам, а классическая электродинамика не допускает движения заряженной частицы по круговой орбите без излучения. Но эти постулаты нашли свое оправдание в замечательных результатах, полученных Бором при расчете спектра атома водорода.

Здесь следует отметить, что работа Бора появилась в то время (1913 г.), когда атомные спектры многих элементов были изучены и спектральный анализ нашел уже обширные применения. Так, с помощью спектрального анализа были открыты благородные газы, причем гелий был сначала обнаружен в спектре Солнца и только позже — на Земле. Было ясно, что атомные спектры представляют собой своеобразные «паспорта» элементов. Однако язык этих «паспортов» оставался непонятным; были установлены лишь некоторые эмпирические правила, которые описывали расположение линий в атомных спектрах.

Теория Бора не только объяснила физическую природу атомных спектров как результата перехода атомных электронов с одних стационарных орбит на другие, но и впервые позволила рассчитывать спектры. Расчет спектра простейшего атома — атома водорода, выполненный Бором, дал блестящие результаты: вычисленное положение спектральных линий в видимой части спектра превосходно совпало с их действительным местоположением в спектре (см. рис. 3). При этом оказалось, что эти линии соответствуют переходу электрона с более удаленных орбит на вторую от ядра орбиту.

Бор не ограничился объяснением уже известных свойств спектра водорода, но на основе своей теории предсказал существование и местоположение неизвестных в то время спектральных серий водорода, находящихся в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра и связанных с переходом электрона на ближайшую к ядру орбиту и на орбиты, более удаленные от ядра, чем вторая. Все эти спектральные серии были впоследствии экспериментально обнаружены в замечательном согласии с расчетами Бора.

Расчет спектра атома водорода был блестящим успехом теории Бора.



Нильс Бор (1885—1962)

Нильс Бор, выдающийся датский физик, родился в 1885 г.; в 1911—1912 гг. работал в лаборатории Резерфорда; с 1916 г. профессор Копенгагенского университета, с 1920 г. до конца жизни возглавлял Институт теоретической физики этого университета.

Бор — глава крупной научной школы в области теоретической физики, автор первоначальной квантовой теории строения атома (1913—1916 гг.), послужившей исходным пунктом современной квантовомеханической теории строения атома; в 1913 г. установил принцип соответствия между классическими и квантовыми представлениями; ему принадлежат также работы по теоретическому объяснению периодического закона Д. И. Менделеева и по теории атомного ядра. В 1922 г. награжден Нобелевской премией. В 1929 г. избран иностранным членом Академии наук СССР.

И все же триумф теории Бора нельзя было считать полным. Она страдала внутренней противоречивостью, которую прекрасно сознавал сам Бор: наряду с постулатами, противоречившими законам механики и электродинамики, в теории Бора эти законы использовались для расчета сил, действующих на электрон в атоме. Оставался неясным и ряд вопросов, связанных с самими постулатами Бора, например: где находится электрон в процессе перехода с одной орбиты на другую? Как вытекает из теории относительности, ни один физический процесс не может распространяться со скоростью, превышающей скорость света. Поэтому переход электрона на новую орбиту, отделенную некоторым расстоянием от исходной, не совершается мгновенно, а длится некоторое время. В течение этого времени электрон должен находиться где-то между исходной и конечной орбитами. Но как раз такие промежуточные состояния «запрещаются» теорией, поскольку постулируется возможность пребывания электрона только на стационарных орбитах.

Наконец, несмотря на усовершенствования, внесенные в теорию Бора немецким физиком А. Зоммерфельдом и другими учеными (была принята во внимание возможность движения электрона в атоме не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам, по-разному расположенным в пространстве), эта теория не смогла объяснить некоторых важных спектральных характеристик многоэлектронных атомов и даже атома водорода. Например, оставалась неясной причина различной интенсивности линий в атомном спектре водорода.

Все же теория Бора была важным этапом в развитии представлений о строении атома; как и гипотеза Планка — Эйнштейна о световых квантах (фотонах), она показала, что нельзя автоматически распространять законы природы, справедливые для боль-

ших тел — объектов макромира, на ничтожно малые объекты микромира — атомы, электроны, фотоны. Поэтому и возникла задача разработки новой физической теории, пригодной для непротиворечивого описания свойств и поведения объектов микромира. При этом в случае макроскопических тел выводы этой теории должны совпадать с выводами классической механики и электродинамики (так называемый принцип соответствия, выдвинутый Бором).

Эта задача была решена в 20-х годах XX века, после возникновения и развития новой отрасли теоретической физики — квантовой или волновой механики.

25. Исходные представления квантовой механики. Создание квантовой механики произошло на пути обобщения представления о корпускулярно-волновой двойственности фотона на все объекты микромира и, прежде всего, на электроны.

Корпускулярные свойства фотона выражаются уравнением Планка

$$E = h\nu$$

согласно которому фотон неделим и существует в виде дискретного образования. Волновые же свойства фотона находят выражение в уравнении

$$\lambda\nu = c$$

связывающем длину волны λ электромагнитного колебания с его частотой ν и скоростью распространения c. Использование здесь понятия о длине волны предполагает, что фотон обладает волновыми свойствами.

Из этих уравнений получаем соотношение, связывающее корпускулярную характеристику фотона E с его волновой характеристикой λ:

$$E = hc/\lambda$$

Но фотон с энергией E обладает и некоторой массой m в соответствии с уравнением Эйнштейна (см. § 4):

$$E = mc^2$$

Из двух последних уравнений следует, что

$$mc^2 = hc/\lambda$$

откуда

$$\lambda = h/mc$$

Произведение массы тела на его скорость называется количеством движения тела, или его импульсом. Обозначая импульс фотона через p, окончательно получаем:

$$\lambda = h/p$$

Следует еще раз подчеркнуть, что полученное уравнение выведено, исходя из того, что фотону присущи как волновые, так и корпускулярные свойства.

В 1924 г. де Бройль* предположил, что корпускулярно-волновая двойственность присуща не только фотонам, но и электронам. Поэтому электрон должен проявлять волновые свойства, и для него, как и для фотона, должно выполняться последнее уравнение, которое часто называют уравнением де Бройля. Следовательно, для электрона с массой m и скоростью v можно написать:

$$\lambda = h/mv$$

Предположение де Бройля о наличии у электрона волновых свойств получило экспериментальное подтверждение уже в 1927 г., когда К. Д. Девиссоном и Л. Х. Джермером в США, Дж. П. Томсоном в Англии и П. С. Тарковским в СССР независимо друг от друга было установлено, что при взаимодействии пучка электронов с дифракционной решеткой (в качестве которой использовались кристаллы металлов) наблюдается такая же дифракционная картина, как и при действии на кристаллическую решетку металла пучка рентгеновских лучей; в этих опытах электрон вел себя как волна, длина которой в точности совпадала с вычисленной по уравнению де Бройля. В настоящее время волновые свойства электронов подтверждены большим числом опытов и широко используются в электронографии — методе изучения структуры веществ, основанном на дифракции электронов.

Оказалось также, что уравнение де Бройля справедливо не только для электронов и фотонов, но и для любых других микрочастиц. Так, для определения структуры веществ используется явление дифракции нейтронов (об этих элементарных частицах см. § 35).

Из последнего утверждения следует, что волновыми свойствами, наряду со свойствами корпускулярными, должны обладать и макротела, поскольку все они построены из микрочастиц. В связи с этим может возникнуть вопрос: почему волновые свойства окружающих нас тел никак не проявляются? Это связано с тем, что движущимся телам большой массы соответствует чрезвычайно малая длина волны, так как в уравнении $\lambda = h/mv$ масса тела входит в знаменатель. Даже для пылинки с массой 0,01 мг, движущейся со скоростью 1 мм/с, длина волны составляет примерно 10^{-21} см. Следовательно, волновые свойства такой пылинки могли бы проявиться, например, при взаимодействии с дифракционной решеткой, ширина щелей которой имеет порядок 10^{-21} см. Но такое расстояние значительно меньше размеров атома (10^{-8} см) и даже атомного ядра (10^{-13} — 10^{-12} см), так что при взаимодействии с реальными объектами волновые свойства пылинки никак не смогут проявиться. Между тем, электрону с массой $9 \cdot 10^{-28}$ г, движущемуся со скоростью 1000 км/с, соответствует длина волны $7{,}3 \cdot 10^{-8}$ см; дифракция такой волны может наблюдаться при взаимодействии электронов с атомами в кристаллах.

* Луи де Бройль (род. в 1892 г.) — французский физик, автор гипотезы о волновых свойствах материи, которая легла в основу квантовой механики. Работал также в области теории электронов, строения атомного ядра, теории распространения электромагнитных волн. В 1929 г. награжден Нобелевской премией, с 1958 г. — иностранный член Академии наук СССР.

Итак, *электронам*, как и фотонам, *присуща корпускулярно-волновая двойственность*. Корпускулярные свойства электрона выражаются в его способности проявлять свое действие только как целого. Волновые свойства электрона проявляются в особенностях его движения, в дифракции и интерференции электронов.

Таким образом, электрон — весьма сложное материальное образование. Еще в 1907 г., развивая положение о бесконечности процесса познания природы, В. И. Ленин писал: «Электрон, как и атом — неисчерпаем». Время подтвердило правильность этого утверждения. Человеческий разум глубоко проник во внутреннее строение атома, необычайно расширились и наши представления о природе электрона. Нет сомнения в том, что дальнейшее развитие науки вскроет еще более глубокие и сложные свойства объектов микромира.

26. Волновая функция. Исходя из представления о наличии у электрона волновых свойств. Шредингер* в 1925 г. предположил, что состояние движущегося в атоме электрона должно описываться известным в физике уравнением стоячей электромагнитной волны. Подставив в это уравнение вместо длины волны ее значение из уравнения де Бройля ($\lambda = h/mv$), он получил новое уравнение, связывающее энергию электрона с пространственными координатами и так называемой волновой функцией ψ, соответствующей в этом уравнении амплитуде трехмерного волнового процесса**.

Особенно важное значение для характеристики состояния электрона имеет волновая функция ψ. Подобно амплитуде любого волнового процесса, она может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Однако величина ψ^2 всегда положительна. При этом она обладает замечательным свойством: чем больше значение ψ^2 в данной области пространства, тем выше *вероятность* того, что электрон проявит здесь свое действие, т. е. что его существование будет обнаружено в каком-либо физическом процессе.

Более точным будет следующее утверждение: *вероятность обнаружения электрона в некотором малом объеме ΔV выражается произведением $\psi^2 \Delta V$*. Таким образом, сама величина ψ^2 выражает плотность вероятности нахождения электрона в соответствующей области пространства[3*].

---

* Эрвин Шредингер (1887—1961) — австрийский физик, один из основоположников квантовой механики. В 1933 г. награжден Нобелевской премией, с 1934 г. — иностранный член Академии наук СССР.

** Мы не приводим уравнения Шредингера ввиду его математической сложности. Это уравнение и способы его решения рассматриваются в курсах физики и физической химии.

3* Уяснению понятия «плотность вероятности» может помочь следующая аналогия: вероятность связана с плотностью вероятности ψ^2 так же, как масса тела m, занимающего объем ΔV, связана с плотностью тела $\rho (m = \rho \Delta V)$.

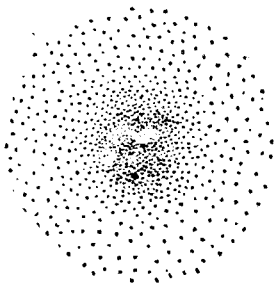


Рис. 5. Электронное облако атома водорода.

Для уяснения физического смысла квадрата волновой функции рассмотрим рис. 5, на котором изображен некоторый объем вблизи ядра атома водорода. Плотность размещения точек на рис. 5 пропорциональна значению ψ^2 в соответствующем месте: чем больше величина ψ^2, тем гуще расположены точки. Если бы электрон обладал свойствами материальной точки, то рис. 5 можно было бы получить, многократно наблюдая атом водорода и каждый раз отмечая местонахождение электрона: плотность размещения точек на рисунке была бы тем больше, чем чаще обнаруживается электрон в соответствующей области пространства или, иначе говоря, чем больше вероятность обнаружения его в этой области.

Мы знаем, однако, что представление об электроне как о материальной точке не соответствует его истинной физической природе. Поэтому рис. 5 правильнее рассматривать как схематическое изображение электрона, «размазанного» по всему объему атома в виде так называемого *электронного облака*: чем плотнее расположены точки в том или ином месте, тем больше здесь плотность электронного облака. Иначе говоря, *плотность электронного облака пропорциональна квадрату волновой функции.*

Представление о состоянии электрона как о некотором облаке электрического заряда оказывается очень удобным, хорошо передает основные особенности поведения электрона в атомах и молекулах и будет часто использоваться в последующем изложении. При этом, однако, следует иметь в виду, что электронное облако не имеет определенных, резко очерченных границ: даже на большом расстоянии от ядра существует некоторая, хотя и очень малая, вероятность обнаружения электрона. Поэтому под электронным облаком условно будем понимать область пространства вблизи ядра атома, в которой сосредоточена преобладающая часть (например, 90 %) заряда и массы электрона. Более точное определение этой области пространства дано на стр. 75.

27. Энергетическое состояние электрона в атоме. Для электрона, находящегося под действием сил притяжения к ядру, уравнение Шредингера имеет решения не при любых, а только при определенных значениях энергии. Таким образом, квантованность энергетических состояний электрона в атоме (т. е. первый постулат Бора) оказывается следствием присущих электрону волновых свойств и не требует введения особых постулатов.

Для лучшего понимания последнего утверждения рассмотрим упрощенную модель атома, «одномерный атом», в котором электрон может совершать лишь колебательные движения между

крайними точками. Будем считать также, что границы атома непроницаемы для электрона, так что он может находиться только внутри атома. Мы уже знаем, что состояние электрона в атоме характеризуется некоторой волной («волна де Бройля»). Но было бы неправильно представлять себе распространение этой волны как нечто подобное движению волны, образовавшейся на поверхности воды от брошенного камня: водяная волна неограниченно удаляется от места своего образования и постепенно расплывается, она не обладает устойчивостью во времени, тогда как электрон в атоме устойчив. Поэтому более правильной будет аналогия между состоянием электрона в атоме и состоянием звучащей струны, на которой образуются так называемые стоячие волны.

На рис. 6 схематически изображены стоячие волны, возникающие на колеблющейся струне, крайние точки которой закреплены. В точках, обозначенных буквой *n*, возникают пучности — здесь амплитуда колебания максимальна, в точках *y* струна не колеблется — это узлы, в которых амплитуда колебания равна нулю; в точках, расположенных между узлами и пучностями, амплитуда колебания имеет промежуточные значения. Поскольку конечные точки струны закреплены, здесь обязательно возникают узлы. В отличие от обычной «бегущей» волны, стоячая волна не перемещается в пространстве и не переносит энергии, которая лишь передается от одних точек струны к другим. Нетрудно видеть (рис. 6), что на струне с закрепленными концами длина стоячей волны может быть не любой, а только такой, чтобы на всей струне укладывалось целое число полуволн: одна (рис. 6, *а*), две (рис. 6, *б*), три (рис. 6, *в*) и т. д.

В рассматриваемой одномерной модели атома волна де Бройля тоже должна быть стоячей: это следует из того, что выйти за границы атома электрон не может и, следовательно, на границах атома волновая функция ψ (т. е. амплитуда волны) должна обращаться в нуль. Поэтому рис. 6 может рассматриваться как модель одномерного атома со стоячими волнами де Бройля, которые могут в этом атоме образоваться.

Если длина одномерного атома равна l, то для случаев *а*, *б* и *в* на рис. 6 длина волны де Бройля будет выражаться следующим образом:

$$\lambda_1 = 2l = 2l/1$$
$$\lambda_2 = l = 2l/2$$
$$\lambda_3 = 2l/3$$

Следовательно, стоячая волна может образоваться только при условии

$$\lambda = 2l/n$$

где n — 1, 2, 3, ..., т. е. целое число.

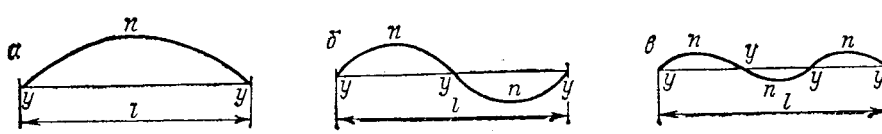


Рис. 6. Стоячие волны на струне.

С другой стороны, согласно уравнению де Бройля

$$\lambda = h/mv$$

Приравнивая правые части двух последних уравнений, получим для скорости электрона v выражение:

$$v = hn/2ml$$

Теперь, зная скорость электрона v, можно найти его кинетическую энергию E:

$$E = mv^2/2 = h^2n^2/8ml^2$$

Поскольку n — целое число, то последнее выражение показывает, что энергия электрона в одномерном атоме не может иметь произвольные значения: при $n = 1$ она равна величине дроби $h^2/8ml^2$, при $n = 2$ она в 4 раза больше, при $n = 3$ — в 9 раз больше и т. д. Таким образом, в случае одномерного атома волновые свойства электрона, выражаемые уравнением де Бройля, действительно имеют следствием квантованность энергетических состояний электрона. При этом допустимые уровни энергии электрона определяются значением целого числа n, получившего название квантового числа.

Разумеется, найденное выражение для энергии электрона относится к упрощенной модели атома. Но и для реального атома решение уравнения Шредингера также приводит к выводу о квантованности энергетических состояний электрона в атоме.

Модель одномерного атома позволяет понять, почему электрон, находящийся в атоме в стационарном состоянии, не излучает электромагнитной энергии (второй постулат теории Бора). Согласно модели Бора — Резерфорда, электрон в атоме совершал непрерывное движение с ускорением, т. е. все время менял свое состояние; в соответствии с требованиями электродинамики, он должен при этом излучать энергию. В одномерной модели атома стационарное состояние характеризуется образованием стоячей волны де Бройля; пока длина этой волны сохраняется постоянной, остается неизменным и состояние электрона, так что никакого излучения происходить не должно.

Становится ясным и вопрос о состоянии электрона при переходе из одного стационарного состояния в другое (в терминологии Бора — с одной стационарной орбиты на другую). Если, например, электрон из состояния, отвечающего рис. 6, *а*, переходит в состояние, соответствующее рис. 6, *б*, то во время этого перехода длина волны де Бройля будет иметь переменное значение, не отвечающее условию образования стоячей волны. Именно поэтому состояние электрона в этот промежуток времени будет неустойчивым; оно будет меняться до тех пор, пока длина волны де Бройля не будет вновь соответствовать условию образования стоячей волны, т. е. пока электрон не окажется в новом стационарном состоянии.

В упрощенной одномерной модели атома положение электрона относительно ядра определяется одной координатой, а его состояние — значением одного квантового числа. В двумерной (плоской) модели атома положение электрона определяется двумя координатами; в соответствии с этим, его состояние характеризуется значениями двух квантовых чисел. Аналогично в трехмерной (объемной) модели атома состояние электрона определяется значениями трех квантовых чисел. Наконец, изучение свойств электронов, входящих в состав реальных атомов, показало, что электрон обладает еще одной квантованной физической характеристикой (так называемый спин, см. § 30), не связанной с пространственным положением электрона. Таким образом, для полного описания состояния электрона в реальном атоме необходимо указать значения четырех квантовых чисел.

28. Главное квантовое число. Итак, в одномерной модели атома энергия электрона может принимать только определенные значения, иначе говоря — она *квантована*. Энергия электрона в реальном атоме также величина квантованная. Возможные энергетические состояния электрона в атоме определяются величиной главного квантового числа n, которое может принимать положительные целочисленные значения: 1, 2, 3 ... и т. д. Наименьшей энергией электрон обладает при $n = 1$; с увеличением n энергия электрона возрастает. Поэтому состояние электрона, характеризующееся определенным значением главного квантового числа, принято называть энергетическим уровнем электрона в атоме: при $n = 1$ электрон находится на первом энергетическом уровне, при $n = 2$ — на втором и т. д.

Главное квантовое число определяет и *размеры электронного облака*. Для того чтобы увеличить размеры электронного облака, нужно часть его удалить на большее расстояние от ядра. Этому препятствуют силы электростатического притяжения электрона к ядру, преодоление которых требует затраты энергии. Поэтому бо́льшим размерам электронного облака соответствует более высокая энергия электрона в атоме и, следовательно, большее значение главного квантового числа n. Электроны же, характеризующиеся одним и тем же значением главного квантового числа, образуют в атоме электронные облака приблизительно одинаковых размеров; поэтому можно говорить о существовании в атоме электронных слоев или электронных оболочек, отвечающих определенным значениям главного квантового числа.

Для энергетических уровней электрона в атоме (т. е. для электронных слоев, или оболочек), соответствующих различным значениям n, приняты следующие буквенные обозначения:

Главное квантовое число n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение энергетического уровня	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*

29. Орбитальное квантовое число. Формы электронных облаков. Не только энергия электрона в атоме (и связанный с ней размер электронного облака) может принимать лишь определенные значения. Произвольной не может быть и форма электронного облака. Она определяется орбитальным квантовым числом l (его называют также побочным, или азимутальным), которое может принимать целочисленные значения от 0 до $(n-1)$, где n — главное квантовое число. Различным значениям n отвечает разное число возможных значений l. Так, при $n=1$ возможно только одно значение орбитального квантового числа — нуль ($l=0$), при $n=2$ l может быть равным 0 или 1, при $n=3$ возможны значения l, равные 0, 1 и 2, вообще, данному значению главного квантового числа n соответствуют n различных возможных значений орбитального квантового числа.

Вывод о том, что формы атомных электронных облаков не могут быть произвольными, вытекает из физического смысла квантового числа l. Именно, оно определяет значение орбитального момента количества движения электрона; эта величина, как и энергия, является квантованной физической характеристикой состояния электрона в атоме.

Напомним, что орбитальным моментом количества движения $\vec{M}$ частицы, движущейся вокруг центра вращения по некоторой орбите, называется произведение $\vec{m}\vec{v}\vec{r}$, где m — масса частицы, $\vec{v}$ — ее скорость, $\vec{r}$ — радиус-вектор, соединяющий центр вращения с частицей (рис. 7). Важно отметить, что $\vec{M}$ — векторная величина; направление этого вектора перпендикулярно плоскости, в которой расположены векторы $\vec{v}$ и $\vec{r}$.

Определенной форме электронного облака соответствует вполне определенное значение орбитального момента количества движения электрона $\vec{M}$. Но поскольку $\vec{M}$ может принимать только дискретные значения, задаваемые орбитальным квантовым числом l, то формы электронных облаков не могут быть произвольными: каждому возможному значению l соответствует вполне определенная форма электронного облака.

Мы уже знаем, что энергия электрона в атоме зависит от главного квантового числа n. В атоме водорода энергия электрона полностью определяется значением n. Однако в многоэлектронных

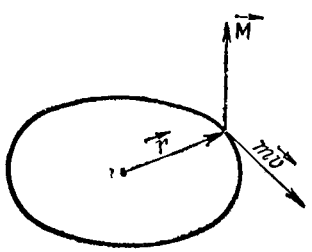


Рис. 7. К понятию об орбитальном моменте количества движения.

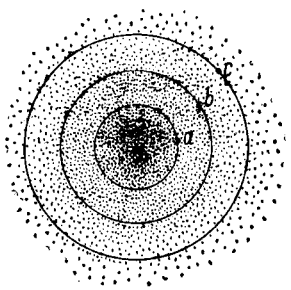


Рис. 8. К понятию о размерах и форме электронного облака.

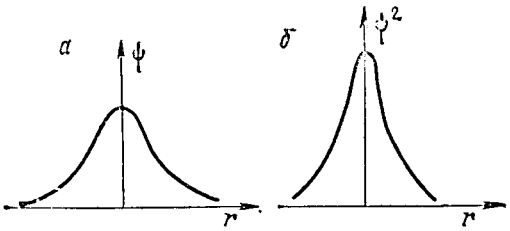
атомах энергия электрона зависит и от значения орбитального квантового числа l; причины этой зависимости будут рассмотрены в § 31. Поэтому состояния электрона, характеризующиеся различными значениями l, принято называть энергетическими подуровнями электрона в атоме. Этим подуровням присвоены следующие буквенные обозначения:

Орбитальное квантовое число	0	1	2	3
Обозначение энергетического подуровня	s	p	d	f

В соответствии с этими обозначениями говорят об s-подуровне, p-подуровне и т. д. Электроны, характеризующиеся значениями побочного квантового числа 0, 1, 2 и 3, называют соответственно s-электронами, p-электронами, d-электронами и f-электронами. При данном значении главного квантового числа n наименьшей энергией обладают s-электроны, затем p-, d- и f-электроны.

Состояние электрона в атоме, отвечающее определенным значениям n и l, записывается следующим образом: сначала цифрой указывается значение главного квантового числа, а затем буквой — орбитального квантового числа. Так, обозначение $2p$ относится к электрону, у которого $n=2$ и $l=1$, обозначение $3d$ — к электрону, у которого $n=3$ и $l=2$.

Электронное облако не имеет резко очерченных в пространстве границ. Поэтому понятие о его размерах и форме требует уточнения. Рассмотрим в качестве примера электронное облако $1s$-электрона в атоме водорода (рис. 8). В точке a, находящейся на некотором расстоянии от ядра, плотность электронного облака определяется квадратом волновой функции ψ_a^2. Проведем через точку a поверхность равной электронной плотности, соединяющую точки, в которых плотность электронного облака характеризуется тем же значением ψ_a^2. В случае $1s$-электрона такая поверхность окажется сферой, внутри которой заключена некоторая часть электронного облака (на рис. 8 сечение этой сферы плоскостью рисунка изображено окружностью, проходящей через точку a). Выберем теперь точку b, находящуюся на большем расстоянии от ядра, и также проведем через нее поверхность равной электронной плотности. Эта поверхность тоже будет обладать сферической формой, но внутри ее будет заключена бóльшая часть электронного облака, чем внутри сферы a. Пусть, наконец, внутри поверхности равной электронной плотности, проведенной через некоторую точку c, заключена преобладающая часть электронного облака; обычно эту поверхность проводят так, чтобы она заключала 90 % заряда и массы электрона. Такая поверхность называется граничной поверхностью, и именно ее форму и размеры принято считать формой и размерами электронного облака. Граничная поверхность $1s$-электрона представляет собой сферу, однако граничные поверхности p- и d-электронов имеют более сложную форму (см. ниже).



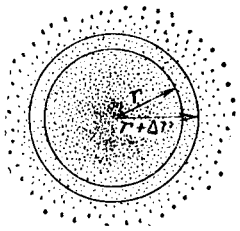


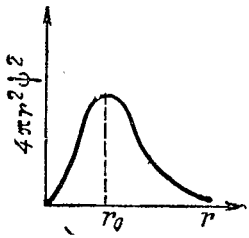
Рис. 9. Графики функций ψ и ψ^2 для 1*s*-электрона.
Рис. 10. Электронное облако 1*s*-электрона.

На рис. 9 изображены значения волновой функции ψ (рис. 9, *а*) и ее квадрата (рис. 9, *б*) для 1*s*-электрона в зависимости от расстояния от ядра r. Изображенные кривые не зависят от направления, в котором откладывается измеряемое расстояние r; это означает, что *электронное облако 1s-электрона обладает сферической симметрией*, т. е. имеет форму шара. Кривая на рис. 9, *а* расположена по одну сторону от оси расстояний (ось абсцисс). Отсюда следует, что волновая функция 1*s*-электрона обладает постоянным знаком; будем считать его положительным.

Рис. 9, *б* показывает также, что при увеличении расстояния от ядра величина ψ^2 монотонно убывает. Это означает, что по мере удаления от ядра плотность электронного облака 1*s*-электрона уменьшается; иллюстрацией этого вывода может служить рис. 5.

Это не означает, однако, что с ростом r вероятность обнаружить 1*s*-электрон тоже монотонно убывает. На рис. 10 выделен тонкий слой, заключенный между сферами с радиусами r и $(r + \Delta r)$, где Δr — некоторая малая величина. С ростом r плотность электронного облака в рассматриваемом сферическом слое уменьшается; но одновременно возрастает объем этого слоя, равный $4\pi r^2 \Delta r$. Как указывалось в § 26, вероятность обнаружить электрон в малом объеме ΔV выражается произведением $\psi^2 \Delta V$. В данном случае $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$; следовательно, вероятность обнаружения электрона в сферическом слое, заключенном между r и $(r + \Delta r)$, пропорциональна величине $4\pi r^2 \psi^2$. В этом произведении с увеличением r множитель $4\pi r^2$ возрастает, а множитель ψ^2 убывает. При малых значениях r величина $4\pi r^2$ возрастает быстрее, чем убывает ψ^2, при больших — наоборот. Поэтому произведение $4\pi r^2 \psi^2$, характеризующее вероятность обнаружения электрона на расстоянии r от ядра, с увеличением r проходит через максимум.

Зависимость величины $4\pi r^2 \psi^2$ от r изображена для 1*s*-электрона на рис. 11 (подобные графики называются графиками радиального распределения вероятности нахождения электрона). Как показывает рис. 11, вероятность обнаружить 1*s*-электрон на малых расстояниях от ядра близка к нулю, так как r мало. Ничтожно мала и вероятность обнаружения электрона на очень большом расстоянии от ядра: здесь близок к нулю мно-



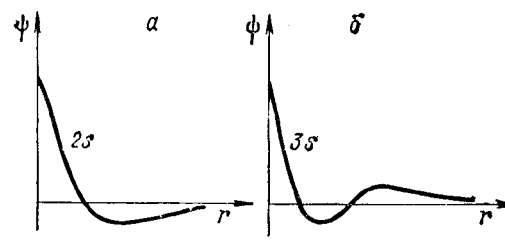


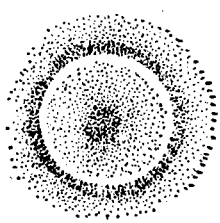
Рис. 11. График радиального распределения вероятности для 1 -электрона.

Рис. 12. Графики волновой функции для 2*s*-(*а*) и 3*s*-электронов (*б*).

житель ψ^2 (см. рис. 9, *б*). На некотором расстоянии от ядра r_0 вероятность обнаружения электрона имеет максимальное значение. Для атома водорода это расстояние равно 0,053 нм, что совпадает с вычисленным Бором значением радиуса ближайшей к ядру орбиты электрона. Однако трактовка этой величины в теории Бора и с точки зрения квантовой механики различна: согласно Бору, электрон в атоме водорода *находится* на расстоянии 0,053 нм от ядра, а с позиций квантовой механики этому расстоянию соответствует лишь *максимальная вероятность* обнаружения электрона.

Электронные облака *s*-электронов второго, третьего и последующих слоев обладают, как и в случае 1*s*-электронов, сферической симметрией, т. е. характеризуются шарообразной формой. Однако здесь волновая функция при увеличении расстояния от ядра меняется более сложным образом. Как показывает рис. 12, зависимость ψ от r для 2*s*- и 3*s*-электронов не является монотонной, на разных расстояниях от ядра волновая функция имеет различный знак, а на соответствующих кривых есть узловые точки (или узлы), в которых значение волновой функции равно нулю. В случае 2*s*-электрона имеется один узел, в случае 3*s*-электрона — 2 узла и т. д. В соответствии с этим, структура электронного облака здесь также сложнее, чем у 1*s*-электрона. На рис. 13 в качестве примера схематически изображено электронное облако 2*s*-электрона.

Более сложный вид имеют и графики радиального распределения вероятности для 2*s*- и 3*s*-электронов (рис. 14). Здесь



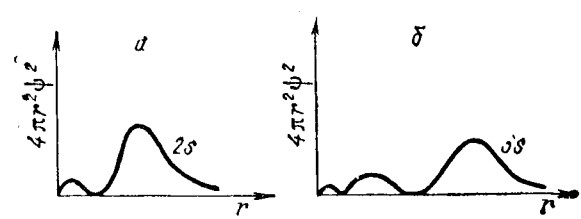
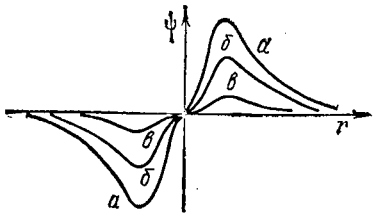


Рис. 13. Схематическое изображение электронного облака 2*s*-электрона.

Рис. 14. Графики радиального распределения вероятности для 2*s*-(*а*) и 3*s*-электронов (*б*).



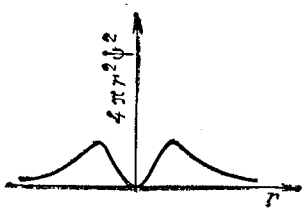


Рис. 15. График волновой функции $2p$ электрона.

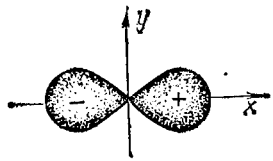
Рис. 16. График радиального распределения вероятности для $2p$-электрона.

появляется уже не один максимум, как в случае $1s$-электрона, а соответственно два или три максимума. При этом главный максимум располагается тем дальше от ядра, чем больше значение главного квантового числа n.

Рассмотрим теперь структуру электронного облака $2p$-электрона. При удалении от ядра по некоторому направлению волновая функция $2p$-электрона изменяется в соответствии с кривой, изображенной на рис. 15, *а*. По одну сторону от ядра (на рисунке — справа) волновая функция положительна, и здесь на кривой имеется максимум, по другую сторону от ядра (на рисунке — слева) волновая функция отрицательна, на кривой имеется минимум; в начале координат значение ψ обращается в нуль. В отличие от s-электронов, волновая функция $2p$-электрона не обладает сферической симметрией. Это выражается в том, что высота максимума (и соответственно глубина минимума) на рис. 15 зависит от выбранного направления радиуса-вектора r. В некотором направлении (для определенности будем считать его направлением оси координат x) высота максимума наибольшая (рис. 15, *а*). В направлениях, составляющих угол с осью x, высота максимума тем меньше, чем больше этот угол (рис. 15, *б*, *в*); если он равен 90°, то значение ψ в соответствующем направлении равно нулю при любом расстоянии от ядра.

График радиального распределения вероятности для $2p$-электрона (рис. 16) имеет вид, сходный с рис. 15, с той разницей, что вероятность обнаружения электрона на некотором расстоянии от ядра всегда положительна. Положение максимума на кривой распределения вероятности не зависит от выбора направления. Однако высота этого максимума зависит от направления: она наибольшая, когда радиус-вектор совпадает с направлением оси x, и убывает по мере отклонения радиуса-вектора от этого направления.

Такому распределению вероятности обнаружения $2p$-электрона соответствует форма электронного облака, напоминающая двойную грушу или гантель (рис. 17). Как видно, электронное облако сосредоточено вблизи оси x, а в плоскости yz, перпендикулярной этой оси, электронного облака нет: вероятность обнаружить здесь $2p$-электрон равна нулю. Знаки «+» и «—» на рис. 17 относятся



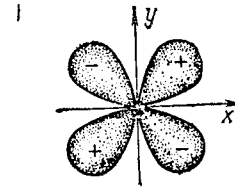


Рис. 17. Схематическое изображение электронного облака $2p$-электрона.
Рис. 18. Схематическое изображение электронного облака $3d$-электрона.

не к вероятности обнаружения электрона (она всегда положительна!), а к волновой функции ψ, которая в разных частях электронного облака имеет различный знак.

Рис. 17 приближенно передает форму электронного облака не только $2p$-электронов, но также и p-электронов третьего и последующих слоев. Но графики радиального распределения вероятности имеют здесь более сложный характер: вместо одного максимума, изображенного в правой части рис. 16, на соответствующих кривых появляются два максимума ($3p$-электрон), три максимума ($4p$-электрон) и т. д. При этом наибольший максимум располагается все дальше от ядра.

Еще более сложную форму имеют электронные облака d-электронов ($l=2$). Каждое из них представляет собой «четырехлепестковую» фигуру, причем знаки волновой функции в «лепестках» чередуются (рис. 18).

30. Магнитное и спиновое квантовые числа. В предыдущих параграфах мы выяснили, что размеры и формы электронных облаков в атоме могут быть не любыми, а только такими, которые соответствуют возможным значениям квантовых чисел n и l. Из уравнения Шредингера следует, что и ориентация электронного облака в пространстве не может быть произвольной: она определяется значением третьего, так называемого магнитного квантового числа m.

Магнитное квантовое число может принимать любые целочисленные значения — как положительные, так и отрицательные — в пределах от $+l$ до $-l$. Таким образом, для разных значений l число возможных значений m различно. Так, для s-электронов ($l=0$) возможно только одно значение m ($m=0$); для p-электронов ($l=1$) возможны три различных значения m ($-1, 0, +1$); при $l=2$ (d-электроны) m может принимать пять различных значений ($-2, -1, 0, +1, +2$). Вообще, некоторому значению l соответствует $(2l+1)$ возможных значений магнитного квантового числа, т. е. $(2l+1)$ возможных расположений электронного облака в пространстве.

Мы уже знаем, что орбитальный момент количества движения электрона представляет собой вектор $\vec{M}$, величина которого квантована и определяется значением орбитального квантового числа l. Из уравнения Шредингера



Рис. 19. К возможному набору значений магнитного квантового числа.
Стрелками показаны допустимые направления орбитального момента количества движения.

вытекает, что не только величина, но и направление этого вектора, характеризующее пространственную ориентацию электронного облака, не может быть произвольным, т. е. квантовано. Допустимые направления вектора $\vec{M}$ и определяются значениями магнитного квантового числа m.

Набор возможных значений m можно пояснить следующим образом. Выберем некоторое направление в пространстве, например, ось z (рис. 19). Каждому направлению вектора заданной длины (в рассматриваемом случае — орбитального квантового числа l*) соответствует определенное значение его проекции на ось z. Из уравнения Шредингера следует, что эти направления могут быть только такими, при которых проекция вектора l на ось z равна целому числу (положительному или отрицательному) или нулю; значение этой проекции и есть магнитное квантовое число m. На рис. 19 представлен случай, когда $l = 2$. Здесь $m = 2$, если направления оси z и вектора l совпадают; $m = -2$, когда эти направления противоположны; $m = 0$, когда вектор l перпендикулярен оси z; возможны и такие направления вектора l, когда m принимает значения ± 1. Таким образом, магнитное квантовое число может принимать $2l + l$ значений.

Квантовое число m получило название магнитного, поскольку от его значения зависит взаимодействие магнитного поля, создаваемого электроном, с внешним магнитным полем. В отсутствие внешнего магнитного поля энергия электрона в атоме не зависит от значения m. В этом случае электроны с одинаковыми значениями n и l, но с разными значениями m обладают одинаковой энергией.

Однако при действии на электрон внешнего магнитного поля энергия электрона в атоме изменяется, так что состояния электрона, различающиеся значением m, различаются и по энергии. Это происходит потому, что энергия взаимодействия магнитного поля электрона с внешним магнитным полем зависит от величины магнитного квантового числа. Именно поэтому в магнитном поле происходит расщепление некоторых атомных спектральных линий; вместо одной линии в спектре атома появляются несколько (так называемый эффект Зеемана).

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел n, l и m, т. е. определенными размерами, формой и ориентацией в пространстве электронного облака, получило название атомной электронной орбитали.

На рис. 20 приведены формы и расположение в пространстве электронных облаков, соответствующих 1s-, 2p- и 3d-орбиталям. Поскольку s-состоянию ($l = 0$) соответствует единственное значение магнитного квантового числа ($m = 0$), то любые возможные расположения s-электронного облака в пространстве идентичны. Электронные облака, отвечающие p-орбиталям ($l = 1$), могут характеризоваться тремя различными значениями m; в соответствии с этим они могут располагаться в пространстве тремя способами

* Более строго следует рассматривать проекцию на ось z не орбитального квантового числа l, а определяемого им орбитального момента количества движения $\vec{M}$.

(рис. 20). При этом три p-электронных облака ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях, которые обычно принимают за направления координатных осей (x, y или z); соответствующие состояния электронов принято обозначать p_x, p_y и p_z. Для d-орбиталей ($l = 2$) возможно уже пять значений магнитного квантового числа и соответственно пять различных ориентаций d-электронных облаков в пространстве.

Исследования атомных спектров привели к выводу, что, помимо квантовых чисел n, l и m, электрон характеризуется еще одной квантованной величиной, не связанной с движением электрона вокруг ядра, а определяющей его собственное состояние. Эта величина получила название спинового квантового числа или просто спина (от английского spin — кручение, вращение); спин обычно обозначают буквой s. Спин электрона может иметь только два значения: $+1/2$ или $-1/2$; таким образом, как и в случае остальных квантовых чисел, возможные значения спинового квантового числа различаются на единицу.

Кроме орбитального момента количества движения, определяемого значением l, электрон обладает и собственным моментом количества движения, что можно упрощенно рассматривать как результат вращения электрона вокруг своей оси. Проекция собственного момента количества движения электрона на избранное направление (например, на ось z) и называется спином.

Четыре квантовых числа — n, l, m и s — полностью определяют состояние электрона в атоме.

31. Многоэлектронные атомы. В атоме водорода электрон находится в силовом поле, которое создается только ядром. В многоэлектронных атомах на каждый электрон действует не только ядро, но и все остальные электроны. При этом электронные облака отдельных электронов как бы сливаются в одно общее

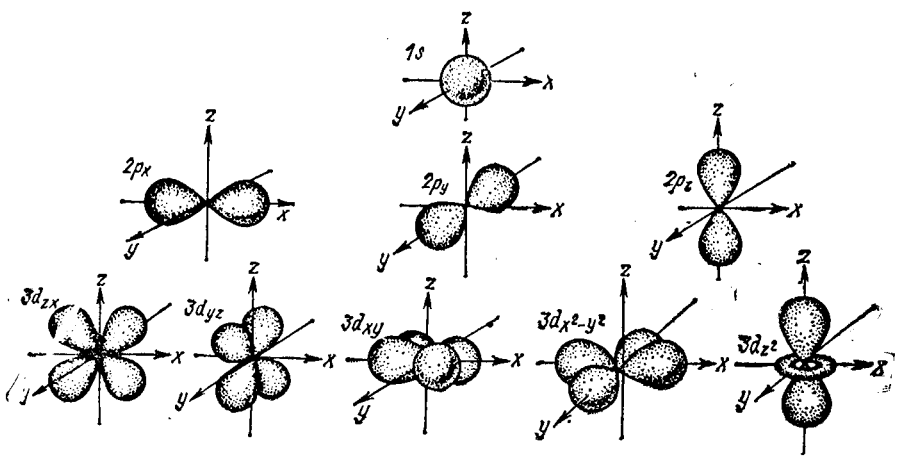


Рис. 20. Формы и пространственная ориентация электронных облаков $1s$-, $2p$- и $3d$-электронов

многоэлектронное облако. Точное решение уравнения Шредингера для таких сложных систем связано с большими затруднениями и, как правило, недостижимо. Поэтому состояние электронов в сложных атомах и в молекулах определяют путем приближенного решения уравнения Шредингера.

Общим для всех приближенных методов решения этого уравнения является так называемое одноэлектронное приближение, т. е. предположение, что волновая функция многоэлектронной системы может быть представлена в виде суммы волновых функций отдельных электронов. Тогда уравнение Шредингера может решаться отдельно для каждого находящегося в атоме электрона, состояние которого, как и в атоме водорода, будет определяться значениями квантовых чисел n, l, m и s. Однако и при этом упрощении решение уравнения Шредингера для многоэлектронных атомов и молекул представляет весьма сложную задачу и требует большого объема трудоемких вычислений. В последние годы подобные вычисления выполняются, как правило, с помощью быстродействующих электронных вычислительных машин, что позволило произвести необходимые расчеты для атомов всех элементов и для многих молекул.

Исследование спектров многоэлектронных атомов показало, что здесь энергетическое состояние электронов зависит не только от главного квантового числа n, но и от орбитального квантового числа l. Это связано с тем, что электрон в атоме не только притягивается ядром, но и испытывает отталкивание со стороны электронов, расположенных между данным электроном и ядром. Внутренние электронные слои как бы образуют своеобразный экран, ослабляющий притяжение электрона к ядру, или, как принято говорить, экранируют внешний электрон от ядерного заряда. При этом для электронов, различающихся значением орбитального квантового числа l, экранирование оказывается неодинаковым.

Так, в атоме натрия (порядковый номер $Z = 11$) ближайшие к ядру K- или L-слои заняты десятью электронами; одиннадцатый электрон принадлежит к M-слою ($n = 3$). На рис. 21 кривая *1* изображает радиальное распределение вероятности для суммарного электронного облака десяти «внутренних» электронов атома натрия: ближайший к ядру максимум электронной плотности соответствует K-слою, второй максимум — L-слою. Преобладающая часть внешнего электронного облака атома натрия расположена вне области, занятой внутренними

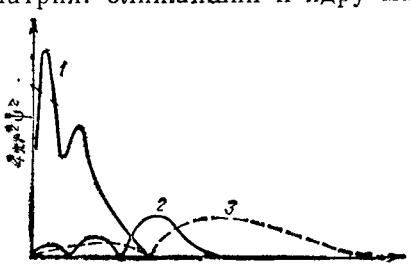


Рис. 21. График радиального распределения вероятности в атоме натрия.
1 — для десяти электронов K и L-слоев; *2* — для 3*s*-электрона; *3* — для 3*p*-электрона.

электронами, и потому сильно экранируется. Однако часть этого электронного облака проникает в пространство, занятое внутренними электронами, и потому экранируется слабее.

Какое же из возможных состояний внешнего электрона атома натрия — $3s$, $3p$ или $3d$ — отвечает более слабому экранированию и, следовательно, более сильному притяжению к ядру и более низкой энергии электрона? Как показывает рис. 21, электронное облако $3s$-электрона в большей степени проникает в область, занятую электронами K- и L-слоев, и потому экранируется слабее, чем электронное облако $3p$-электрона. Следовательно, электрон в состоянии $3s$ будет сильнее притягиваться к ядру и обладать меньшей энергией, чем электрон в состоянии $3p$. Электронное облако $3d$-орбитали практически полностью находится вне области, занятой внутренними электронами, экранируется в наибольшей степени и наиболее слабо притягивается к ядру. Именно поэтому устойчивое состояние атома натрия соответствует размещению внешнего электрона на орбитали $3s$.

Таким образом, в многоэлектронных атомах энергия электрона зависит не только от главного, но и от орбитального квантового числа. Главное квантовое число определяет здесь лишь некоторую энергетическую зону, в пределах которой точное значение энергии электрона определяется величиной l. В результате возрастание энергии по энергетическим подуровням происходит примерно в следующем порядке (см. также рис. 22 на стр. 90):

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx$$
$$\approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 7p$$

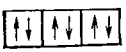
32. Принцип Паули. Электронная структура атомов и периодическая система элементов. Для определения состояния электрона в многоэлектронном атоме важное значение имеет сформулированное В. Паули положение (принцип Паули), согласно которому *в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.* Из этого следует, что каждая атомная орбиталь, характеризующаяся определенными значениями n, l и m, может быть занята не более чем двумя электронами, спины которых имеют противоположные знаки. Два таких электрона, находящиеся на одной орбитали и обладающие противоположно направленными спинами, называются спаренными, в отличие от одиночного (т. е. неспаренного) электрона, занимающего какую-либо орбиталь.

Пользуясь принципом Паули, подсчитаем, какое максимальное число электронов может находиться на различных энергетических уровнях и подуровнях в атоме.

При $l = 0$, т. е. на s-подуровне, магнитное квантовое число тоже равно нулю. Следовательно, на s-подуровне имеется всего одна орбиталь, которую принято условно обозначать в виде клетки («квантовая ячейка»): □. Как указывалось выше, на каждой

атомной орбитали размещается не более двух электронов, спины которых противоположно направлены. Это можно символически представить следующей схемой: 

Итак, максимальное число электронов на s-подуровне каждого электронного слоя равно 2. При $l = 1$ (p-подуровень) возможны уже три различных значения магнитного квантового числа $(-1, 0, +1)$. Следовательно, на p-подуровне имеется три орбитали, каждая из которых может быть занята не более чем двумя электронами. Всего на p-подуровне может разместиться 6 электронов:



Подуровень d ($l = 2$) состоит из пяти орбиталей, соответствующих пяти разным значениям m; здесь максимальное число электронов равно 10:

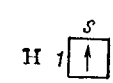


Наконец, на f-подуровне ($l = 3$) может размещаться 14 электронов; вообще, максимальное число электронов на подуровне с орбитальным квантовым числом l равно $2(2l + 1)$.

Первый энергетический уровень (K-слой, $n = 1$) содержит только s-подуровень, второй энергетический уровень (L-слой, $n = 2$) состоит из s- и p-подуровней и т. д. Учитывая это, составим таблицу максимального числа электронов, размещающихся в различных электронных слоях (табл. 2).

Как показывают приведенные в табл. 2 данные, максимальное число электронов на каждом энергетическом уровне равно $2n^2$, где n — соответствующее значение главного квантового числа. Так, в K-слое может находиться максимум 2 электрона $(2 \cdot 1^2 = 2)$, в L-слое — 8 электронов $(2 \cdot 2^2 = 8)$, в M-слое — 18 электронов $(2 \cdot 3^2 = 18)$ и т. д. Отметим, что полученные числа совпадают с числами элементов в периодах периодической системы.

Наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимальному возможному значению его энергии. Любое другое его состояние является возбужденным, неустойчивым: из него электрон самопроизвольно переходит в состояние с более низкой энергией. Поэтому в невозбужденном атоме водорода (заряд ядра $Z = 1$) единственный электрон находится в самом низком из возможных энергетических состояний, т. е. на 1s-подуровне. Электронную структуру атома водорода можно представить схемой

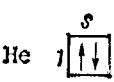


или записать так: $1s^1$ (читается «один эс один»).

Таблица 2. **Максимальное число электронов на атомных энергетических уровнях и подуровнях**

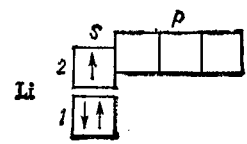
Энергетический уровень	Энергетический подуровень	Возможные значения магнитного квантового числа m	Число орбиталей		Максимальное число электронов	
			в подуровне	в уровне	на подуровне	на уровне
$K(n=1)$	$s\ (l=0)$	0	1	1	2	2
$L(n=2)$	$s\ (l=0)$	0	1	4	2	8
	$p\ (l=1)$	$-1, 0, +1$	3		6	
$M(n=3)$	$s\ (l=0)$	0	1	9	2	18
	$p\ (l=1)$	$-1, 0, +1$	3		6	
	$d\ (l=2)$	$-2, -1, 0, +1, +2$	5		10	
$N(n=4)$	$s\ (l=0)$	0	1	16	2	32
	$p\ (l=1)$	$-1, 0, +1$	3		6	
	$d\ (l=2)$	$-2, -1, 0, +1, +2$	5		10	
	$f\ (l=3)$	$-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	7		14	

В атоме гелия ($Z=2$) второй электрон также находится в состоянии $1s$. Его электронная структура ($1s^2$ — читается «один эс два») изображается схемой:



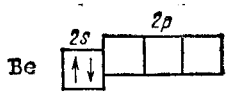
У этого элемента заканчивается заполнение ближайшего к ядру K-слоя и тем самым завершается построение первого периода системы элементов.

У следующего за гелием элемента — лития ($Z=3$) третий электрон уже не может разместиться на орбитали K-слоя: это противоречило бы принципу Паули. Поэтому он занимает s-состояние второго энергетического уровня (L-слой, $n=2$). Его электронная структура записывается формулой $1s^22s^1$, что соответствует схеме:



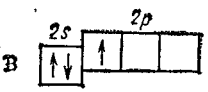
Число и взаимное расположение квантовых ячеек на последней схеме показывает, что: 1) электроны в атоме лития расположены на двух энергетических уровнях, причем первый из них состоит из одного подуровня ($1s$) и целиком заполнен; 2) второй — внешний — энергетический уровень соответствует более высокой энергии и состоит из двух подуровней ($2s$ и $2p$); 3) $2s$-подуровень включает одну орбиталь, на которой в атоме лития находится один электрон; 4) $2p$-подуровень включает три энергетически равноценные орбитали, которым соответствует более высокая энергия, чем энергия, отвечающая $2s$-орбитали; в невозбужденном атоме лития $2p$-орбитали остаются незанятыми.

В дальнейшем на электронных схемах мы для упрощения будем указывать только неполностью занятые энергетические уровни. В соответствии с этим, строение электронной оболочки атома следующего элемента второго периода — бериллия ($Z = 4$) — выражается схемой



или формулой $1s^2 2s^2$. Таким образом, как и в первом периоде, построение второго периода начинается с элементов, у которых впервые появляются s-электроны нового электронного слоя. Вследствие сходства в структуре внешнего электронного слоя, такие элементы проявляют много общего и в своих химических свойствах. Поэтому их принято относить к общему семейству s-элементов.

Электронная структура атома следующего за бериллием элемента — бора ($Z = 5$) изобразится схемой



и может быть выражена формулой $1s^2 2s^2 2p^1$.

При увеличении заряда ядра еще на единицу, т. е. при переходе к углероду ($Z = 6$), число электронов на $2p$-подуровне возрастает до 2: электронное строение атома углерода выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^2$. Однако этой формуле могла бы соответствовать любая из трех схем:



(1) (2) (3)

Согласно схеме (1), оба $2p$-электрона в атоме углерода занимают одну и ту же орбиталь, т. е. их магнитные квантовые числа одинаковы, а направления спинов противоположны; схема (2) означает, что $2p$-электроны занимают разные орбитали (т. е. обладают различными значениями m) и имеют противоположно на-

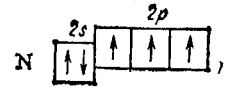
правленные спины; наконец, из схемы (3) следует, что двум $2p$-электронам соответствуют разные орбитали, а спины этих электронов направлены одинаково.

Анализ атомного спектра углерода показывает, что для невозбужденного атома углерода правильна именно последняя схема, соответствующая наибольшему возможному значению суммарного спина атома (так называется сумма спинов всех входящих в состав атома электронов; для схем атома углерода (1) и (2) эта сумма равна нулю, а для схемы (3) равна единице).

Такой порядок размещения электронов в атоме углерода представляет собой частный случай общей закономерности, выражаемой правилом Хунда: *устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально.*

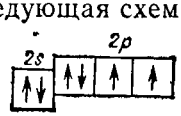
Отметим, что правило Хунда не запрещает другого распределения электронов в пределах подуровня. Оно лишь утверждает, что максимальное значение суммарного спина атома соответствует устойчивому, т. е. *невозбужденному* состоянию, в котором атом обладает наименьшей возможной энергией; при любом другом распределении электронов энергия атома будет иметь большее значение, так что он будет находиться в *возбужденном*, неустойчивом состоянии.

Пользуясь правилом Хунда, нетрудно составить схему электронного строения для атома следующего за углеродом элемента — азота ($Z = 7$):

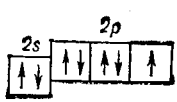


Этой схеме соответствует формула $1s^2 2s^2 2p^3$.

Теперь, когда каждая из $2p$-орбиталей занята одним электроном, начинается попарное размещение электронов на $2p$-орбиталях. Атому кислорода ($Z = 8$) соответствует формула электронного строения $1s^2 2s^2 2p^4$ и следующая схема:



У атома фтора ($Z = 9$) появляется еще один $2p$-электрон. Его электронная структура выражается, следовательно, формулой $1s^2 2s^2 2p^5$ и схемой:

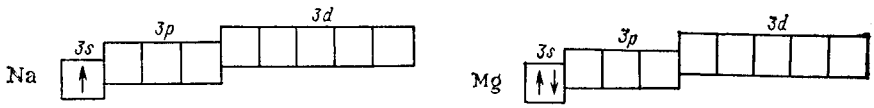


Наконец, у атома неона ($Z = 10$) заканчивается заполнение $2p$-подуровня, а тем самым заполнение второго энергетического

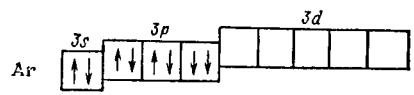
уровня (L-слоя) и построение второго периода системы элементов.

Таким образом, начиная с бора ($Z = 5$) и заканчивая неоном ($Z = 10$), происходит заполнение p-подуровня внешнего электронного слоя; элементы этой части второго периода относятся, следовательно, к семейству *p-элементов*.

Атомы натрия ($Z = 11$) и магния ($Z = 12$) подобно первым элементам второго периода — литию и бериллию — содержат во внешнем слое соответственно один или два s-электрона. Их строению отвечают электронные формулы $1s^22s^22p^63s^1$ (натрий) и $1s^22s^22p^63s^2$ (магний) и следующие схемы:



Далее, начиная с алюминия ($Z = 13$), происходит заполнение подуровня $3p$. Оно заканчивается у благородного газа аргона ($Z = 18$), электронное строение которого выражается схемой

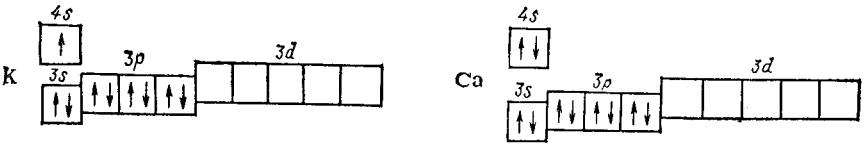


и формулой $1s^22s^22p^63s^23p^6$.

Таким образом, третий период, подобно второму, начинается с двух s-элементов, за которыми следует шесть p-элементов. Структура внешнего электронного слоя соответствующих элементов второго и третьего периодов оказывается, следовательно, аналогичной. Так, у атомов лития и натрия во внешнем электронном слое находится по одному s-электрону, у атомов азота и фосфора — по два s- и по три p-электрона и т. д. Иначе говоря, с увеличением заряда ядра электронная структура внешних электронных слоев атомов периодически повторяется. Ниже мы увидим, что это справедливо и для элементов последующих периодов. Отсюда следует, что *расположение элементов в периодической системе соответствует электронному строению их атомов.* Но электронное строение атомов определяется зарядом их ядер и, в свою очередь, определяет свойства элементов и их соединений. В этом и состоит сущность периодической зависимости свойств элементов от заряда ядра их атомов, выражаемой периодическим законом.

Продолжим рассмотрение электронного строения атомов. Мы остановились на атоме аргона, у которого целиком заполнены $3s$- и $3p$-подуровни, но остаются незанятыми все орбитали $3d$-подуровня. Однако у следующих за аргоном элементов — калия ($Z = 19$) и кальция ($Z = 20$) — заполнение третьего электронного слоя временно прекращается и начинает формироваться s-подуровень четвертого слоя: электронное строение атома ка-

лия выражается формулой $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$, атома кальция — $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$ и следующими схемами:



Причина такой последовательности заполнения электронных энергетических подуровней заключается в следующем. Как указывалось в § 31, энергия электрона в многоэлектронном атоме определяется значениями не только главного, но и орбитального квантового числа. Там же была указана последовательность расположения энергетических подуровней, отвечающая возрастанию энергии электрона. Эта же последовательность представлена на рис. 22.

Как показывает рис. 22, подуровень $4s$ характеризуется более низкой энергией, чем подуровень $3d$, что связано с более сильным экранированием d-электронов в сравнении с s-электронами. В соответствии с этим размещение внешних электронов в атомах калия и кальция на $4s$-подуровне соответствует наиболее устойчивому состоянию этих атомов.

Последовательность заполнения атомных электронных орбиталей в зависимости от значений главного и орбитального квантовых чисел была исследована советским ученым В. М. Клечковским, который установил, что энергия электрона возрастает по мере увеличения суммы этих двух квантовых чисел, т. е. величины $(n + l)$. В соответствии с этим, им было сформулировано следующее положение (первое правило Клечковского): *при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел* $(n + l)$ *к орбиталям с бóльшим значением этой суммы.*

Электронное строение атомов калия и кальция соответствует этому правилу. Действительно, для $3d$-орбиталей ($n = 3$, $l = 2$) сумма $(n + l)$ равна 5, а для $4s$-орбитали ($n = 4$, $l = 0$) — равна 4. Следовательно, $4s$-подуровень должен заполняться раньше, чем подуровень $3d$, что в действительности и происходит.

Итак, у атома кальция завершается построение $4s$-подуровня. Однако при переходе к следующему элементу — скандию ($Z = 21$) — возникает вопрос: какой из подуровней с одинаковой суммой $(n + l)$ — $3d$ ($n = 3$, $l = 2$), $4p$ ($n = 4$, $l = 1$) или $5s$ ($n = 5$, $l = 0$) — должен заполняться? Оказывается, при одинаковых величинах суммы $(n + l)$ энергия электрона тем выше, чем больше значение главного квантового числа n. Поэтому в подобных случаях порядок заполнения электронами энергетических подуровней

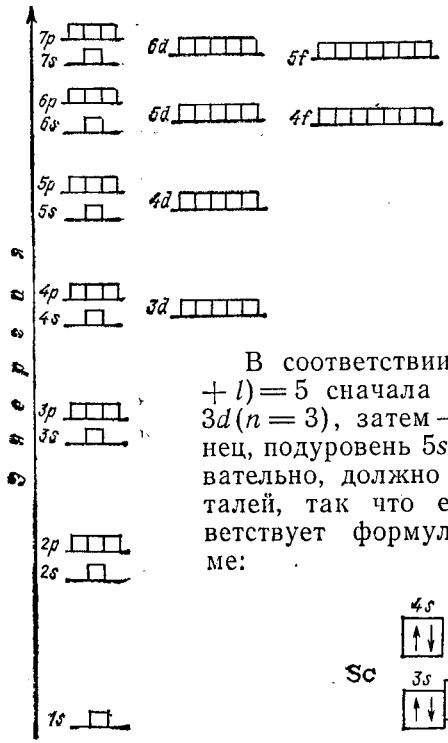
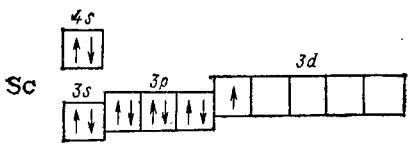


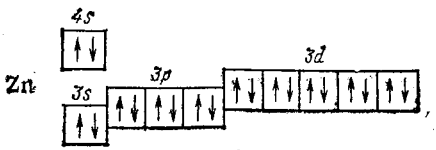
Рис. 22. Последовательность заполнения электронных энергетических подуровней в атоме.

определяется вторым правилом Клечковского, согласно которому *при одинаковых значениях суммы* $(n+l)$ *заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа* n.

В соответствии с этим правилом в случае $(n+l)=5$ сначала должен заполняться подуровень $3d\,(n=3)$, затем — подуровень $4p\,(n=4)$ и, наконец, подуровень $5s\,(n=5)$. У атома скандия, следовательно, должно начинаться заполнение $3d$-орбиталей, так что его электронное строение соответствует формуле $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ * и схеме:



Заполнение $3d$-подуровня продолжается и у следующих за скандием элементов — титана, ванадия и т. д. — и полностью заканчивается у цинка $(Z=30)$, строение атома которого выражается схемой



что соответствует формуле $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

Десять d-элементов, начиная со скандия и кончая цинком, принадлежат к переходным элементам. Особенность построения электронных оболочек этих элементов по сравнению с предшествующими (s- и p-элементами) заключается в том, что

*В формулах электронного строения принято сначала последовательно записывать все состояния с данным значением n, а затем уже переходить к состояниям с более высоким значением n. Поэтому порядок записи не всегда совпадает с порядком заполнения энергетических подуровней. Так, в записи электронной формулы атома скандия подуровень $3d$ помещен раньше подуровня $4s$, хотя заполняются эти подуровни в обратной последовательности.

при переходе к каждому последующему d-элементу новый электрон появляется не во внешнем ($n = 4$), а во втором снаружи ($n = 3$) электронном слое. В связи с этим важно отметить, что химические свойства элементов в первую очередь определяются структурой внешнего электронного слоя их атомов и лишь в меньшей степени зависят от строения предшествующих (внутренних) электронных слоев. У атомов всех переходных элементов внешний электронный слой образован двумя s-электронами *; поэтому химические свойства d-элементов с увеличением атомного номера изменяются не так резко, как свойства s- и p-элементов. Все d-элементы принадлежат к металлам, тогда как заполнение внешнего p-подуровня приводит к переходу от металла к типичному неметаллу и, наконец, к благородному газу.

После заполнения $3d$-подуровня ($n = 3$, $l = 2$) электроны, в соответствии со вторым правилом Клечковского, занимают подуровень $4p$ ($n = 4$, $l = 1$), возобновляя тем самым построение N-слоя. Этот процесс начинается у атома галлия ($Z = 31$) и заканчивается у атома криптона ($Z = 36$), электронное строение которого выражается формулой $1s^22s^22p^63s^23d^{10}4s^24p^6$. Как и атомы предшествующих благородных газов — неона и аргона, — атом криптона характеризуется структурой внешнего электронного слоя ns^2np^6, где n — главное квантовое число (неон — $2s^22p^6$, аргон — $3s^23p^6$, криптон — $4s^24p^6$).

Начиная с рубидия, заполняется $5s$-подуровень; это тоже соответствует второму правилу Клечковского. У атома рубидия ($Z = 37$) появляется характерная для щелочных металлов структура с одним s-электроном во внешнем электронном слое. Тем самым начинается построение нового — пятого — периода системы элементов. При этом, как и при построении четвертого периода, остается незаполненным d-подуровень предвнешнего электронного слоя. Напомним, что в четвертом электронном слое имеется уже и f-подуровень, заполнения которого в пятом периоде тоже не происходит.

У атома стронция ($Z = 38$) подуровень $5s$ занят двумя электронами, после чего происходит заполнение $4d$-подуровня, так что следующие десять элементов — от иттрия ($Z = 39$) до кадмия ($Z = 48$) — принадлежат к переходным d-элементам. Затем от индия до благородного газа ксенона расположены шесть p-элементов, которыми и завершается пятый период. Таким образом, четвертый и пятый периоды по своей структуре оказываются вполне аналогичными.

Шестой период, как и предыдущие, начинается с двух s-элементов (цезий и барий), которыми завершается заполнение орбиталей

* Существуют d-элементы (например, хром, молибден, элементы подгруппы меди), у атомов которых во внешнем электронном слое имеется только один s-электрон. Причины этих отклонений от «нормального» порядка заполнения электронных энергетических подуровней рассмотрены в конце параграфа.

с суммой $(n+l)$, равной 6. Теперь, в соответствии с правилами Клечковского, должен заполняться подуровень $4f(n=4,\ l=3)$ с суммой $(n+l)$, равной 7, и с наименьшим возможным при этом значении главного квантового числа. На самом же деле у лантана $(Z=57)$, расположенного непосредственно после бария, появляется не 4*f*-, а 5*d*-электрон, так что его электронная структура соответствует формуле $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^65d^16s^2$. Однако уже у следующего за лантаном элемента церия $(Z=58)$ действительно начинается застройка подуровня 4*f*, на который переходит и единственный 5*d*-электрон, имевшийся в атоме лантана; в соответствии с этим электронная структура атома церия выражается формулой $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^25s^25p^66s^2$. Таким образом, отступление от второго правила Клечковского, имеющее место у лантана, носит временный характер: начиная с церия, происходит последовательное заполнение всех орбиталей 4*f*-подуровня. Расположенные в этой части шестого периода четырнадцать лантаноидов относятся к *f*-элементам и близки по свойствам к лантану. Характерной особенностью построения электронных оболочек их атомов является то, что при переходе к последующему *f*-элементу новый электрон занимает место не во внешнем $(n=6)$ и не в предшествующем $(n=5)$, а в еще более глубоко расположенном, третьем снаружи электронном слое $(n=4)$.

Благодаря отсутствию у атомов лантаноидов существенных различий в структуре внешнего и предвнешнего электронных слоев, все лантаноиды проявляют большое сходство в химических свойствах.

Заполнение 5*d*-подуровня, начатое у лантана, возобновляется у гафния $(Z=72)$ и заканчивается у ртути $(Z=80)$. После этого, как и в предыдущих периодах, располагаются шесть *p*-элементов. Здесь происходит построение 6*p*-подуровня: оно начинается у таллия $(Z=81)$ и заканчивается у благородного газа радона $(Z=86)$, которым и завершается шестой период.

Седьмой, пока незавершенный период системы элементов построен аналогично шестому. После двух *s*-элементов (франций и радий) и одного *d*-элемента (актиний) здесь расположено 14 *f*-элементов, свойства которых проявляют известную близость к свойствам актиния. Эти элементы, начиная с тория $(Z=90)$ и кончая элементом 103, обычно объединяют под общим названием актиноидов. Среди них — *менделевий* $(Z=101)$, искусственно полученный американскими физиками в 1955 г. и названный в честь Д. И. Менделеева. Непосредственно за актиноидами расположен *курчатовий* $(Z=104)$ и элемент 105. Оба эти элемента искусственно получены группой ученых во главе с академиком Г. Н. Флеровым; они принадлежат к *d*-элементам и завершают известную пока часть периодической системы элементов.

Распределение электронов по энергетическим уровням (слоям) в атомах всех известных химических элементов приведено в пе-

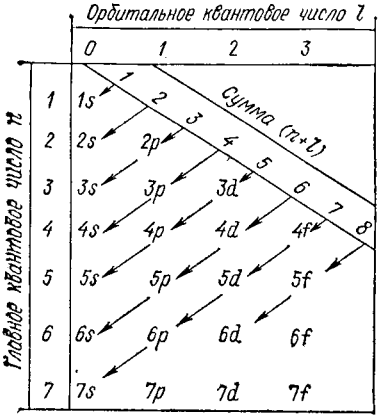
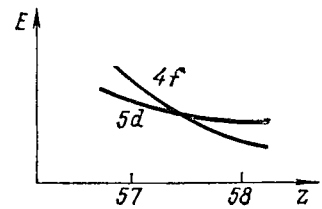


Рис. 23. Схема последовательности заполнения электронных энергетических подуровней в атоме.

Рис. 24. Зависимость энергии $4f$- и $5d$-электронов от заряда ядра Z.



риодической системе элементов, помещенной в начале книги. Последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атомах схематически представлена на рис. 23, графически выражающем правила Клечковского. Заполнение происходит от меньших значений суммы $(n + l)$ к бо́льшим в порядке, указанном стрелками. Нетрудно заметить, что эта последовательность совпадает с последовательностью заполнения атомных орбиталей, показанной на рис. 22.

Следует иметь в виду, что последняя схема (как и сами правила Клечковского) не отражает частных особенностей электронной структуры атомов некоторых элементов. Например, при переходе от атома никеля ($Z = 28$) к атому меди ($Z = 29$) число $3d$-электронов увеличивается не на один, а сразу на два за счет «проскока» одного из $4s$-электронов на подуровень $3d$. Таким образом, электронное строение атома меди выражается формулой $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$. Аналогичный «проскок» электрона с внешнего s- на d-подуровень предыдущего слоя происходит и в атомах аналогов меди — серебра и золота. Это явление связано с повышенной энергетической устойчивостью электронных структур, отвечающих полностью занятым энергетическим подуровням (см. § 34). Переход электрона в атоме меди с подуровня $4s$ на подуровень $3d$ (и аналогичные переходы в атомах серебра и золота) приводит к образованию целиком заполненного d-подуровня и поэтому оказывается энергетически выгодным.

Как будет показано в § 34, повышенной энергетической устойчивостью обладают и электронные конфигурации с ровно наполовину заполненным подуровнем (например, структуры, содержащие три p-электрона во внешнем слое, пять d-электронов в предвнешнем слое или семь f-электронов в еще более глубоко расположенном слое). Этим объясняется «проскок» одного $4s$-электрона в атоме хрома ($Z = 24$) на $3d$-подуровень, в результате которого атом хрома приобретает устойчивую электронную структуру ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$) с ровно наполовину заполненным $3d$-подуровнем; аналогичный переход $5s$-электрона на $4d$-подуровень происходит и в атоме молибдена ($Z = 42$).

Упомянутые выше нарушения «нормального» порядка заполнения энергетических состояний в атомах лантана (появление $5d$-, а не $4f$-электрона) и церия (появление сразу двух $4f$-электронов) и аналогичные особенности в построении электронных структур атомов элементов седьмого периода объясняются следующим. При увеличении заряда ядра электростатическое притяжение к ядру электрона, находящегося на данном энергетическом подуровне, становится более сильным, и энергия электрона уменьшается. При этом энергия

электронов, находящихся на разных подуровнях, изменяется неодинаково, поскольку по отношению к этим электронам заряд ядра экранируется в разной степени. В частности, энергия 4*f*-электронов уменьшается с ростом заряда ядра более резко, чем энергия 5*d*-электронов (см. рис. 24). Поэтому оказывается, что у лантана ($Z = 57$) энергия 5*d*-электронов ниже, а у церия ($Z = 58$) выше, чем энергия 4*f*-электронов. В соответствии с этим, электрон, находившийся у лантана на подуровне 5*d*, переходит у церия на подуровень 4*f*.

33. Размеры атомов и ионов. Рассмотрим зависимость некоторых свойств атомов от строения их электронных оболочек. Остановимся, прежде всего, на закономерностях изменения атомных и ионных радиусов.

Электронные облака не имеют резко очерченных границ. Поэтому понятие о размере атома не является строгим. Но если представить себе атомы в кристаллах простого вещества в виде соприкасающихся друг с другом шаров, то расстояние между центрами соседних шаров (т. е. между ядрами соседних атомов) можно принять равным удвоенному радиусу атома. Так, наименьшее межъядерное расстояние в кристаллах меди равно 0,256 нм; это позволяет считать, что радиус атома меди равен половине этой величины, т. е. 0,128 нм.

Зависимость атомных радиусов от заряда ядра атома Z имеет периодический характер. В пределах одного периода с увеличением Z проявляется тенденция к уменьшению размеров атома, что особенно четко наблюдается в коротких периодах (радиусы атомов приведены в нм):

Li	Be	B	C	N	O	F
0,155	0,113	0,091	0,077	0,071	0,066	0,064
Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**
0,189	0,160	0,143	0,134	0,130	0,104	0,099

Это объясняется увеличивающимся притяжением электронов внешнего слоя к ядру по мере возрастания его заряда.

С началом застройки нового электронного слоя, более удаленного от ядра, т. е. при переходе к следующему периоду, атомные радиусы возрастают (сравните, например, радиусы атомов фтора и натрия). В результате в пределах подгруппы с возрастанием заряда ядра размеры атомов увеличиваются. Приведем в качестве примера значения атомных радиусов (в нм) элементов некоторых главных подгрупп:

I группа		II группа		V группа	
Li	0,155	**Be**	0,113	**N**	0,071
Na	0,189	**Mg**	0,160	**P**	0,130
K	0,236	**Ca**	0,197	**As**	0,148
Pb	0,248	**Sr**	0,215	**Sb**	0,161
Cs	0,268	**Ba**	0,221	**Bi**	0,182

Электроны наружного слоя, наименее прочно связанные с ядром, могут отрываться от атома и присоединяться к другим ато-

мам, входя в состав наружного слоя последних. Атомы, лишившиеся одного или нескольких электронов, становятся заряженными *положительно*, так как заряд ядра атома превышает сумму зарядов оставшихся электронов. Наоборот, атомы, присоединившие к себе лишние электроны, заряжаются *отрицательно*. Образующиеся заряженные частицы называются ионами.

Ионы обозначают теми же символами, что и атомы, указывая справа вверху их заряд: например, положительный трехзарядный ион алюминия обозначают Al^{3+}, отрицательный однозарядный ион хлора $—Cl^-$.

Потеря атомов электронов приводит к уменьшению его эффективных размеров, а присоединение избыточных электронов — к увеличению. Поэтому радиус положительно заряженного иона (катиона) всегда меньше, а радиус отрицательно заряженного иона (аниона) всегда больше радиуса соответствующего электронейтрального атома. Так, радиус атома калия составляет 0,236 нм, а радиус иона K^+ — 0,133 нм; радиусы атома хлора и иона Cl^- соответственно равны 0,099 и 0,181 нм. При этом радиус иона тем сильней отличается от радиуса атома, чем больше заряд иона. Например, радиусы атома хрома и ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} составляют соответственно 0,127, 0,083 и 0,064 нм.

В пределах одной подгруппы радиусы ионов одинакового заряда возрастают с увеличением заряда ядра. Это иллюстрируется следующими примерами (радиусы ионов даны в нм):

I группа		II группа		VI группа		VII группа	
Li^+	0,068	Be^{2+}	0,034	O^{2-}	0,136	F^-	0,133
Na^+	0,098	Mg^{2+}	0,074	S^{2-}	0,182	Cl^-	0,181
K^+	0,133	Ca^{2+}	0,104	Se^{2-}	0,193	Br^-	0,196
Rb^+	0,149	Sr^{2+}	0,120	Te^{2-}	0,211	I^-	0,220

Такая закономерность объясняется увеличением числа электронных слоев и растущим удалением внешних электронов от ядра.

34. Энергия ионизации и сродство к электрону. Наиболее характерным химическим свойством металлов является способность их атомов легко отдавать внешние электроны и превращаться в положительно заряженные ионы, а неметаллы, наоборот, характеризуются способностью присоединять электроны с образованием отрицательных ионов. Для отрыва электрона от атома с превращением последнего в положительный ион нужно затратить некоторую энергию, называемую энергией ионизации.

Энергию ионизации можно определить путем бомбардировки атомов электронами, ускоренными в электрическом поле. То наименьшее напряжение поля, при котором скорость электронов становится достаточной для ионизации атомов, называется потенциалом ионизации атомов данного элемента и выражается в вольтах.

Энергию электрона часто выражают в *электронвольтах* (эВ). 1 эВ — энергия, которую приобретает электрон в ускоряющем электрическом поле с разностью потенциалов 1 В (1 эВ = $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Дж; в расчете на 1 моль это соответствует энергии 96,5 кДж/моль).

Энергия ионизации, выраженная в электронвольтах, численно равна потенциалу ионизации, выраженному в вольтах.

При затрате достаточной энергии можно оторвать от атома два, три и более электронов. Поэтому говорят о первом потенциале ионизации (энергия отрыва от атома первого электрона), втором потенциале ионизации (энергия отрыва второго электрона) и т. д. По мере последовательного удаления электронов от атома положительный заряд образующегося иона возрастает. Поэтому для отрыва каждого следующего электрона требуется бóльшая затрата энергии, иначе говоря, последовательные потенциалы ионизации атома возрастают (табл. 3).

Таблица 3. **Последовательные потенциалы ионизации атомов некоторых элементов второго периода**

Элемент	Потенциал ионизации, В				
	первый	второй	третий	четвертый	пятый
Литий	5,39	75,6	122,4	—	—
Бериллий	9,32	18,2	153,8	217,7	—
Бор	8,30	25,2	37,9	259,3	340,1
Углерод	11,26	24,4	47,9	64,5	392,0

Данные табл. 3 показывают, что от атома лития сравнительно легко отрывается один электрон, от атома бериллия — два, от атома бора — три, от атома углерода — четыре. Отрыв же последующих электронов требует гораздо большей затраты энергии, Это соответствует нашим представлениям о строении рассматриваемых атомов. Действительно, у атома лития во внешнем электронном слое размещается один электрон, у атома бериллия — 2, бора — 3, углерода — 4. Эти электроны обладают более высокой энергией, чем электроны предшествующего слоя, и поэтому их отрыв от атома требует сравнительно небольших энергетических затрат. При переходе же к следующему электронному слою энергия ионизации резко возрастает.

Величина потенциала ионизации может служить мерой большей или меньшей «металличности» элемента: чем меньше потенциал ионизации, чем легче оторвать электрон от атома, тем сильнее должны быть выражены металлические свойства элемента.

Рассмотрим с этой точки зрения, как изменяются первые потенциалы ионизации с увеличением атомного номера у атомов одной и той же подгруппы периодической системы (табл. 4). Как видно, с увеличением порядкового номера элемента потенциалы

ионизации уменьшаются, что свидетельствует об усилении металлических и соответственно ослаблении неметаллических свойств.

Таблица 4. **Первые потенциалы ионизации (в В) атомов элементов некоторых главных подгрупп**

I группа	II группа	VI группа	VII группа
Li 5,39	Be 9,32	O 13,62	F 17,42
Na 5,14	Mg 7,65	S 10,36	Cl 12,97
K 4,34	Ca 6,11	Se 9,75	Br 11,84
Rb 4,18	Sr 5,69	Te 9,01	I 10,45
Cs 3,89	Ba 5,21		

Эта закономерность связана с возрастанием радиусов атомов, о котором говорилось в § 33. Кроме того, увеличение числа промежуточных электронных слоев, расположенных между ядром атома и внешними электронами, приводит к более сильному экранированию ядра, т. е. к уменьшению его эффективного заряда. Оба эти фактора (растущее удаление внешних электронов от ядра и уменьшение его эффективного заряда) приводят к ослаблению связи внешних электронов с ядром и, следовательно, к уменьшению потенциала ионизации.

У элементов одного и того же периода при переходе от щелочного металла к благородному газу заряд ядра постепенно возрастает, а радиус атома уменьшается. Поэтому потенциал ионизации постепенно увеличивается, а металлические свойства ослабевают. Иллюстрацией этой закономерности могут служить первые потенциалы ионизации элементов второго и третьего периодов (табл. 5).

Таблица 5. **Первые потенциалы ионизации (в В) атомов элементов второго и третьего периодов**

Второй период	Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	Потенциал ионизации, В	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
Третий период	Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	Потенциал ионизации, В	5,14	7,65	5,99	8,15	10,49	10,36	12,97	15,76

Из данных табл. 5 видно, что общая тенденция к возрастанию энергии ионизации в пределах периода в некоторых случаях нарушается. Так, потенциалы ионизации атомов бериллия и азота

выше, чем атомов следующих за ними элементов бора и кислорода; аналогичное явление наблюдается и в третьем периоде при переходе от магния к алюминию и от фосфора к сере. При этом повышенные значения потенциалов ионизации наблюдаются либо у атомов с целиком заполненным внешним энергетическим подуровнем (бериллий и магний)



либо у атомов, у которых внешний энергетический подуровень заполнен ровно наполовину, так что каждая орбиталь этого подуровня занята одним электроном (азот и фосфор):



Эти и подобные факты служат экспериментальным основанием уже упоминавшегося в § 32 положения, согласно которому электронные конфигурации, соответствующие полностью или ровно наполовину занятым подуровням, обладают повышенной энергетической устойчивостью.

Как отмечалось выше, атомы могут не только отдавать, но и присоединять электроны. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к свободному атому, называется сродством атома к электрону. Сродство к электрону, как и энергия ионизации, обычно выражается в электронвольтах. Так, сродство к электрону атома водорода равно 0,75 эВ, кислорода — 1,47 эВ, фтора — 3,52 эВ.

Сродство к электрону атомов металлов, как правило, близко к нулю или отрицательно; из этого следует, что для атомов большинства металлов присоединение электронов энергетически невыгодно. Сродство же к электрону атомов неметаллов всегда положительно и тем больше, чем ближе к благородному газу расположен неметалл в периодической системе; это свидетельствует об усилении неметаллических свойств по мере приближения к концу периода.

35. Строение атомных ядер. Изотопы. Согласно современным представлениям, атомные ядра состоят из протонов и нейтронов. Протон (от греч. «протос» — первый) — элементарная частица, обладающая массой 1,00728 а. е. м. и положительным зарядом, равным по абсолютной величине заряду электрона. Нейтрон также представляет собой элементарную частицу, но не обладающую электрическим зарядом; масса нейтрона составляет 1,00867 а. е. м. Протон принято обозначать символом, p, нейтрон — n.

Сумма числа протонов и числа нейтронов, содержащихся в ядре атома, называется массовым числом атома (ядра). Поскольку и протон, и нейтрон имеют массу, очень близкую к атомной единице массы, то массовое число атома приближенно выражает его атомную массу. Но число протонов равно числу положительных зарядов, т. е. порядковому номеру элемента; следовательно, число нейтронов равняется разности между массовым числом и порядковым номером элемента.

Между образующими ядро частицами действуют два вида сил: электростатические силы взаимного отталкивания положительно заряженных протонов и силы притяжения между всеми частицами, входящими в состав ядра, называемые ядерными силами. С возрастанием расстояния между взаимодействующими частицами ядерные силы убывают гораздо более резко, чем силы электростатического взаимодействия. Поэтому их действие заметно проявляется только между очень близко расположенными частицами. Но при ничтожных расстояниях между частицами, составляющими атомное ядро, ядерные силы притяжения превышают силы отталкивания, вызываемые присутствием одноименных зарядов, и обеспечивают устойчивость ядер.

Не всякое сочетание протонов с нейтронами устойчиво. Ядра атомов более легких элементов устойчивы, когда число нейтронов примерно равно числу протонов. По мере увеличения заряда ядра относительное число нейтронов, необходимых для устойчивости, растет, достигая в последних рядах периодической системы значительного перевеса над числом протонов. Так, у висмута (ат. масса 209) на 83 протона приходится уже 126 нейтронов; ядра более тяжелых элементов вообще неустойчивы.

Масса ядра атома лишь приближенно равна сумме масс протонов и нейтронов, образующих ядро. Если, приняв во внимание точные величины масс протона и нейтрона, подсчитать, чему должны равняться массы различных ядер, то получается некоторое расхождение с величинами, найденными экспериментальным путем.

Вычислим, например, массу ядра гелия, состоящего из двух протонов и двух нейтронов. Сумма масс протонов и нейтронов, образующих ядро гелия, равна

$$2 \cdot 1{,}00728 + 2 \cdot 1{,}00867 = 4{,}03190$$

тогда как в действительности масса ядра гелия равна 4,0026, т. е. примерно на 0,03 а. е. м. меньше.

Аналогичные результаты получаются при подсчете масс других ядер. Оказывается, что масса ядра всегда меньше суммы масс всех составляющих ядро частиц, т. е. всех протонов и нейтронов, рассматриваемых отделенными друг от друга. Это явление получило название дефекта массы.

Чем же объяснить уменьшение массы при образовании атомных ядер? Как уже говорилось в § 4, из теории относительности вытекает связь между массой и энергией, выражаемая уравнением Эйнштейна $E = mc^2$. Из этого уравнения следует, что каждому изменению массы должно отвечать и соответствующее изменение энергии. Если при образовании атомных ядер происходит заметное уменьшение массы, это значит, что одновременно выделяется огромное количество энергии.

Дефект массы при образовании ядра атома гелия составляет 0,03 а. е. м., а при образовании 1 моля атомов гелия — 0,03 г = $= 3 \cdot 10^{-5}$ кг. Согласно уравнению Эйнштейна, это соответствует выделению $3 \cdot 10^{-5}(3 \cdot 10^8)^2 = 2{,}7 \cdot 10^{12}$ Дж энергии. Чтобы составить себе представление о колоссальной величине этой энергии, достаточно указать, что она примерно равна той энергии, которую может дать в течение часа электростанция, равная по мощности Днепрогэсу.

Величина энергии, выделяющейся при образовании данного ядра из протонов и нейтронов, называется *энергией связи ядра* и характеризует его устойчивость: чем больше величина выделившейся энергии, тем устойчивее ядро.

Ядра всех атомов данного элемента имеют одинаковый заряд, т. е. содержат одинаковое число протонов. Но число нейтронов в ядрах этих атомов может быть различным. Атомы, обладающие одинаковым зарядом ядра (и, следовательно, тождественными химическими свойствами), но разным числом нейтронов (а значит, и разным массовым числом), называют *изотопами**. Так, природный хлор состоит из двух изотопов с массовыми числами 35 и 37, магний — из трех изотопов с массовыми числами 24, 25 и 26.

Для обозначения изотопов пользуются обычными символами соответствующих элементов, добавляя к ним слева вверху индекс, указывающий массовое число изотопа. Так, изотопы хлора обозначают ^{35}Cl и ^{37}Cl, изотопы магния — ^{24}Mg, ^{25}Mg и ^{26}Mg и т. д. При необходимости слева внизу ставят индекс, указывающий порядковый номер (заряд ядра) изотопа, например $^{35}_{17}Cl$, $^{24}_{12}Mg$ и т. д.

В настоящее время изучен состав всех изотопов природных химических элементов. Установлено, что, как правило, каждый элемент представляет собой совокупность нескольких изотопов. Именно этим объясняются значительные отклонения атомных масс многих элементов от целочисленных величин. Так, природный хлор на 75,53 % состоит из изотопа ^{35}Cl и на 24,47 % из изотопа ^{37}Cl; в результате средняя атомная масса хлора равна 35,453.

Выше говорилось, что химические свойства изотопов тождественны. Это значит, что если и существует некоторое различие между изотопами в отношении их химических свойств, то оно так

* От греческих слов «изос» — одинаковый и «топос» — место.

мало, что практически не обнаруживается. Исключение составляют изотопы водорода ^1H и ^2H. Вследствие огромной относительной разницы в их атомных массах (масса атома одного изотопа вдвое больше массы атома другого изотопа) свойства этих изотопов заметно различаются. Изотоп водорода с массовым числом 2 называют дейтерием и обозначают символом D. Дейтерий содержится в обычном водороде в количестве около 0,017 %. Известен также радиоактивный изотоп водорода ^3H — тритий (период полураспада около 12 лет), получаемый только искусственным путем; его обозначают символом T.

Открытие изотопов потребовало пересмотра понятия химический элемент. Поэтому Международная комиссия по атомным весам в 1923 г. постановила считать, что химический элемент определяется атомным порядковым номером и может состоять как из одинаковых, так и из различных по массе атомов.

Таким образом, *химический элемент — это вид атомов, характеризующийся определенной величиной положительного заряда ядра.*

Изотопные индикаторы. При изучении механизма химических и биологических процессов широко используют так называемые изотопные индикаторы, или «меченые атомы». Применение их основано на том, что при химических превращениях можно проследить пути перехода интересующего нас элемента, измерив концентрацию одного из его изотопов в каком-либо из взятых для реакции веществ. Так как все изотопы одного и того же элемента ведут себя при химических реакциях практически тождественно, то по изменению состава изотопов данного элемента в тех или иных продуктах реакции можно проследить, куда именно он перешел.

Так, применение тяжелого изотопа кислорода ^{18}O при изучении процесса усвоения диоксида углерода растениями (для опытов пользовались диоксидом углерода и водой, обогащенными ^{18}O) показало, что процесс идет согласно схемам, в которых изотоп ^{18}O отмечен звездочкой:

$$6CO_2 + 12H_2\overset{*}{O} \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + 6\overset{*}{O}_2$$

$$6C\overset{*}{O}_2 + 12H_2O \longrightarrow C_6H_{12}\overset{*}{O}_6 + 6H_2\overset{*}{O} + 6O_2$$

Таким образом было установлено, что возвращаемый растениями в атмосферу кислород целиком берется из воды, а не из диоксида углерода.

36. Радиоактивные элементы и их распад. Явление радиоактивности уже было кратко рассмотрено в § 20. Используя понятие об изотопах, можно дать более строгое определение этому явлению: *радиоактивностью называется самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер* (например, α-частиц). Радиоактивность, проявляемая природными изотопами элементов, называется естественной радиоактивностью.

Процессы радиоактивных превращений протекают у разных изотопов с различной скоростью. Эта скорость характеризуется постоянной радиоактивного распада, показывающей,

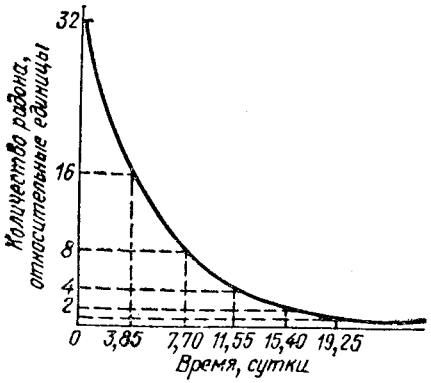


Рис. 25. Зависимость количества нераспавшегося радона от времени.

какая часть общего числа атомов радиоактивного изотопа распадается в 1 с. Чем больше радиоактивная постоянная, тем быстрее распадается изотоп.

Изучение процессов радиоактивного распада показало, что *количество атомов радиоактивного изотопа, распадающихся в единицу времени, пропорционально имеющемуся в данный момент общему количеству атомов этого изотопа.* Другими словами, всегда распадается одна и та же часть имеющегося числа атомов. Таким образом, если в течение некоторого времени разложилась половина имевшегося радиоактивного изотопа, то в следующий такой же промежуток времени разложится половина остатка, т. е. вдвое меньше, еще в следующий — вдвое меньше, чем в предыдущий, и т. д.

Наблюдая, например, за изменением количества радона, установили, что через 3,85 суток остается половина первоначального количества, еще через 3,85 суток — только $^1/_4$, затем $^1/_8$ и т. д.

Зависимость количества нераспавшегося радона от времени показана на рис. 25.

Промежуток времени, в течение которого разлагается половина первоначального количества радиоактивного элемента, называется периодом полураспада. Эта величина характеризует продолжительность жизни элемента.

Для различных радиоактивных элементов она колеблется от долей секунды до миллиардов лет. Так, период полураспада радона составляет 3,85 суток, радия 1620 лет, урана 4,5 миллиарда лет.

К основным видам радиоактивного распада относятся α-распад, β-распад, электронный захват и спонтанное деление. Часто эти виды радиоактивного распада сопровождаются испусканием γ-лучей, т. е. жесткого (с малой длиной волны) электромагнитного излучения.

При α-распаде ядро атома испускает два протона и два нейтрона, связанные в ядро атома гелия $^4_2$He; это приводит к уменьшению заряда исходного радиоактивного ядра на 2, а его массового числа на 4. Таким образом, *в результате α-распада образуется атом элемента, смещенного на два места от исходного радиоактивного элемента к началу периодической системы.*

Возможность β-распада связана с тем, что, по современным представлениям, протон и нейтрон представляют собой два состояния одной и той же элементарной частицы — нуклона

(от латинского nucleus — ядро). При известных условиях (например, когда избыток нейтронов в ядре приводит к его неустойчивости) нейтрон может превращаться в протон, одновременно «рождая» электрон. Этот процесс можно изобразить схемой:

$$Нейтрон \longrightarrow Протон + Электрон^* \text{ или } n \longrightarrow p + e^-$$

Таким образом, при β-распаде один из нейтронов, входящих в состав ядра, превращается в протон; возникающий при этом электрон вылетает из ядра, положительный заряд которого на единицу возрастает.

Возможно также превращение протона в нейтрон в соответствии со схемой:

$$Протон \longrightarrow Нейтрон + Позитрон \text{ или } p \longrightarrow n + e^+$$

Позитрон, обозначенный e^+, — элементарная частица с массой, равной массе электрона, но несущая положительный электрический заряд; по абсолютной величине заряды электрона и позитрона одинаковы.

Процесс превращения протона в нейтрон с образованием позитрона может происходить в тех случаях, когда неустойчивость ядра вызвана избыточным содержанием в нем протонов. При этом один из протонов, входящих в состав ядра, превращается в нейтрон, возникающий позитрон вылетает за пределы ядра, а заряд ядра на единицу уменьшается. Такой вид радиоактивного распада называется позитронным β-распадом (или β^+-распадом) в отличие от ранее рассмотренного электронного β-распада (β^--распада). Этот вид радиоактивного превращения наблюдается у некоторых искусственно полученных радиоактивных изотопов.

Изменение заряда ядра при β-распаде приводит к тому, что *в результате β-распада образуется атом элемента, смещенного на одно место от исходного радиоактивного элемента к концу периодической системы (в случае β^--распада) или к его началу (в случае β^+-распада)*.

К уменьшению заряда ядра на единицу при сохранении массового числа атома приводит не только β^+-распад, но и электронный захват, при котором один из электронов атомной электронной оболочки захватывается ядром; взаимодействие этого электрона с одним из содержащихся в ядре протонов приводит к образованию нейтрона:

$$e^- + p \longrightarrow n$$

Электрон чаще всего захватывается из ближайшего к ядру K-слоя (K-захват), реже из L- или M-слоев.

---

* При взаимопревращениях протона и нейтрона образуются также другие элементарные частицы (нейтрино и антинейтрино). Поскольку масса покоя и электрический заряд этих частиц равны нулю, их участие в радиоактивных превращениях не отражено в приводимых здесь схемах.

Спонтанным делением называется самопроизвольный распад ядер тяжелых элементов на два (иногда на три или на четыре) ядра элементов середины периодической системы. Варианты такого деления очень разнообразны, так что общих правил смещения по периодической системе не существует; чаще всего происходит распад исходного ядра на тяжелый и легкий осколки, несущие соответственно около 60 и 40 % заряда и массы исходного ядра. Относительное содержание нейтронов в ядрах изотопов тяжелых элементов выше, чем в ядрах устойчивых изотопов середины периодической системы. Поэтому при спонтанном делении распадающееся ядро испускает 2—4 нейтрона; образующиеся ядра все еще содержат избыток нейтронов, оказываются неустойчивыми и поэтому претерпевают последовательный ряд β^--распадов.

Элементы, расположенные в конце периодической системы (после висмута), не имеют стабильных изотопов. Подвергаясь радиоактивному распаду, они превращаются в другие элементы. Если вновь образовавшийся элемент радиоактивен, он тоже распадается, превращаясь в третий элемент, и так далее до тех пор, пока не получаются атомы устойчивого изотопа. Ряд элементов, образующихся подобным образом один из другого, называется радиоактивным рядом. Примером может служить приводимый ниже ряд урана — последовательность продуктов превращения изотопа ^{238}U, составляющего преобладающую часть природного урана; для каждого превращения указан тип радиоактивного распада (над стрелкой) и период полураспада (под стрелкой):

$$^{238}_{92}U \xrightarrow[4{,}5\cdot10^9\ \text{лет}]{\alpha} {}^{234}_{90}Th \xrightarrow[24\ \text{суток}]{\beta^-} {}^{234}_{91}Pa \xrightarrow[1{,}2\ \text{мин}]{\beta^-}$$

$$^{234}_{92}U \xrightarrow[2{,}5\cdot10^5\ \text{лет}]{\alpha} {}^{230}_{90}Th \xrightarrow[8\cdot10^4\ \text{лет}]{\alpha} {}^{226}_{88}Ra \xrightarrow[1620\ \text{лет}]{\alpha}$$

$$^{222}_{86}Rn \xrightarrow[3{,}85\ \text{суток}]{\alpha} {}^{218}_{84}Po \xrightarrow[3{,}05\ \text{мин}]{\alpha} {}^{214}_{82}Pb \xrightarrow[27\ \text{мин}]{\beta^-}$$

$$^{214}_{83}Bi \xrightarrow[20\ \text{мин}]{\beta^-} {}^{214}_{84}Po \xrightarrow[1{,}6\cdot10^{-4}\ \text{с}]{\alpha} {}^{210}_{82}Pb \xrightarrow[19\ \text{лет}]{\beta^-}$$

$$^{210}_{83}Bi \xrightarrow[5\ \text{суток}]{\beta^-} {}^{210}_{84}Po \xrightarrow[138\ \text{суток}]{\alpha} {}^{206}_{82}Pb\ (\text{устойчив})$$

Таким образом, конечным продуктом распада является устойчивый изотоп свинца.

При β-распаде массовое число изотопа не меняется, а при α-распаде уменьшается на 4. Поэтому возможно существование четырех радиоактивных рядов: один из них включает изотопы, массовые числа которых выражаются общей формулой $4n$ (n — целое число), второму отвечает общая формула массового числа $4n \pm 1$, третьему — $4n + 2$ (это и есть радиоактивный ряд урана)]

и четвертому — $4n + 3$. Действительно, помимо ряда урана, известны еще два естественных радиоактивных ряда: ряд тория, начинающийся с изотопа ^{232}Th и соответствующий общей формуле массового числа $4n$, и ряд актиния, начинающийся с изотопа ^{235}U («актиноуран») и отвечающий общей формуле массового числа $4n + 3$. Устойчивые продукты превращений в этих рядах тоже представляют собой изотопы свинца (^{208}Pb и ^{207}Pb). Родоначальником четвертого радиоактивного ряда (ряда нептуния) с общей формулой массового числа $4n + 1$ служит изотоп искусственно полученного элемента нептуния $^{237}_{93}Np$; здесь конечным продуктом распада является устойчивый изотоп висмута ^{209}Bi.

Накопление свинца в результате распада содержащихся в минералах радиоактивных элементов позволяет определить возраст соответствующих горных пород. Зная скорость распада ^{238}U, ^{232}Th и ^{235}U и определив их содержание, а также содержание и изотопный состав свинца в минерале, можно вычислить возраст минерала, т. е. время, прошедшее с момента его образования (так называемый свинцовый метод определения возраста). Для минералов с плотной кристаллической упаковкой, хорошо сохраняющей содержащиеся в кристаллах газы, возраст радиоактивного минерала можно установить по количеству гелия, накопившегося в нем в результате радиоактивных превращений (гелиевый метод). Для определения возраста сравнительно молодых образований (до 70 тыс. лет) применяется радиоуглеродный метод, основанный на радиоактивном распаде изотопа углерода ^{14}C (период полураспада около 5600 лет). Этот изотоп образуется в атмосфере под действием космического излучения и усваивается организмами, после гибели которых его содержание убывает по закону радиоактивного распада. Возраст органических остатков (ископаемые организмы, торф, осадочные карбонатные породы) может быть определен путем сравнения радиоактивности содержащегося в них углерода с радиоактивностью углерода атмосферы.

37. Искусственная радиоктивность. Ядерные реакции. В 1934 г. Ирен Кюри и Фредерик Жолио-Кюри обнаружили, что некоторые легкие элементы — бор, магний, алюминий — при бомбардировке их α-частицами испускают позитроны. Они же установили, что если убрать источник α-частиц, то испускание позитронов прекращается не сразу, а продолжается еще некоторое время. Это значит, что при бомбардировке α-частицами образуются какие-то радиоактивные атомы, обладающие определенной продолжительностью жизни, но испускающие не α-частицы и не электроны, а позитроны. Таким образом была открыта искусственная радиоактивность.

Наблюдавшиеся явления Ирен Кюри и Фредерик Жолио-Кюри объяснили тем, что под влиянием бомбардировки ядер α-частицами сперва образуются новые неустойчивые ядра, которые затем распадаются с испусканием позитронов. Например, в случае алюминия процесс протекает в две стадии

$$^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{30}_{15}P + n$$

где $^{30}_{15}P$ — искусственно полученный изотоп фосфора — радиофосфор. Последний неустойчив (период полураспада 3 мин 15 с) и

распадается с образованием устойчивого ядра:

$$^{30}_{15}P \longrightarrow {}^{30}_{14}Si + e^+$$

Аналогичные процессы происходят при бомбардировке α-частицами ядер бора и магния, причем в первом случае получается радиоазот $^{13}_{7}N$ с периодом полураспада 14 мин, во втором — радиокремний $^{27}_{14}Si$ с периодом полураспада 3 мин 30 с.

Результаты, полученные Ирен Кюри и Фредериком Жолио-Кюри, открыли новую обширную область для исследований.

В настоящее время искусственно получены сотни радиоактивных изотопов химических элементов. Раздел химии, изучающий радиоактивные элементы и их поведение, называется радиохимией*.

Получение изотопа $^{30}_{15}P$ путем бомбардировки атомов алюминия α-частицами служит примером ядерных реакций, под которыми понимают взаимодействие ядер с элементарными частицами (нейтронами n, протонами p, γ-фотонами) или с другими ядрами (например, с α-частицами или дейтронами $^{2}_{1}H$). Первая искусственная ядерная реакция была осуществлена в 1919 г. Резерфордом. Воздействуя на атомы потоком α-частиц, ему удалось осуществить следующий процесс:

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{17}_{8}O + p$$

Тем самым впервые была экспериментально доказана возможность искусственного взаимопревращения элементов.

Для проникновения в ядро-мишень и осуществления ядерной реакции бомбардирующая частица должна обладать большой энергией. Разработаны и созданы специальные установки (циклотроны, синхрофазотроны и другие ускорители), позволяющие сообщать заряженным частицам огромную энергию. Для проведения ядерных реакций используются также потоки нейтронов, образующиеся при работе атомных реакторов. Применение этих мощных средств воздействия на атомы позволило осуществить большое число ядерных превращений.

Так, в 1937 г. впервые был искусственно получен неизвестный до этого элемент с порядковым номером 43, заполнивший соответствующее место в периодической системе и получивший название *технеция* (Tc). Его получение было осуществлено путем бомбардировки молибдена дейтронами:

$$^{98}_{42}Mo + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{99}_{43}Tc + n$$

Особый интерес представил синтез ряда трансурановых элементов, расположенных в периодической системе после

* Следует различать радиохимию и радиационную химию, предметом которой являются химические процессы, протекающие под действием ионизирующих излучений.

урана. Первый из них был получен в 1940 г. действием нейтронов на изотоп урана ^{238}U. При поглощении нейтронов ядрами этого изотопа образуется β-радиоактивный изотоп урана ^{239}U с периодом полураспада 23 мин. Испуская β-частицы, ^{239}U превращается в новый элемент с порядковым номером 93. Этот элемент по аналогии с планетой Нептун, следующей в солнечной системе за планетой Уран, был назван нептунием (Np).

Образование нептуния можно изобразить схемами:

$$^{238}_{92}U + n \longrightarrow {}^{239}_{92}U$$

$$^{239}_{92}U \longrightarrow {}^{239}_{93}Np + e^-$$

Было установлено, что ^{239}Np тоже радиоактивен. Подвергаясь β-распаду, он превращается в элемент с порядковым номером 94, которому присвоено название плутоний (Pu):

$$^{239}_{93}Np \longrightarrow {}^{239}_{94}Pu + e^-$$

Таким образом, в результате облучения урана нейтронами были получены два трансурановых элемента — нептуний и плутоний.

В последующие годы, главным образом группой ученых, работавшей под руководством американского физика Г. Сиборга, были получены изотопы трансурановых элементов с порядковыми номерами 95—103. В частности, элемент *менделевий* (Md) с порядковым номером 101 был синтезирован в 1955 г. путем бомбардировки *эйнштейния* (Es) α-частицами:

$$^{253}_{99}Es + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{256}_{101}Md + n$$

В 1964 г. группа ученых, возглавлявшаяся академиком Г. Н. Флеровым, бомбардируя изотоп плутония $^{242}_{94}Pu$ ядрами неона $^{22}_{10}Ne$, получила изотоп элемента 104, названного *курчатовием* (Ku) *:

$$^{242}_{94}Pu + {}^{22}_{10}Ne \longrightarrow {}^{260}_{104}Ku + 4n$$

В 1970 г. в лаборатории Г. Н. Флерова синтезирован элемент с порядковым номером 105. Продолжаются работы и по синтезу более тяжелых элементов.

Изучение ядерных реакций открыло путь к практическому использованию внутриядерной энергии. Оказалось, что наибольшая энергия связи нуклонов в ядре (в расчете на один нуклон) отвечает элементам средней части периодической системы. Это

* Элемент 104 получил свое название в честь выдающегося советского физика, академика Игоря Васильевича Курчатова (1903—1960). Важнейшие работы И. В. Курчатова посвящены поглощению нейтронов ядрами и делению тяжелых ядер. И. В. Курчатов был крупным организатором в области исследования атомного ядра и внес большой вклад в создание и развитие в СССР необходимой для этих исследований технической базы.

означает, что как при распаде ядер тяжелых элементов на более легкие (реакции деления), так и при соединении ядер легких элементов в более тяжелые ядра (реакции термоядерного синтеза) должно выделяться большое количество энергии.

Первая ядерная реакция, которую применили для получения энергии, представляет собой реакцию деления ядра ^{235}U под действием проникающего в ядро нейтрона. При этом образуются два новых ядра-осколка близкой массы, испускается несколько нейтронов (так называемые вторичные нейтроны) и освобождается огромная энергия: при распаде 1 г ^{235}U выделяется $7{,}5 \cdot 10^7$ кДж, т. е. больше, чем при сгорании 2 т каменного угля. Вторичные нейтроны могут захватываться другими ядрами ^{235}U и, в свою очередь, вызывать их деление. Таким образом число отдельных актов распада прогрессивно увеличивается, возникает цепная реакция деления ядер урана.

Не все вторичные нейтроны участвуют в развитии этого цепного процесса: некоторые из них успевают вылететь за пределы куска урана, не успев столкнуться с ядром способного к делению изотопа. Поэтому в небольшом куске урана начавшаяся цепная реакция может оборваться: для ее непрерывного продолжения масса куска урана должна быть достаточно велика, не меньше так называемой критической массы. При делении урана цепной процесс может приобрести характер взрыва: именно это и происходит при взрыве атомной бомбы. Для получения же управляемой реакции деления необходимо регулировать скорость процесса, меняя число нейтронов, способных продолжать реакцию. Это достигается введением в реакционный объем стержней, содержащих элементы, ядра которых интенсивно поглощают нейтроны (к подобным элементам принадлежит, например, кадмий).

Кроме ^{235}U для получения ядерной энергии используют плутоний ^{239}Pu, синтезируемый из ^{238}U, и изотоп урана ^{233}U, получаемый из природного изотопа тория ^{232}Th:

$$^{232}_{90}\mathrm{Th} + n \longrightarrow {}^{233}_{90}\mathrm{Th} \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}_{91}\mathrm{Pa} \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}_{92}\mathrm{U}$$

Изотопы ^{239}Pu и ^{233}U, подобно изотопу ^{235}U, захватывая нейтрон, подвергаются делению.

Реакция ядерного синтеза также может служить источником энергии. Так, при образовании ядра атома гелия из ядер дейтерия и трития

$$^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + n$$

на каждый грамм реакционной смеси выделяется $35 \cdot 10^7$ кДж, т. е. почти в 5 раз больше, чем при распаде 1 г ^{235}U. Превращение имеющихся на Земле запасов дейтерия (около $4 \cdot 10^{13}$ т) в гелий могло бы поэтому стать практически неисчерпаемым источником энергии для человечества. Однако для проведения реакций ядер-

ного синтеза подобного типа (термоядерных реакций) необходима очень высокая температура (свыше 1 млн. градусов). Пока удалось осуществить только неуправляемую термоядерную реакцию, приводящую к взрыву огромной мощности: на этом процессе основано действие водородной бомбы. В настоящее время в ряде стран проводятся интенсивные исследования, ставящие целью овладение управляемым процессом термоядерного синтеза.

Глава IV ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

При взаимодействии атомов между ними может возникать химическая связь, приводящая к образованию устойчивой многоатомной системы — молекулы, молекулярного иона, кристалла. Чем прочнее химическая связь, тем больше энергии нужно затратить для ее разрыва; поэтому энергия разрыва связи служит мерой ее прочности. Энергия разрыва связи всегда положительна: в противном случае химическая связь самопроизвольно разрывалась бы с выделением энергии. Из этого следует, что при образовании химической связи энергия всегда выделяется за счет уменьшения потенциальной энергии системы взаимодействующих электронов и ядер *. Поэтому потенциальная энергия образующейся частицы (молекулы, кристалла) всегда меньше, чем суммарная потенциальная энергия исходных свободных атомов. Таким образом, *условием образования химической связи является уменьшение потенциальной энергии системы взаимодействующих атомов.*

Химическая связь возникает благодаря взаимодействию электрических полей, создаваемых электронами и ядрами атомов, участвующих в образовании молекулы или кристалла. Познание характера этого взаимодействия оказалось возможным на основе представлений о строении атома и о корпускулярно-волновых свойствах электрона.

Идея об электрической природе химической связи была высказана в 1807 г. выдающимся английским физиком Г. Дэви, который предположил, что молекулы образуются благодаря электростатическому притяжению разноименно заряженных атомов. Эта идея была развита известным шведским химиком И. Я. Берцелиусом, разработавшим в 1812—1818 гг. электрохимическую теорию химической связи. Согласно этой теории, все атомы обладают положительным и отрицательным полюсами, причем у одних атомов преобладает положительный полюс («электроположительные» атомы), а у других — отрицательный («электроотрицательные» атомы). Атомы, у которых преобладают противоположные полюса, притягиваются друг к другу: например, электроположительные атомы кальция притягиваются к электроотрицательным атомам кислорода, образуя молекулу оксида кальция CaO. В молекуле CaO электри-

* Здесь и ниже системой будем называть совокупность взаимодействующих частиц (атомов, атомных ядер, электронов).

ческие заряды атомов скомпенсированы неполностью: молекула обладает избыточным положительным зарядом и при взаимодействии с другой молекулой, имеющей нескомпенсированный отрицательный заряд (например, с молекулой CO_2), будет притягиваться к ней. В результате образуется более сложная молекула $CaO \cdot CO_2$ (т. е. $CaCO_3$).

Удачно объясняя некоторые химические явления, электрохимическая теория противоречила, однако, ряду фактов. Так, с точки зрения этой теории было необъяснимым существование молекул, образованных одинаковыми атомами (H_2, O_2, Cl_2 и т. п.), обладающими, согласно Берцелиусу, одноименными зарядами. С развитием химии обнаруживалось все большее число подобных противоречий; поэтому теория Берцелиуса вскоре перестала пользоваться признанием.

При всей своей незрелости теория Дэви — Берцелиуса содержала рациональную мысль об электрическом происхождении сил, обусловливающих образование химической связи.

Крупным шагом в развитии представлений о строении молекул явилась теория химического строения, выдвинутая в 1861 г. выдающимся русским химиком А. М. Бутлеровым.

38. **Теория химического строения.** Основу теории, разработанной А. М. Бутлеровым, составляют следующие положения:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности. Изменение этой последовательности приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами.

2. Соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью.

3. Свойства веществ зависят не только от их состава, но и от их «химического строения», т. е. от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния. Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой.

Александр Михайлович Бутлеров родился 25 августа 1828 г. в г. Чистополе Казанской губернии. В 1849 г. он окончил Казанский университет, где его учителями были выдающиеся русские химики К. К. Клаус и Н. Н. Зинин.



Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886)

После окончания университета Бутлеров был оставлен при нем для подготовки к профессорскому званию. В 1851 г. Бутлеров защитил диссертацию на тему «Об окислении органических соединений» и получил степень магистра, а в 1854 г., после защиты диссертации «Об эфирных маслах», он был утвержден в степени доктора и избран профессором Казанского университета.

В 1868 г. совет Петербургского университета по предложению Менделеева избрал Бутлерова ординарным профессором по кафедре органической химии, после чего вся его научная и педагогическая деятельность протекала в Петербурге.

С первых же шагов своей научной деятельности Бутлеров проявил себя блестящим экспериментатором и осуществил ряд замечательных синтезов. Экспериментаторский та-

лант Бутлерова сочетается с широкими теоретическими обобщениями и научным предвидением. Бутлеров был убежден в возможности выразить формулами строение молекул химических соединений и притом сделать это путем изучения их химических превращений.

В 1861 г. Бутлеров выступает на съезде немецких естествоиспытателей и врачей с докладом «О химическом строении веществ». Этот доклад открыл целую эпоху в химии. Вернувшись в Казань, Бутлеров детально развивает новое учение.

В 1862—1863 гг. Бутлеров пишет «Введение к полному изучению органической химии», в котором располагает весь фактический материал органической химии на основе строго научной классификации, вытекающей из теории химического строения. Принятая в этой книге классификация органических соединений сохранилась в своих главных чертах до наших дней.

Бутлеров воспитал блестящую плеяду учеников, продолжавших развивать его идеи. Из его школы вышли такие выдающиеся ученые, как В. В. Марковников, А. Е. Фаворский и многие другие.

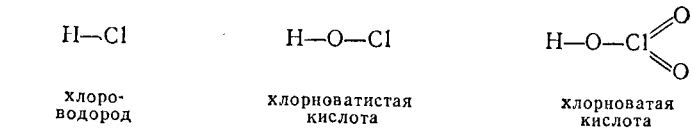
Таким образом, согласно теории Бутлерова свойства веществ определяются не только их качественным и количественным составом, как считали раньше, но и внутренней структурой молекул, определенным порядком соединения между собой атомов, образующих молекулу. Эту внутреннюю структуру Бутлеров называл «химическим строением».

Особенно важной была идея Бутлерова о том, что атомы, соединяясь в определенной последовательности в соответствии с их валентностью, взаимно влияют друг на друга таким образом, что частично изменяется их собственная природа, их «химическое содержание». Так, свойства атома водорода существенно меняются в зависимости от того, соединен ли он с атомом хлора (в молекуле HCl), кислорода (в молекуле H_2O) или азота (в молекуле NH_3). В первом случае в водных растворах атом водорода сравнительно легко отщепляется от молекулы HCl в виде иона H^+, что и обусловливает кислотные свойства хлороводорода; от молекулы воды ион водорода отщепляется с гораздо бо́льшим трудом, так что кислотные свойства выражены у воды весьма слабо; наконец, для молекулы аммиака отщепление иона водорода еще менее характерно — аммиак ведет себя как основание. Особенно многообразно проявляется взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений (стр. 448, 449).

Учение Бутлерова позволило ориентироваться в огромном разнообразии веществ, дало возможность определять строение молекул на основании изучения их химических свойств, предугадывать свойства веществ по строению их молекул, намечать пути синтеза различных соединений.

Из теории Бутлерова вытекает возможность изображать строение молекул в виде структурных формул, в которых указана последовательность соединения атомов друг с другом, а каждая черточка, соединяющая атомы, обозначает единицу валентности. Так, строение молекул хлороводорода (HCl), хлорноватистой (HClO) и хлорноватой ($HClO_3$) кислот выражается следующими

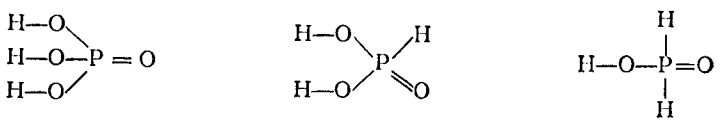
структурными формулами:



хлороводород — хлорноватистая кислота — хлорноватая кислота

Эти формулы прежде всего показывают, что только в молекуле HCl атом водорода непосредственно связан с атомом хлора, тогда как в молекулах HClO и $HClO_3$ он соединен не с хлором, а с атомом кислорода. Кроме того, структурная формула хлорноватой кислоты указывает на неравноценность атомов кислорода; в ее молекуле каждый из двух атомов кислорода соединен с атомом хлора двумя валентными связями, а третий связан одновременно с атомами хлора и водорода.

Структурные формулы позволяют, например, понять причину различий в некоторых свойствах ортофосфорной (H_3PO_4), фосфористой (H_3PO_3) и фосфорноватистой (H_3PO_2) кислот. Молекулы каждой из этих кислот содержат по три атома водорода. Приведем их структурные формулы:



ортофосфорная кислота — фосфористая кислота — фосфорноватистая кислота

Как видно, в молекуле ортофосфорной кислоты каждый атом водорода соединен с атомом кислорода. Все эти атомы водорода способны замещаться атомами металлов: поэтому H_3PO_4 трехосновна. В молекуле фосфористой кислоты только два атома водорода непосредственно связаны с атомами кислорода и способны замещаться атомами металлов: эта кислота двухосновна. В молекуле же фосфорноватистой кислоты с атомом кислорода связан лишь один атом водорода, что и обусловливает ее одноосновность.

Изображение химического строения молекул с помощью структурных формул особенно важно при изучении органических веществ (см. § 163).

Структурные формулы отражают лишь последовательность соединения атомов друг с другом, а не взаимное расположение атомов в пространстве. Изображение химического строения с помощью структурных формул допустимо только для веществ, состоящих из молекул. Между тем многие вещества состоят не из молекул, а из атомов (например, карбид кремния SiC) или имеют ионное строение (например, хлорид натрия NaCl). Структура подобных веществ определяется типом их кристаллической решетки и будет подробнее рассмотрена в гл. V.

Теория химического строения объяснила явление изомерии, которое заключается в существовании соединений, обладающих одним и тем же качественным и количественным составом, но разными свойствами. Такие соединения были названы изомерами.

Явление изомерии будет подробно рассмотрено при изучении органических соединений (см. § 162), среди которых оно очень распространено. Следует, однако, иметь в виду, что изомерия присуща и неорганическим веществам. Так, еще в 1824 г. Либих установил, что серебряные соли гремучей кислоты AgONC и циановой кислоты AgNCO имеют одинаковый состав, тогда как свойства этих веществ сильно различаются. С примерами изомерии мы встретимся и при изучении комплексных соединений (см. § 205).

Разрабатывая теорию химического строения, Бутлеров не ставил перед собой задачу выяснения природы химической связи, справедливо считая, что химия в то время еще не была готова к решению этой задачи. Действительно, необходимой предпосылкой создания теории химической связи было выяснение строения атома. Лишь после того, как стали известны основные черты электронной структуры атомов, появилась возможность для разработки такой теории. В 1916 г. американский физико-химик Дж. Льюис высказал предположение, что химическая связь возникает путем образования электронной пары, одновременно принадлежащей двум атомам; эта идея послужила исходным пунктом для разработки современной теории ковалентной связи. В том же 1916 г. немецкий ученый В. Коссель предположил, что при взаимодействии двух атомов один из них отдает, а другой принимает электроны; при этом первый атом превращается в положительно заряженный, а второй — в отрицательно заряженный ион; взаимное электростатическое притяжение образовавшихся ионов и приводит к образованию устойчивого соединения. Дальнейшее развитие идей Косселя привело к созданию современных представлений о ионной связи.

39. Ковалентная связь. Метод валентных связей. Мы уже знаем, что устойчивая молекула может образоваться только при условии уменьшения потенциальной энергии системы взаимодействующих атомов. Для описания состояния электронов в молекуле следовало бы составить уравнение Шредингера для соответствующей системы электронов и атомных ядер и найти его решение, отвечающее минимальной энергии системы. Но, как указывалось в § 31, для многоэлектронных систем точное решение уравнения Шредингера получить не удалось. Поэтому квантово-механическое описание строения молекул получают, как и в случае многоэлектронных атомов, лишь на основе приближенных решений уравнения Шредингера.

Впервые подобный приближенный расчет был произведен в 1927 г. В. Гейтлером и Ф. Лондоном для молекулы водорода. Эти авторы сначала рассмотрели систему из двух атомов водорода,

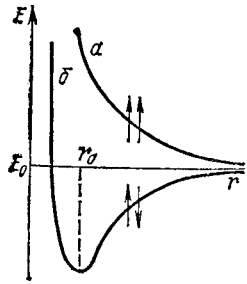


Рис. 26. Энергия системы, состоящей из двух атомов водорода: *а* — при одинаково направленных спинах электронов; *б* — при противоположно направленных спинах; E_0 — энергия системы из двух невзаимодействующих атомов водорода; r_0 — межъядерное расстояние в молекуле водорода.

находящихся на большом расстоянии друг от друга. При этом условии можно учитывать только взаимодействие каждого электрона со «своим» ядром, а всеми остальными взаимодействиями (взаимное отталкивание ядер, притяжение каждого электрона к «чужому» ядру, взаимодействие между электронами) можно пренебречь. Тогда оказывается возможным выразить зависимость волновой функции рассматриваемой системы от координат и тем самым определить плотность общего электронного облака в любой точке пространства. (Напомним, что плотность электронного облака пропорциональна квадрату волновой функции — см. § 26).

Далее Гейтлер и Лондон предположили, что найденная ими зависимость волновой функции от координат сохраняется и при сближении атомов водорода. При этом, однако, необходимо уже учитывать и те взаимодействия (между ядрами, между электронами и т. д.), которыми при значительном удалении атомов друг от друга можно было пренебрегать. Эти дополнительные взаимодействия рассматриваются как некоторые поправки («возмущения») к исходному состоянию электронов в свободных атомах водорода.

В результате Гейтлер и Лондон получили уравнения, позволяющие найти зависимость потенциальной энергии E системы, состоящей из двух атомов водорода, от расстояния r между ядрами этих атомов. При этом оказалось, что результаты расчета зависят от того, одинаковы или противоположны по знаку спины взаимодействующих электронов. При совпадающем направлении спинов (рис. 26, кривая *а*) сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы. В этом случае для сближения атомов требуется затрата энергии, так что такой процесс оказывается энергетически невыгодным и химическая связь между атомами не возникает. При противоположно направленных спинах (рис. 26, кривая *б*) сближение атомов до некоторого расстояния r_0 сопровождается уменьшением энергии системы. При $r = r_0$ система обладает наименьшей потенциальной энергией, т. е. находится в наиболее устойчивом состоянии; дальнейшее сближение атомов вновь приводит к возрастанию энергии. Но это и означает, что в случае противоположно направленных спинов атомных электронов образуется молекула H_2 — устойчивая система из двух атомов водорода, находящихся на определенном расстоянии друг от друга.

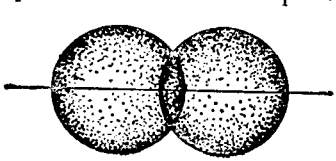
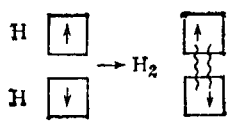


Рис. 27. Схема перекрывания атомных электронных облаков в молекуле водорода.

Образование химической связи между атомами водорода является результатом взаимопроникновения («перекрывания») электронных облаков, происходящего при сближении взаимодействующих атомов (рис. 27). Вследствие такого взаимопроникновения плотность отицательного электрического заряда в межъядерном пространстве возрастает. Положительно заряженные ядра атомов притягиваются к области перекрывания электронных облаков. Это притяжение преобладает над взаимным отталкиванием одноименно заряженных электронов, так что в результате образуется устойчивая молекула.

Полученные Гейтлером и Лондоном (и впоследствии уточненные другими исследователями) расчетные значения межъядерного расстояния и энергии связи в молекуле водорода оказались близки к экспериментально найденным значениям. Это означало, что приближения, использованные Гейтлером и Лондоном при решении уравнения Шредингера, не вносят существенных ошибок и могут считаться оправданными. Таким образом, исследование Гейтлера и Лондона позволяло сделать вывод, что химическая связь в молекуле водорода осуществляется путем образования пары электронов с противоположно направленными спинами, приналежащей обоим атомам. Процесс «спаривания» электронов при образовании молекулы водорода может быть изображен следующей схемой:



Волнистые линии на схеме показывают, что в молекуле водорода каждый электрон занимает место в квантовых ячейках обоих атомов, т. е. движется в силовом поле, образованном двумя силовыми центрами — ядрами атомов водорода.

Такая двухэлектронная двухцентровая связь называется ковалентной связью.

Представления о механизме образования химической связи, развитые Гейтлером и Лондоном на примере молекулы водорода, были распространены и на более сложные молекулы. Разработанная на этой основе теория химической связи получила название метода валентных связей (метод ВС). Метод ВС дал теоретическое объяснение важнейших свойств ковалентной связи, позволил понять строение большого числа молекул. Хотя, как мы увидим ниже, этот метод не оказался универсальным и в ряде случаев не в состоянии правильно описать структуру и свойства молекул (см. § 45), все же он сыграл большую роль в разработке квантово-механической теории химической связи и не потерял своего значения до настоящего времени.

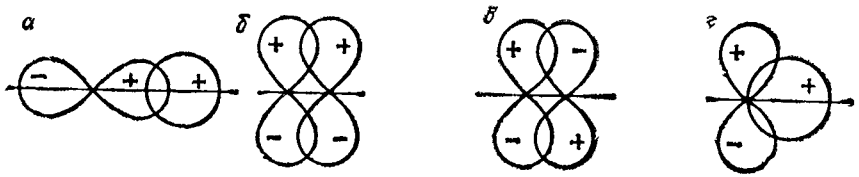


Рис. 28. Схема различных случаев перекрывания электронных облаков:
а и *б* — положительное перекрывание; *в* — отрицательное перекрывание; *г* — суммарное перекрывание, равное нулю.

В основе метода ВС лежат следующие положения:

1. Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам.

Комбинации таких двухэлектронных двухцентровых связей, отражающие электронную структуру молекулы, получили название валентных схем.

2. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.

При оценке степени перекрывания электронных облаков следует учитывать знаки волновых функций электронов. Поскольку электронам присущи волновые свойства, то при взаимодействии двух электронов образуется общая «электронная волна». Там, где амплитуды исходных волн имеют одинаковые знаки, при их сложении возникает суммарная волна с амплитудой, имеющей большее абсолютное значение, чем исходные амплитуды. Напротив, там, где амплитуды исходных волн имеют различные знаки, при их сложении возникает суммарная волна с амплитудой имеющей меньшее абсолютное значение,— волны будут «гасить» друг друга. Но, как уже указывалось, роль амплитуды электронной волны играет волновая функция ψ (см. § 26). Поэтому в тех областях пространства, где волновые функции взаимодействующих электронов имеют одинаковые знаки, абсолютное значение волновой функции образующегося общего электронного облака будет больше, чем значения функции ψ у изолированных атомов. При этом будет возрастать и величина ψ^2, т. е. плотность электронного облака. Здесь происходит *положительное перекрывание* электронных облаков, которое приводит к взаимному притяжению ядер. В тех же областях пространства, где знаки волновых функций взаимодействующих электронов противоположны, абсолютное значение суммарной волновой функции будет меньше, чем у изолированных атомов. Здесь величина ψ^2, а значит и плотность электронного облака, будет уменьшаться. В этом случае имеет место *отрицательное перекрывание*, приводящее к взаимному отталкиванию ядер.

Некоторые возможные варианты перекрывания электронных облаков с указанием знаков соответствующих волновых функций изображены на рис. 28.

Для наглядного изображения валентных схем обычно пользуются следующим способом. Электроны, находящиеся во внешнем электронном слое, обозначают точками, располагаемыми вокруг химического символа атома. Общие для двух атомов электроны показывают точками, помещаемыми между их химическими символами; двойная или тройная связь обозначается соответственно двумя или тремя парами общих точек. Применяя эти обо-

значения, образование молекулы водорода можно представить следующим образом:

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H:H$$

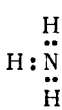
Эта схема показывает, что при соединении двух атомов водорода в молекулу каждый из атомов приобретает устойчивую двухэлектронную оболочку, подобную электронной оболочке атома гелия.

Аналогичными схемами можно представить образование молекулы азота:

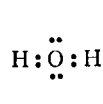
$$:\dot{\underset{\cdot}{N}}\cdot + \cdot\dot{\underset{\cdot}{N}}: \longrightarrow :N:::N:$$

При соединении двух атомов азота в молекулу общими становятся три пары электронов (тройная связь); благодаря этому наружная оболочка каждого атома дополняется до устойчивой восьмиэлектронной конфигурации атома неона.

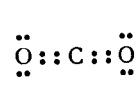
Строение молекул некоторых сложных веществ — аммиака, воды, диоксида углерода и метана — можно изобразить схемами:



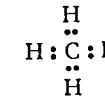
аммиак



вода



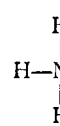
диоксид углерода



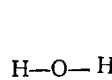
метан

В молекуле аммиака каждый из трех атомов водорода связан с атомом азота парой общих электронов (один электрон от атома водорода, другой — от атома азота). Таким образом, азот имеет восьмиэлектронную внешнюю оболочку, а ядро каждого атома водорода окружено двумя электронами, образующими устойчивую «гелиевую» оболочку. Такие же оболочки имеют атомы водорода в молекулах воды и метана. В молекуле диоксида углерода, где атом углерода связан с каждым из атомов кислорода двумя парами электронов (двойная связь), все три атома имеют восьмиэлектронные внешние оболочки.

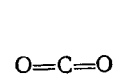
Из приведенных схем видно, что каждая пара электронов, связывающих два атома, соответствует одной черточке, изображающей ковалентную связь в структурных формулах:



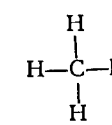
аммиак



вода



диоксид углерода



метан

Число таких общих электронных пар, связывающих атом данного элемента с другими атомами, или, иначе говоря, число образуемых атомом ковалентных связей, называется ковалентностью

элемента в соответствующем соединении. Так, ковалентность азота в молекулах N_2 и NH_3 равна трем, ковалентность кислорода в молекулах H_2O и CO_2 — двум, ковалентность углерода в молекулах CH_4 и CO_2 — четырем.

40. Неполярная и полярная ковалентная связь. Если двухатомная молекула состоит из атомов одного элемента, как, например, молекулы H_2, N_2, Cl_2 и т. п., то каждое электронное облако, образованное общей парой электронов и осуществляющее ковалентную связь, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. В подобном случае ковалентная связь называется неполярной или гомеополярной. Если же двухатомная молекула состоит из атомов различных элементов, то общее электронное облако смещено в сторону одного из атомов, так что возникает асимметрия в распределении заряда. В таких случаях ковалентная связь называется полярной или гетерополярной.

Для оценки способности атома данного элемента оттягивать к себе общую электронную пару пользуются величиной относительной электроотрицательности. Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее притягивает он общую электронную пару. Иначе говоря, при образовании ковалентной связи между двумя атомами разных элементов общее электронное облако смещается к более электроотрицательному атому, и в тем большей степени, чем больше различаются электроотрицательности взаимодействующих атомов. Значения электроотрицательности атомов некоторых элементов по отношению к электроотрицательности фтора, которая принята равной 4, приведены в табл. 6 *.

Таблица 6. **Относительная электроотрицательность атомов**

H 2,1						
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,50	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,8	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 1.8	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,5	Sn 1,8	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6

* Относительная электроотрицательность атома не является строго постоянной величиной: она зависит как от валентности, проявляемой атомом в соответствующем соединении, так и от того, с атомами каких других элементов соединен данный атом. Поэтому числа, приведенные в табл. 6, могут служить лишь для оценки направления смещения электронов при образовании молекул.

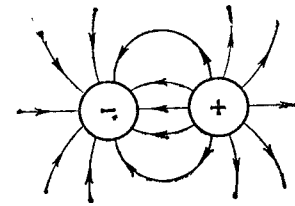


Рис. 29. Электрическое поле диполя.
Стрелками показаны направления силовых линий.

Как показывает табл. 6, электроотрицательность закономерно изменяется в зависимости от положения элемента в периодической системе. В начале каждого периода находятся элементы с наиболее низкой электроотрицательностью — типичные металлы, в конце периода (перед благородными газами) — элементы с наивысшей электроотрицательностью, т. е. типичные неметаллы. У элементов одной и той же подгруппы электроотрицательность с ростом заряда ядра проявляет тенденцию к уменьшению. Таким образом, чем более типичным металлом является элемент, тем ниже его электроотрицательность; чем более типичным неметаллом является элемент, тем выше его электроотрицательность.

Смещение общего электронного облака при образовании полярной ковалентной связи приводит к тому, что средняя плотность отрицательного электрического заряда оказывается выше вблизи более электроотрицательного атома и ниже — вблизи менее электроотрицательного. В результате первый атом приобретает избыточный отрицательный, а второй — избыточный положительный заряд; эти заряды принято называть эффективными зарядами атомов в молекуле.

Так, в молекуле хлороводорода общая электронная пара смещена в сторону более электроотрицательного атома хлора, что приводит к появлению у атома хлора эффективного отрицательного заряда, равного 0,17 заряда электрона, а у атома водорода такого же по абсолютной величине эффективного положительного заряда. Следовательно, молекула HCl является полярной молекулой. Ее можно рассматривать как систему из двух равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на определенном расстоянии друг от друга. Такие системы называются электрическими диполями. Хотя суммарный заряд диполя равен нулю, в окружающем его пространстве образуется электрическое поле, изображенное на рис. 29. Напряженность этого поля пропорциональна дипольному моменту молекулы μ, представляющему собой произведение абсолютного значения заряда электрона q на расстояние l между центрами положительного и отрицательного зарядов в молекуле:

$$\mu = ql$$

Дипольный момент молекулы служит количественной мерой ее полярности. Дипольные моменты молекул обычно измеряют в дебаях (D) *: $1D = 3{,}33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

* Эта единица названа в честь голландского физика П. Дебая, известного своими работами в области физики твердого тела, рентгеноструктурного анализа и теории полярных жидкостей.



Рис. 30. Дипольные моменты отдельных связей в молекулах типа AB_2 различного строения: *а* — линейное строение; *б* — угловое строение; жирной средней стрелкой показан вектор суммарного дипольного момента молекулы.

Молекула тем более полярна, чем больше смещена общая электронная пара к одному из атомов, т. е. чем выше эффективные заряды атомов и чем больше длина диполя *l*. Поэтому в ряду сходно построенных молекул дипольный момент возрастает по мере увеличения разности электроотрицательностей атомов, образующих молекулу. Например, дипольные моменты HCl, HBr и HI равны соответственно 1,04; 0,79 и 0,38 D, что связано с уменьшением разности электроотрицательностей атомов при переходе от HCl к HBr и HI (см. табл. 6).

Многоатомные молекулы также могут быть неполярными — при симметричном распределении зарядов или полярными — при ассиметричном распределении зарядов. В последнем случае дипольный момент молекулы будет отличаться от нуля. Каждой связи в многоатомной молекуле можно приписать определенный дипольный момент, характеризующий ее полярность; при этом следует принимать во внимание не только величину дипольного момента, но и его направление, т. е. рассматривать дипольный момент каждой связи как вектор. Тогда суммарный дипольный момент молекулы в целом можно считать равным векторной сумме дипольных моментов отдельных связей. Дипольный момент обычно принято считать направленным от положительного конца диполя к отрицательному.

Дипольные моменты молекул можно экспериментально определять путем измерения некоторых макроскопических свойств соответствующего вещества, например, его диэлектрической проницаемости *. Найденные таким образом значения дипольных моментов содержат важную информацию о геометрической структуре молекул.

Так, на рис. 30 изображены схемы возможного строения молекулы типа AB_2; векторы дипольных моментов отдельных связей A—B показаны стрелками, направленными от A к B. При линейном строении (рис. 30, *а*) равные по величине дипольные моменты двух связей A—B противоположны по направлению. Следовательно, дипольный момент такой молекулы будет равен нулю. В случае углового строения (рис. 30, *б*) векторная сумма дипольных моментов двух связей A—B отличается от нуля; такая моле-

* Диэлекрической проницаемостью (или диэлектрической постоянной) вещества называется число, показывающее, во сколько раз взаимодействие между зарядами в среде данного вещества слабее, чем в вакууме.

кула обладает дипольным моментом и является полярной. Поэтому наличие или отсутствие дипольного момента у молекулы типа AB_2 позволяет сделать вывод о ее геометрическом строении. Например, то, что молекула CO_2 неполярна, а молекула SO_2 обладает дипольным моментом ($\mu = 1{,}61$ D), свидетельствует о линейном строении первой молекулы и об угловом строении второй.

На рис. 31 изображены схемы возможного строения молекулы типа AB_3. Если молекула построена в форме плоского треугольника (рис. 31, *а*), то векторная сумма дипольных моментов отдельных связей равна нулю — молекула неполярна. Если молекула имеет пирамидальное строение (рис. 31, *б*), то ее суммарный дипольный момент отличается от нуля — молекула полярна. Таким образом, можно сделать вывод, что молекула BF_3, дипольный момент которой равен нулю, имеет плоское строение, а полярная молекула NH_3 ($\mu = 1{,}46$ D) построена в форме пирамиды *.

Полярность молекул оказывает заметное влияние на свойства образуемых ими веществ. Полярные молекулы стремятся ориентироваться по отношению друг к другу разноименно заряженными концами. Следствием такого диполь-дипольного взаимодействия является взаимное притяжение полярных молекул и упрочнение связи между ними. Поэтому вещества, образованные полярными молекулами, обладают, как правило, более высокими температурами плавления и кипения, чем вещества, молекулы которых неполярны.

При растворении вещества, состоящего из полярных молекул или имеющего ионное строение, в жидкости, также составленной из полярных молекул, между молекулярными диполями растворителя и молекулами или кристаллами растворяемого вещества возникают электростатические силы диполь-дипольного или ион-дипольного взаимодействия, способствующие распаду растворяемого вещества на ионы (см. § 83). Поэтому жидкости, состоящие из полярных молекул, проявляют свойства *ионизирующих растворителей*, т.е. способствуют электролитической диссо-

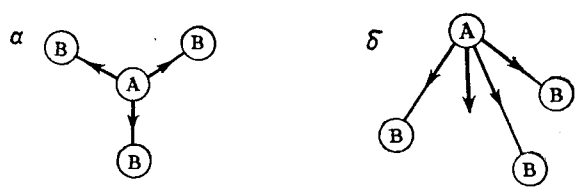


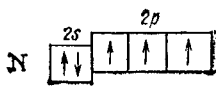
Рис. 31. Дипольные моменты отдельных связей в молекулах типа AB_3:
а — плоский треугольник; *б* — пирамида; жирной стрелкой показан вектор суммарного дипольного момента молекулы.

* Следует иметь в виду, что на величину дипольного момента молекулы влияет не только полярность отдельных связей и геометрическая структура молекулы, но и наличие неподеленных электронных пар на гибридных орбиталях (см. стр. 132—133).

циации растворенных в них веществ. Так, хлороводород растворяется и в воде, и в бензоле, но его растворы в воде хорошо проводят электрический ток, что свидетельствует о практически полной диссоциации молекул HCl на ионы, тогда как растворы HCl в бензоле не обладают заметной электрической проводимостью.

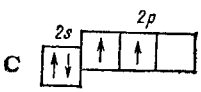
41. Способы образования ковалентной связи. Как уже говорилось, общая электронная пара, осуществляющая ковалентную связь, может образоваться за счет неспаренных электронов, имеющихся в невозбужденных взаимодействующих атомах. Это происходит, например, при образовании таких молекул, как H_2, HCl, Cl_2. Здесь каждый из атомов обладает одним неспаренным электроном; при взаимодействии двух таких атомов создается общая электронная пара — возникает ковалентная связь.

В невозбужденном атоме азота имеются три неспаренных электрона:



Следовательно, за счет неспаренных электронов атом азота может участвовать в образовании трех ковалентных связей. Это и происходит, например, в молекулах N_2 или NH_3, в которых ковалентность азота равна 3.

Однако число ковалентных связей может быть и больше числа имеющихся у невозбужденного атома неспаренных электронов. Так, в нормальном состоянии внешний электронный слой атома углерода имеет структуру, которая изображается схемой:

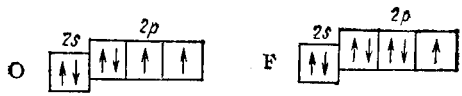


За счет имеющихся неспаренных электронов атом углерода может образовать две ковалентные связи. Между тем для углерода характерны соединения, в которых каждый его атом связан с соседними атомами четырьмя ковалентными связями (например, CO_2, CH_4 и т. д.). Это оказывается возможным благодаря тому, что при затрате некоторой энергии можно один из имеющихся в атоме 2*s*-электронов перевести на подуровень 2*p*; в результате атом переходит в возбужденное состояние, а число неспаренных электронов возрастает. Такой процесс возбуждения, сопровождающийся «распариванием» электронов, может быть представлен следующей схемой, в которой возбужденное состояние отмечено звездочкой у символа элемента:



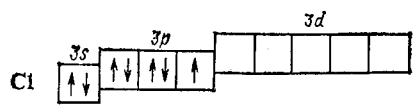
Теперь во внешнем электронном слое атома углерода находятся четыре неспаренных электрона; следовательно, возбужденный атом углерода может участвовать в образовании четырех ковалентных связей. При этом увеличение числа создаваемых ковалентных связей сопровождается выделением большего количества энергии, чем затрачивается на перевод атома в возбужденное состояние.

Если возбуждение атома, приводящее к увеличению числа неспаренных электронов, связано с очень большими затратами энергии, то эти затраты не компенсируются энергией образования новый связей; тогда такой процесс в целом оказывается энергетически невыгодным. Так, атомы кислорода и фтора не имеют свободных орбиталей во внешнем электронном слое:

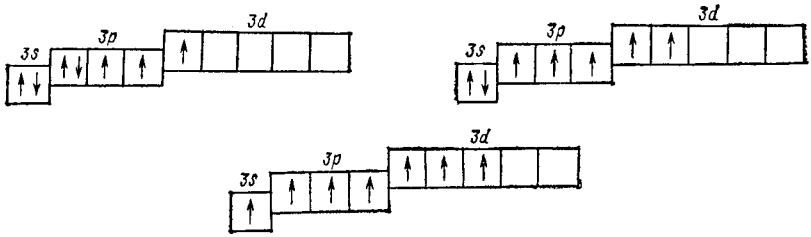


Здесь возрастание числа неспаренных электронов возможно только путем перевода одного из электронов на следующий энергетический уровень, т. е. в состояние 3*s*. Однако такой переход сопряжен с очень большой затратой энергии, которая не покрывается энергией, выделяющейся при возникновении новых связей. Поэтому за счет неспаренных электронов атом кислорода может образовать не больше двух ковалентных связей, а атом фтора — только одну. Действительно, для этих элементов характерна постоянная ковалентность, равная двум для кислорода и единице — для фтора.

Атомы элементов третьего и последующих периодов имеют во внешнем электронном слое *d*-подуровень, на который при возбуждении могут переходить *s*- и *p*-электроны внешнего слоя. Поэтому здесь появляются дополнительные возможности увеличения числа неспаренных электронов. Так, атом хлора, обладающий в невозбужденном состоянии одним неспаренным электроном,

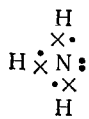


может быть переведен, при затрате некоторой энергии, в возбужденные состояния (Cl *), характеризующиеся тремя, пятью или семью неспаренными электронами;

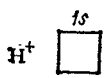


Поэтому, в отличие от атома фтора, атом хлора может участвовать в образовании не только одной, но также трех, пяти или семи ковалентных связей. Так, в хлористой кислоте $HClO_2$ ковалентность хлора равна трем, в хлорноватой кислоте $HClO_3$ — пяти, а в хлорной кислоте $HClO_4$ — семи. Аналогично атом серы, также обладающий незанятым $3d$-подуровнем, может переходить в возбужденныен состояния с четырьмя или шестью неспаренными электронами и участвовать, следовательно, в образовании не только двух, как у кислорода, но также четырех или шести ковалентных связей. Этим можно объяснить существование соединений, в которых сера проявляет ковалентность, равную четырем (SO_2, SCl_4) или шести (SF_6).

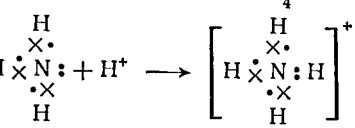
Во многих случаях ковалентные связи возникают и за счет спаренных электронов, имеющихся во внешнем электронном поле атома. Рассмотрим, например, электронную структуру молекулы аммиака:



Здесь точками обозначены электроны, первоначально принадлежавшие атому азота, а крестиками — принадлежавшие атомам водорода. Из восьми внешних электронов атома азота шесть образуют три ковалентные связи и являются общими для атома азота и атомов водорода. Но два электрона принадлежат только азоту и образуют неподеленную электронную пару. Такая пара электронов тоже может участновать в образовании ковалентной связи с другим атомом, если во внешнем электронном слое этого атома есть свободная орбиталь. Незаполненная $1s$-орбиталь имеется, например, у иона водорода H^+, вообще лишенного электронов:



Поэтому при взаимодействии молекулы NH_3 с ионом водорода между ними возникает ковалентная связь; неподеленная пара электронов атома азота становится общей для двух атомов, в результате чего образуется ион *аммония* NH_4^+:



Здесь ковалентная связь возникла за счет пары электронов, тронной пары), и свободной орбитали другого атома (акцеппервоначально принадлежавшей одному атому (донору элек-

тора электронной пары). Такой способ образования ковалентной связи называется донорно-акцепторным. В рассмотренном примере донором электронной пары служит атом азота, а акцептором — атом водорода.

Опытом установлено, что четыре связи N—H в ионе аммония во всех отношениях равноценны. Из этого следует, что связь, образованная донорно-акцепторным способом, не отличается по своим свойствам от ковалентной связи, создаваемой за счет неспаренных электронов взаимодействующих атомов *.

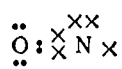
Другим примером молекулы, в которой имеются связи, образованные донорно-акцепторным способом, может служить молекула оксида азота(I) N_2O.

Раньше структурную формулу этого соединения изображали следующим образом:

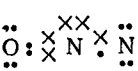
$$O{=}N{\equiv}N$$

Согласно этой формуле центральный атом азота соединен с соседними атомами пятью ковалентными связями, так что в его внешнем электронном слое находятся десять электронов (пять электронных пар). Но такой вывод противоречит электронной структуре атома азота, поскольку его наружный L-слой содержит всего четыре орбитали (одну s- и три p-орбитали) и не может вместить более восьми электронов. Поэтому приведенную структурную формулу нельзя признать правильной.

Рассмотрим электронную структуру оксида азота(I), причем электроны отдельных атомов будем попеременно обозначать точками или крестиками. Атом кислорода, имеющий два неспаренных электрона, образует две ковалентных связи с центральным атомом азота:



За счет неспаренного электрона, оставшегося у центрального атома азота, последний образует ковалентную связь со вторым атомом азота:



Таким образом, внешние электронные слои атома кислорода и центрального атома азота оказываются заполненными: здесь образуются устойчивые восьмиэлектронные конфигурации. Но во внешнем электронном слое крайнего атома азота размещено только шесть электронов; этот атом может, следовательно, быть акцептором еще одной электронной пары. Соседний же с ним центральный атом азота обладает неподеленной электронной парой

* Ковалентную связь, образованную донорно-акцепторным способом, иногда кратко называют донорно-акцепторной связью. Под этим термином следует, однако, понимать не особый вид связи, а лишь определенный способ образования ковалентной связи.

и может выступать в качестве донора. Это приводит к образованию по донорно-акцепторному способу еще одной ковалентной связи между атомами азота:

Теперь каждый из трех атомов, составляющих молекулу N_2O, обладает устойчивой восьмиэлектронной структурой внешнего слоя. Если ковалентную связь, образованную донорно-акцепторным способом, обозначить, как это принято, стрелкой, направленной от атома-донора к атому-акцептору, то структурную формулу оксида азота (I) можно представить следующим образом:

$$O{=}N{\rightarrow}N$$

Таким образом, в оксиде азота (I) ковалентность центрального атома азота равна четырем, а крайнего — двум.

Рассмотренные примеры показывают, что атомы обладают разнообразными возможностями для образования ковалентных связей. Последние могут создаваться и за счет неспаренных электронов невозбужденного атома, и за счет неспаренных электронов, появляющихся в результате возбуждения атома («распаривания» электронных пар), и, наконец, по донорно-акцепторному способу. Тем не менее, общее число ковалентных связей, которые способен образовать данный атом, ограничено. Оно определяется общим числом валентных орбиталей, т. е. тех орбиталей, использование которых для образования ковалентных связей оказывается энергетически выгодным. Квантово-механический расчет показывает, что к подобным орбиталям принадлежат *s*- и *p*-орбитали внешнего электронного слоя и *d*-орбитали предшествующего слоя; в некоторых случаях, как мы видели на примерах атомов хлора и серы, в качестве валентных орбиталей могут использоваться и *d*-орбитали внешнего слоя.

Атомы всех элементов второго периода имеют во внешнем электронном слое четыре орбитали при отсутствии *d*-орбиталей в предыдущем слое. Следовательно, на валентных орбиталях этих атомов может разместиться не более восьми электронов. Это означает, что максимальная ковалентность элементов второго периода равна четырем.

Атомы элементов третьего и последующих периодов могут использовать для образования ковалентных связей не только *s*- и *p*-, но также и *d*-орбитали. Известны соединения *d*-элементов, в которых в образовании ковалентных связей участвуют *s*- и *p*-орбитали внешнего электронного слоя и все пять *d*-орбиталей предшествующего слоя; в подобных случаях ковалентность соответствующего элемента достигает девяти.

Способность атомов участвовать в образовании ограниченного числа ковалентных связей получила название насыщаемости ковалентной связи.

42. Направленность ковалентной связи. Свойства молекулы, ее способность вступать в химическое взаимодействие с другими молекулами (реакционная способность) зависят не только от прочности химических связей в молекуле, но в значительной мере и от ее пространственного строения. Раздел химии, изучающий геометрическую структуру молекул, их пространственное строение, называется стереохимией.

Выше (§ 39) уже говорилось, что образование ковалентной связи является результатом перекрывания валентных электронных облаков взаимодействующих атомов. Но такое перекрывание возможно только при определенной взаимной ориентации электронных облаков; при этом область перекрывания располагается в определенном направлении по отношению к взаимодействующим атомам. Иначе говоря, ковалентная связь обладает направленностью.

Так, в молекуле водорода (рис. 27) перекрывание атомных *s*-электронных облаков происходит вблизи прямой, соединяющей ядра взаимодействующих атомов (т. е. вблизи оси связи). Образованная подобным образом ковалентная связь называется σ-связью (сигма-связь).

В образовании σ-связи могут принимать участие и *p*-электронные облака, ориентировнные вдоль оси связи. Так, в молекуле HF (рис. 32) ковалентная σ-связь возникает вследствие перекрывания 1*s*-электронного облака атома водорода и 2*p*-электронного облака атома фтора. Химическая связь в молекуле F_2 (рис. 33) — тоже σ-связь; она образована 2*p*-электронными облаками двух атомов фтора.

При взаимодействии *p*-электронных облаков, ориентированных перпендикулярно оси связи (рис. 34), образуется не одна, а две области перекрывания, расположенные по обе стороны от этой оси. Такая ковалентная связь называется π-связью (пи-связь).

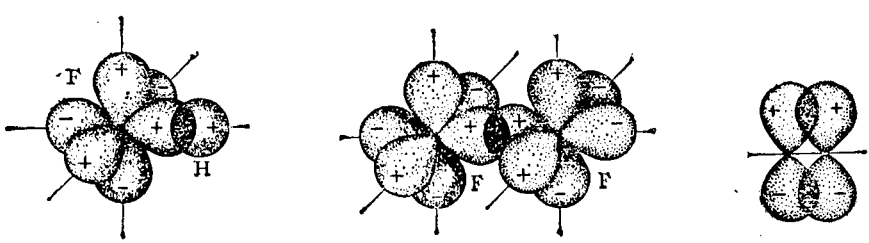
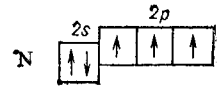


Рис. 32. Схема перекрывания 2*p*-электронного облака атома фтора и 1*s*-электронного облака атома водорода при образовании σ-связи в молекуле HF:
+ и − знаки волновой функции.

Рис. 33. Схема перекрывания 2*p*-электронных облаков атомов фтора при образовании σ-связи в молекуле F_2.

Рис. 34. Схема перекрывания *p*-электронных облаков при образовании π-связи.

Рассмотрим образование молекулы азота N_2. Каждый атом азота обладает тремя неспаренными $2p$-электронами, электронные облака которых ориентированы в трех взаимно перпендикулярных направлениях.



На рис. 35 изображено перекрывание p-электронных облаков в молекуле N_2 (для удобства изображения перекрывание p_x-, p_y-, p_z-облаков показано раздельно). Как показывает рис. 35, атомы азота связаны в молекуле N_2 тремя ковалентными связями. Но эти связи неравноценны: одна из них σ-связь, а две другие π-связи. Вывод о неравноценности связей в молекуле азота подтверждается тем, что энергия их разрыва различна.

Представление о направленности ковалентных связей позволяет объяснить взаимное расположение атомов в многоатомных молекулах. Так, при образовании молекулы воды электронные облака двух неспаренных $2p$-электронов атома кислорода перекрываются с $1s$-электронными облаками двух атомов водорода; схема этого перекрывания изображена на рис. 36. Поскольку p-электронные облака атома кислорода ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях, то молекула H_2O имеет, как показано на рис. 36, угловое строение, причем можно ожидать, что угол между связями О—Н будет составлять 90°.

Молекула NH_3, образующаяся при взаимодействии трех p-электронов атома азота с s-электронами трех атомов водорода (рис. 37), имеет структуру пирамиды, в вершине которой находится атом азота, а в вершинах основания атомы водорода. И в этом случае можно ожидать, что углы между связями N—H будут равны 90°.

Эти выводы о взаимном расположении атомов в молекулах NH_3 и H_2O соответствуют действительности. Значительная по-

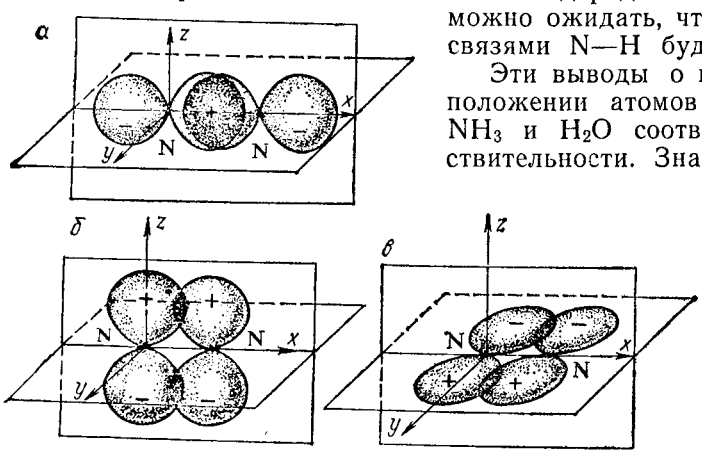
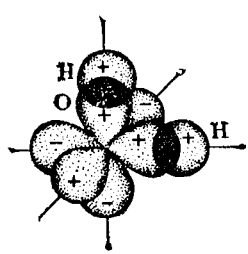


Рис. 35. Схема перекрывания $2p$-электронных облаков в молекуле N_2:
***а*—σ-связь; *б* и *в* — π-связи.**



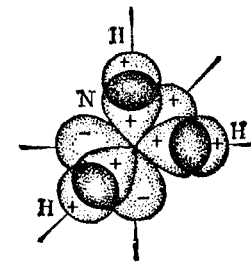


Рис. 36. Схема образования химических связей в молекуле воды.

Рис. 37. Схема образования химических связей в молекуле аммиака.

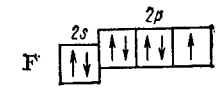
лярность молекул воды ($\mu = 1{,}84$ D) и аммиака ($\mu = 1{,}48$ D), а также данные структурных исследований свидетельствуют о том, что молекула H_2O имеет угловое строение, а молекула NH_3 построена в форме пирамиды. Однако углы между связями (валентные углы) отличаются от 90°: в молекуле воды угол HOH составляет 104,5°, а в молекуле аммиака угол HNH равен 107,3°.

Для объяснения отличия валентных углов в молекулах H_2O и NH_3 от 90° следует принять во внимание, что устойчивому состоянию молекулы отвечает такая ее геометрическая структура и такое пространственное расположение электронных облаков внешних оболочек атомов, которым отвечает наименьшая потенциальная энергия молекулы. Это приводит к тому, что при образовании молекулы формы и взаимное расположение атомных электронных облаков изменяются по сравнению с их формами и взаимным расположением в свободных атомах. В результате достигается более полное перекрывание валентных электронных облаков и, следовательно, образование более прочных ковалентных связей. В рамках метода валентных связей такая перестройка электронной структуры атома рассматривается на основе представления о гибридизации атомных орбиталей.

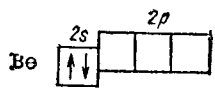
43. Гибридизация атомных электронных орбиталей. Метод гибридизации атомных орбиталей исходит из предположения, что при образовании молекулы вместо исходных атомных *s*-, *p*- и *d*-электронных облаков образуются такие равноценные «смешанные» или гибридные электронные облака, которые вытянуты по направлению к соседним атомам, благодаря чему достигается их более полное перекрывание с электронными облаками этих атомов. Такая деформация электронных облаков требует затраты энергии. Но более полное перекрывание валентных электронных облаков приводит к образованию более прочной химической связи и, следовательно, к дополнительному выигрышу энергии. Если этот выигрыш энергии достаточен, чтобы с избытком скомпенсировать затраты энергии на деформацию исходных атомных электронных облаков, такая гибридизация приводит, в конечном счете,

к уменьшению потенциальной энергии образующейся молекулы и, следовательно, к повышению ее устойчивости.

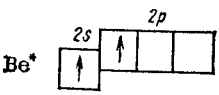
Рассмотрим в качестве примера гибридизации образование молекулы фторида бериллия BeF_2. Каждый атом фтора, входящий в состав этой молекулы, обладает одним неспаренным электроном,



который и участвует в образовании ковалентной связи. Атом бериллия в невозбужденном состоянии ($1s^22s^2$) неспаренных электронов не имеет:



Поэтому для участия в образовании химических связей атом бериллия должен перейти в возбужденное состояние ($1s^22s^12p^1$):



Образовавшийся возбужденный атом Be* обладает двумя неспаренными электронами: электронное облако одного из них соответствует состоянию $2s$, другого — $2p$. При перекрывании этих электронных облаков с p-электронными облаками двух атомов фтора могут образоваться ковалентные связи (рис. 38).

Однако, как уже было сказано, при затрате некоторой энергии вместо исходных s- и p-орбиталей атома бериллия могут образоваться две равноценные гибридные орбитали (sp-орбитали). Форма и расположение этих орбиталей показаны на рис. 39, из которого видно, что гибридные sp-орбитали вытянуты в противоположных направлениях.

Перекрывание гибридных sp-электронных облаков атома бериллия с p-электронными облаками атомов фтора изображено на

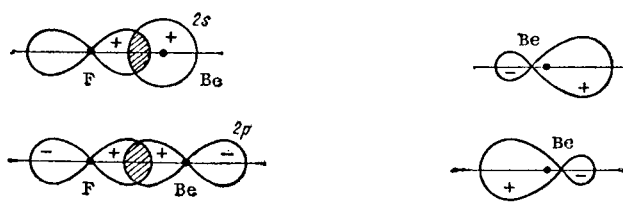


Рис. 38. Схема перекрывания $2p$-электронных облаков атомов фтора с $2s$- и $2p$-электронными облаками атома бериллия (для каждой связи отдельно).
Области перекрывания электронных облаков заштрихованы.

Рис. 39. Форма (схематическое изображение) и взаимное расположение гибридных sp-электронных облаков атома бериллия (для каждой гибридной орбитали отдельно).

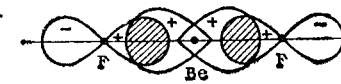


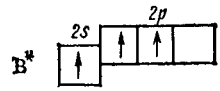
Рис. 40. Схема образования химических связей в молекуле BeF_2.
В целях упрощения рисунка гибридные *sp*-электронные облака атома бериллия изображены неполностью.

рис. 40. Благодаря вытянутой форме гибридных орбиталей достигается более полное перекрывание взаимодействующих электронных облаков, а значит, образуются более прочные химические связи. Энергия, выделяющаяся при образовании этих связей, больше, чем суммарные затраты энергии на возбуждение атома бериллия и гибридизацию его атомных орбиталей. Поэтому процесс образования молекулы BeF_2 энергетически выгоден.

Рассмотренный случай гибридизации одной *s*- и одной *p*-орбитали, приводящий к образованию двух *sp*-орбиталей, называется *sp*-гибридизацией. Как показывает рис. 39, *sp*-орбитали ориентированы в противоположных направлениях, что приводит к линейному строению молекулы. Действительно, молекула BeF_2 линейна, а обе связи Be—F в этой молекуле во всех отношениях равноценны.

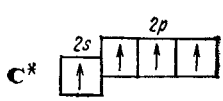
Возможны и другие случаи гибридизации атомных орбиталей, однако число образующихся гибридных орбиталей всегда равно общему числу исходных атомных орбиталей, участвующих в гибридизации. Так, при гибридизации одной *s*- и двух *p*-орбиталей (sp^2-гибридизация — читается «эс-пэ-два») образуются три равноценные sp^2-орбитали. В этом случае гибридные электронные облака располагаются в направлениях, лежащих в одной плоскости и ориентированных под углами 120° друг к другу (рис. 41). Очевидно, что этому типу гибридизации соответствует образование плоской треугольной молекулы.

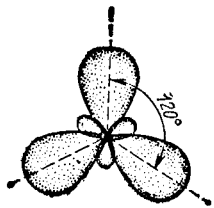
Примером молекулы, в которой осуществляется sp^2-гибридизация, может служить молекула фторида бора BF_3. Здесь вместо исходных одной *s*- и двух *p*-орбиталей возбужденного атома бора



образуются три равноценные sp^2-орбитали. Поэтому молекула BF_3 построена в форме правильного треугольника, в центре которого расположен атом бора, а в вершинах — атомы фтора. Все три связи B—F в молекуле BF_3 равноценны.

Если в гибридизации участвуют одна *s*- и три *p*-орбитали (sp^3-гибридизация), то в результате образуются четыре гибридные sp^3-орбитали, вытянутые в направлениях к вершинам тетраэдра, т. е. ориентированные под углами 109°28′ друг к другу (рис. 42). Такая гибридизация осуществляется, например, в возбужденном атоме углерода при образовании молекулы метана





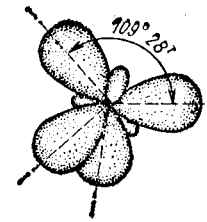
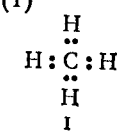


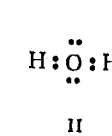
Рис. 41. Взаимное расположение гибридных sp^2-электронных облаков.
Рис. 42. Взаимное расположение гибридных sp^3-электронных облаков.

CH_4. Поэтому молекула метана имеет форму тетраэдра, причем все четыре связи С—Н в этой молекуле равноценны.

Вернемся к рассмотрению структуры молекулы воды. При ее образовании происходит sp^3-гибридизация атомных орбиталей кислорода. Именно поэтому валентный угол НОН в молекуле H_2O (104,5°) близок не к 90°, а к тетраэдрическому углу (109,5°). Небольшое отличие этого угла от 109,5° можно понять, если принять во внимание неравноценность состояния электронных облаков, окружающих атом кислорода в молекуле воды. В самом деле, в молекуле метана (I)



I



II

все восемь электронов, занимающие в атоме углерода гибридные sp^3-орбитали, участвуют в образовании ковалентных связей С—Н. Это обусловливает симметричное распределение электронных облаков по отношению к ядру атома углерода. Между тем, в молекуле воды (II) только четыре из восьми электронов, занимающих гибридные sp^3-орбитали атома кислорода, образуют связи О—Н, а две электронные пары остаются неподеленными, т. е. принадлежат только атому кислорода. Это приводит к некоторой асимметрии в распределении электронных облаков, окружающих атом кислорода, и, как следствие, к отклонению угла между связями О—Н от 109,5°.

При образовании молекулы аммиака также происходит sp^3-гибридизация атомных орбиталей центрального атома (азота). Именно поэтому валентный угол HNH (107,3°) близок к тетраэдрическому. Небольшое отличие этого угла от 109,5° объясняется, как и в молекуле воды, асимметрией в распределении электронных облаков вокруг ядра атома азота: из четырех электронных пар три участвуют в образовании связей N—H, а одна остается неподеленной.

Как показывают рис. 39, 41 и 42, гибридные электронные облака смещены относительно ядра атома. Поэтому центр электрического заряда неподеленной электронной пары, находящейся на гибридной орбитали, не совпадает с поло-

жением атомного ядра, т. е. с центром имеющегося в атоме положительного заряда. Такое смещение заряда неподеленной электронной пары приводит к появлению дипольного момента, вносящего существенный вклад в суммарный дипольный момент молекулы. Из этого следует, что полярность молекулы зависит не только от полярности отдельных связей и их взаимного расположения (см. § 40), но и от наличия неподеленных электронных пар на гибридных орбиталях и от пространственного расположения этих орбиталей.

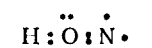
У элементов третьего и последующих периодов в образовании гибридных электронных облаков могут участвовать и *d*-орбитали. Особенно важен случай sp^3d^2-гибридизации, когда в образовании гибридных орбиталей участвуют одна *s*-, три *p*- и две *d*-орбитали. В этом случае образуются шесть равноценных гибридных орбиталей, вытянутых в направлениях к вершинам октаэдра. Октаэдрическая структура молекулы SF_6, ионов $[SiF_6]^{2-}$, $[Fe(CN_6)]^{3-}$ и многих других объясняется sp^3d^2-гибридизацией атомных орбиталей центрального атома.

44. Многоцентровые связи. По мере развития метода валентных связей выяснилось, что в некоторых случаях любая из возможных для данной молекулы валентных схем плохо согласуется с установленными на опыте свойствами этой молекулы: истинные свойства молекулы оказываются промежуточными между теми, которые приписываются ей каждой отдельной схемой. В подобных случаях структуру молекулы можно выразить набором из нескольких валентных схем. Такой способ описания молекул получил название *метода наложения валентных схем*.

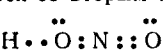
Рассмотрим, например, электронную структуру молекулы азотной кислоты HNO_3. В этой молекуле атом водорода связан с атомом кислорода ковалентной связью:



Атом кислорода за счет оставшегося у него неспаренного электрона образует ковалентную связь с атомом азота:



В свою очередь, два неспаренных электрона атома азота участвуют в образовании двух ковалентных связей со вторым атомом кислорода:

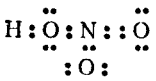


Мы видим, что у атома азота сохранилась неподеленная пара электронов, так что здесь азот, выступая в качестве донора электронной пары, способен образовать еще одну ковалентную связь по донорно-акцепторному способу. В молекуле HNO_3 акцептором электронной пары атома азота является третий атом кислорода, переходящий в возбужденное состояние, в котором он обладает одной свободной 2*p*-орбиталью *:

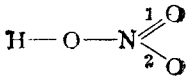


* В данном случае возбуждение атома выражается не в распаривании электронов, как это имело место в рассмотренных раньше случаях (см. § 41), а в переходе неспаренного электрона на орбиталь, занятую другим неспаренным

Таким образом, получаем следующую валентную схему молекулы азотной кислоты:

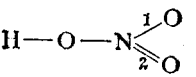


или



(I)

Согласно последней схеме (в которой цифрами занумерованы связи азот — кислород), связи 1 и 2 в молекуле HNO_3 неодинаковы: связь 1 — двойная, а связь 2 — простая. В действительности же эти связи во всех отношениях (энергия связи, межъядерные расстояния N — O и т. д.) равноценны. Это означает, что структуру молекулы HNO_3 можно с равным основанием описать аналогичной валентной схемой:

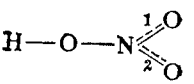


(II)

Каждая из валентных схем (I) и (II) неточно описывает строение и свойства молекулы азотной кислоты: истинная структура этой молекулы является промежуточной между схемами (I) и (II) и может рассматриваться как результат сочетания (или наложения) этих валентных схем.

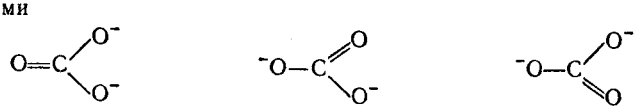
Из сказанного не следует, что азотная кислота может реально существовать в двух различных формах (I) и (II); описание молекулы HNO_3 с помощью набора валентных схем означает только, что каждая из этих схем в отдельности не соответствует истинной электронной структуре молекулы.

Распределение электронов в молекуле азотной кислоты можно более точно передать следующей схемой:



Здесь пунктирные линии означают, что одна из общих электронных пар не принадлежит целиком ни связи 1 (схема I), ни связи 2 (схема II), но в равной степени распределена между этими связями. Иначе говоря, эта электронная пара принадлежит не двум, а трем атомам — атому азота и двум атомам кислорода; образованная ею связь является, следовательно, не двухцентровой, а трехцентровой.

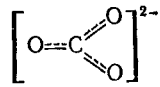
Электронная структура иона CO_3^{2-} может быть представлена тремя валентными схемами



каждая из которых указывает на неравноценность связей углерод — кислород. Такой вывод не соответствует действительности: все три связи C—O в ионе

электроном. Такой переход требует затраты энергии. Напомним, что правило Хунда (см. § 32) не запрещает подобных возбужденных состояний, а лишь указывает на их меньшую устойчивость по сравнению с основным (невозбужденным) состоянием атома.

CO_3^{2-} равноценны. Истинное строение этого иона может рассматриваться как результат наложения всех трех приведенных валентных схем, т. е. может быть представлено в следующей форме:



Здесь, как и раньше, пунктирные линии означают, что одна из общих электронных пар в равной степени распределена между всеми тремя связями С—О. Эта электронная пара принадлежит всем четырем атомам, входящим в состав иона CO_3^{2-}; образованная ею ковалентная связь — четырехцентровая.

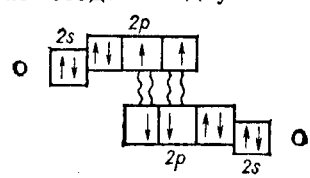
Примерами молекул с многоцентровыми связями могут служить также молекулы бензола (стр. 462) и диборана (стр. 612).

Как указывалось в § 39, одно из положений метода ВС заключается в том, что все химические связи являются двухцентровыми. Однако на самом деле, как показывают рассмотренные выше примеры, в ряде случаев правильнее считать двухэлектронные связи многоцентровыми.

45. Метод молекулярных орбиталей. Как было показано в предыдущих параграфах, метод ВС позволяет понять способность атомов к образованию определенного числа ковалентных связей, объясняет направленность ковалентной связи, дает удовлетворительное описание структуры и свойств большого числа молекул. Однако в ряде случаев метод ВС не может объяснить природу образующихся химических связей или приводит к неверным заключениям о свойствах молекул.

Так, согласно методу ВС, все ковалентные связи осуществляются общей парой электронов. Между тем, еще в конце прошлого века было установлено существование довольно прочного молекулярного иона водорода H_2^+: энергия разрыва связи составляет здесь 256 кДж/моль. Однако никакой электронной пары в этом случае образоваться не может, поскольку в состав иона H_2^+ входит всего один электрон. Таким образом, метод ВС не дает удовлетворительного объяснения существованию иона H_2^+.

Далее, образование молекулы кислорода O_2 описывается методом ВС как результат создания двух общих электронных пар:



Согласно такому описанию, молекула O_2 не содержит неспаренных электронов. Однако магнитные свойства кислорода указывают на то, что в молекуле O_2 имеются два неспаренных электрона.

Каждый электрон, благодаря наличию у него спина, создает собственное магнитное поле. Направление этого поля определяется направлением спина, так что магнитные поля, образованные двумя спаренными электронами, взаимно

компенсируют друг друга. Поэтому молекулы, в состав которых входят только спаренные электроны, не создают собственного магнитного поля. Вещества, состоящие из таких молекул, являются диамагнитными — они выталкиваются из магнитного поля. Напротив, вещества, молекулы которых содержат неспаренные электроны, обладают собственным магнитным полем и являются парамагнитными; такие вещества втягиваются в магнитное поле.

Кислород — вещество парамагнитное, что свидетельствует о наличии в его молекуле неспаренных электронов.

На основе метода ВС трудно объяснить и то, что отрыв электронов от некоторых молекул приводит к упрочнению химической связи. Так, энергия разрыва связи в молекуле F_2 составляет 155 кДж/моль, а в молекулярном ионе F_2^+ — 320 кДж/моль; аналогичные величины для молекул O_2 и молекулярного иона O_2^+ составляют соответственно 494 и 642 кДж/моль.

Приведенные здесь и многие другие факты получают более удовлетворительное объяснение на основе метода молекулярных орбиталей (метод МО).

Мы уже знаем, что состояние электронов в атоме описывается квантовой механикой как совокупность атомных электронных орбиталей (атомных электронных облаков); каждая такая орбиталь характеризуется определенным набором атомных квантовых чисел. Метод МО исходит из предположения, что состояние электронов в молекуле также может быть описано как совокупность молекулярных электронных орбиталей (молекулярных электронных облаков), причем каждой молекулярной орбитали (МО) соответствует определенный набор молекулярных квантовых чисел. Как и в любой другой многоэлектронной системе, в молекуле сохраняет свою справедливость принцип Паули (см. § 32), так что на каждой МО может находиться не более двух электронов, которые должны обладать противоположно направленными спинами.

Молекулярное электронное облако может быть сосредоточено вблизи одного из атомных ядер, входящих в состав молекулы: такой электрон практически принадлежит одному атому и не принимает участия в образовании химических связей. В других случаях преобладающая часть электронного облака расположена в области пространства, близкой к двум атомным ядрам: это соответствует образованию двухцентровой химической связи. Однако в наиболее общем случае электронное облако принадлежит нескольким атомным ядрам и участвует в образовании многоцентровой химической связи. Таким образом, с точки зрения метода МО двухцентровая связь представляет собой лишь частный случай многоцентровой химической связи.

Основная проблема метода МО — нахождение волновых функций, описывающих состояние электронов на молекулярных орбиталях. В наиболее распространенном варианте этого метода, получившем сокращенное обозначение «метод МО ЛКАО» (молекулярные орбитали, линейная комбинация атомных орбиталей), эта задача решается следующим образом.

Пусть электронные орбитали взаимодействующих атомов характеризуются волновыми функциями ψ_1, ψ_2, ψ_3 ... и т. д. Тогда предполагается, что волновая функция ψ, отвечающая молекулярной орбитали, может быть представлена в виде суммы

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + \ldots$$

где C_1, C_2, C_3 ... — некоторые численные коэффициенты.

Для уяснения физического смысла такого подхода вспомним, что волновая функция ψ соответствует амплитуде волнового процесса, характеризующего состояние электрона (см. § 26). Как известно, при взаимодействии, например, звуковых или электромагнитных волн их амплитуды складываются. Как видно, приведенное уравнение равносильно предположению, что амплитуды молекулярной «электронной волны» (т. е. молекулярная волновая функция) тоже образуются сложением амплитуд взаимодействующих атомных «электронных волн» (т. е. сложением атомных волновых функций). При этом, однако, под влиянием силовых полей ядер и электронов соседних атомов волновая функция каждого атомного электрона изменяется по сравнению с исходной волновой функцией этого электрона в изолированном атоме. В методе МО ЛКАО эти изменения учитываются путем введения коэффициентов C_1, C_2 и т. д., так что при нахождении молекулярной волновой функции складываются не исходные, а измененные амплитуды — $C_1\psi_1$, $C_2\psi_2$ и т. д.

Выясним, какой вид будет иметь молекулярная волновая функция ψ, образованная в результате взаимодействия волновых функций (ψ_1 и ψ_2) 1*s*-орбиталей двух одинаковых атомов. Для этого найдем сумму $C_1\psi_1 + C_2\psi_2$. В данном случае оба рассматриваемых атома одинаковы, так что коэффициенты C_1 и C_2 равны по величине ($C_1 = C_2 = C$), и задача сводится к определению суммы $C(\psi_1 + \psi_2)$. Поскольку постоянный коэффициент C не влияет на вид искомой молекулярной волновой функции, а только изменяет ее абсолютные значения, мы ограничимся нахождением суммы $(\psi_1 + \psi_2)$.

Для этого расположим ядра взаимодействующих атомов на том расстоянии друг от друга (r), на котором они находятся в молекуле, и изобразим волновые функции 1*s*-орбиталей этих атомов (рис. 43, *а*); каждая из этих функций имеет вид, показанный на рис. 9, *а* (стр. 76). Чтобы найти молекулярную волновую функцию ψ, сложим величины ψ_1 и ψ_2: в результате получится кривая, изображенная на рис. 43, *б*. Как видно, в пространстве между ядрами значения молекулярной волновой функции ψ больше, чем значения исходных атомных волновых функций. Но квадрат волновой функции характеризует вероятность нахождения электрона в соответствующей области пространства, т. е. плотность электронного облака (см. § 26). Значит, возрастание ψ в сравнении с ψ_1 и ψ_2 означает, что при образовании МО плотность электронного облака в межъ-

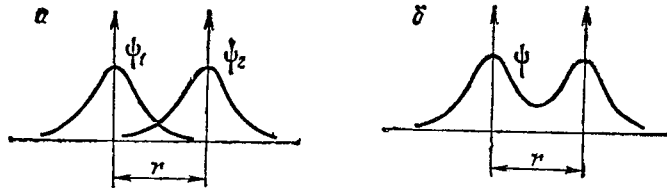


Рис. 43. Схема образования связывающей МО из атомных 1*s*-орбиталей.

ядерном пространстве увеличивается. В результате возникают силы притяжения положительно заряженных атомных ядер к этой области — образуется химическая связь. Поэтому МО рассматриваемого типа называется с в я з ы в а ю щ е й.

В данном случае область повышенной электронной плотности находится вблизи оси связи, так что образовавшаяся МО относится к σ-типу. В соответствии с этим, связывающая МО, полученная в результате взаимодействия двух атомных 1*s*-орбиталей, обозначается $\sigma^{св}$ 1*s*.

Электроны, находящиеся на связывающей МО, называются с в я з ы в а ю щ и м и э л е к т р о н а м и.

Как указывалось на стр. 76, волновая функция 1*s*-орбитали обладает постоянным знаком. Для отдельного атома выбор этого знака произволен: до сих пор мы считали его положительным. Но при взаимодействии двух атомов знаки волновых функций их 1*s*-орбиталей могут оказаться различными. Значит, кроме случая, изображенного на рис. 43, *а*, где знаки обеих волновых функций одинаковы, возможен и случай, когда знаки волновых функций взаимодействующих 1*s*-орбиталей различны. Такой случай представлен на рис. 44, *а*: здесь волновая функция 1*s*-орбитали одного атома положительна, а другого — отрицательна. При сложении этих волновых функций получится кривая, показанная на рис. 44, *б*. Молекулярная орбиталь, образующаяся при подобном взаимодействии, характеризуется уменьшением абсолютной величины волновой функции в межъядерном пространстве по сравнению с ее значением в исходных атомах: на оси связи появляется даже точка, в которой значение волновой функции, а, следовательно, и ее квадрата, обращается в нуль. Это означает, что в рассматриваемом

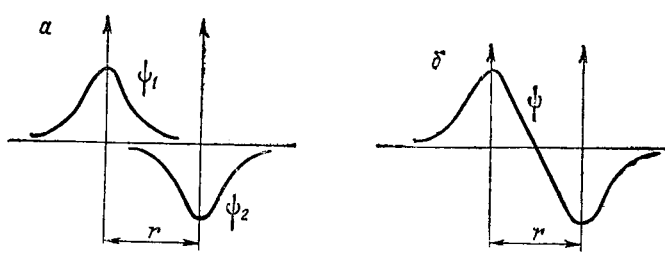
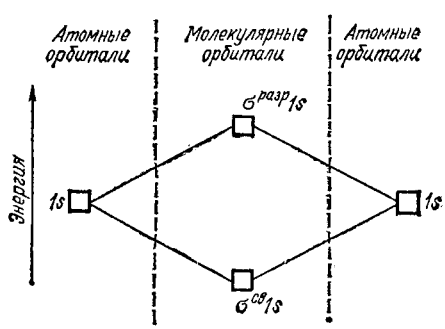


Рис. 44. Схема образования разрыхляющей МО из атомных 1*s*-орбиталей.

случае уменьшится и плотность электронного облака в пространстве между атомами. В результате притяжение каждого атомного ядра в направлении к межъядерной области пространства окажется более слабым, чем в противоположном направлении, т. е. возникнут силы, приводящие к взаимному отталкиванию ядер. Здесь, следовательно, химическая связь не возникает; образовавшаяся в этом случае МО называется разрыхляющей ($\sigma^{разр}$ 1s), а находящиеся на ней электроны — разрыхляющими электронами.

Переход электронов с атомных 1s-орбиталей на связывающую МО, приводящий к возникновению химической связи, сопровождается выделением энергии. Напротив, переход электронов с атомных 1s-орбиталей на разрыхляющую МО требует затраты энергии. Следовательно, энергия электронов на орбитали $\sigma^{св}$ 1s ниже, а на орбитали $\sigma^{разр}$ 1s выше, чем на атомных 1s-орбиталях. Это соотношение энергий показано на рис. 45, на котором представлены как исходные 1s-орбитали двух атомов водорода, так и молекулярные орбитали $\sigma^{св}$ 1s и $\sigma^{разр}$ 1s. Приближенно можно считать, что при переходе 1s-электрона на связывающую МО выделяется столько же энергии, сколько необходимо затратить для его перевода на разрыхляющую МО.

Мы знаем, что в наиболее устойчивом (невозбужденном) состоянии атома электроны занимают атомные орбитали, характеризующиеся наименьшей возможной энергией. Точно так же наиболее устойчивое состояние молекулы достигается в том случае, когда электроны занимают МО, отвечающие минимальной энергии. Поэтому при образовании молекулы водорода оба электрона перейдут с атомных 1s-орбиталей на связывающую молекулярную орбиталь $\sigma^{св}$ 1s (рис. 46); в соответствии с принципом Паули, электроны, находящиеся на одной МО, должны обладать противоположно направленными спинами. Используя символы, выражающие размещение электронов на атомных и молекулярных орбита-



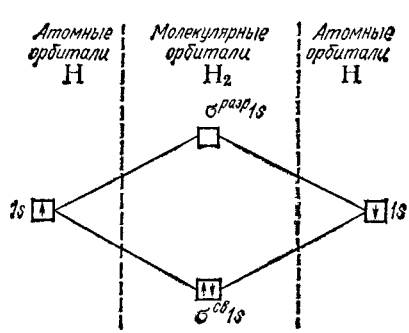


Рис. 45. Энергетическая схема образования МО при взаимодействии 1s-орбиталей двух одинаковых атомов.

Рис. 46. Энергетическая схема образования молекулы водорода.

лях, образование молекулы водорода можно представить схемой:

$$2H[1s^1] \longrightarrow H_2[(\sigma^{св}1s)^2] \quad + 435 \text{ кДж}$$

В методе ВС кратность связи определяется числом общих электронных пар: простой считается связь, образованная одной общей электронной парой, двойной — связь, образованная двумя общими электронными парами, и т. д. Аналогично этому, в методе МО кратность связи принято определять по числу связывающих электронов, участвующих в ее образовании: два связывающих электрона соответствуют простой связи, четыре связывающих электрона — двойной связи и т. д. При этом разрыхляющие электроны компенсируют действие соответствующего числа связывающих электронов. Так, если в молекуле имеются 6 связывающих и 2 разрыхляющих электрона, то избыток числа связывающих электронов над числом разрыхляющих равен четырем, что соответствует образованию двойной связи. Следовательно, с позиции метода МО химическую связь в молекуле водорода, образованную двумя связывающими электронами, следует рассматривать как простую связь.

Теперь становится понятной возможность существования устойчивого молекулярного иона H_2^+. При его образовании единственный электрон переходит с атомной орбитали 1*s* на связывающую орбиталь $\sigma^{св}$ 1*s*, что сопровождается выделением энергии (рис. 47) и может быть выражено схемой:

$$H[1s^1] + H^+ \longrightarrow H_2^+[(\sigma^{св}1s)^1] \quad + 259 \text{ кДж}$$

В молекулярном ионе He_2^+ (рис. 48) имеется всего три электрона. На связывающей молекулярной орбитали $\sigma^{св}$ 1*s* могут разместиться, согласно принципу Паули, только два электрона, по-

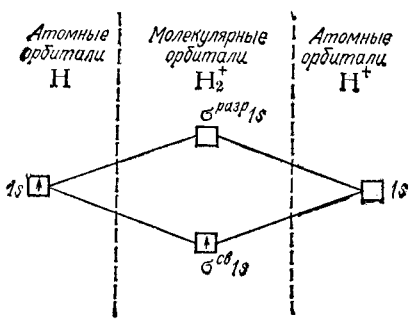


Рис. 47. Энергетическая схема образования молекулярного иона водорода H_2^+.

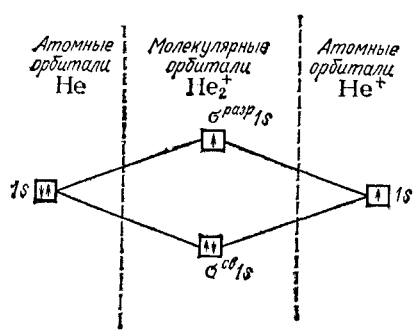
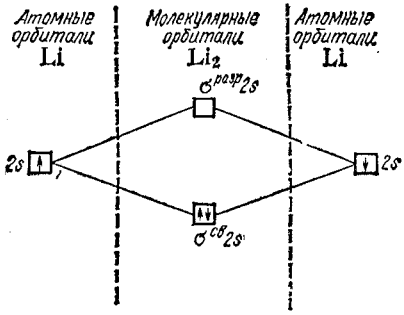


Рис. 48. Энергетическая схема образования молекулярного иона гелия He_2^+.



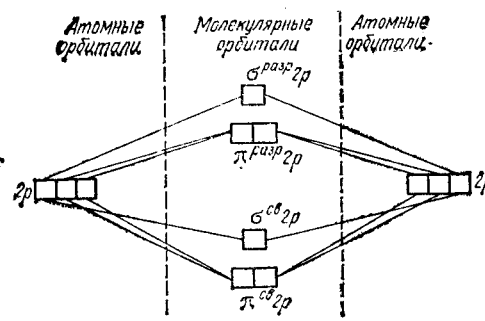


Рис. 49. Энергетическая схема образования молекулы лития Li_2.

Рис. 50. Энергетическая схема образования МО при взаимодействии 2*p*-орбиталей двух одинаковых атомов.

этому третий электрон занимает разрыхляющую орбиталь $\sigma^{разр}1s$. Таким образом, число связывающих электронов здесь на единицу больше числа разрыхляющих. Следовательно, ион He_2^+ должен быть энергетически устойчивым. Действительно, существование иона He_2^+ экспериментально подтверждено и установлено, что при его образовании выделяется энергия;

$$He[1s^2] + He^+[1s^1] \longrightarrow He_2^+[(\sigma^{св}1s)^2(\sigma^{разр}1s)^1] \qquad +293 \text{ кДж}$$

Напротив, гипотетическая молекула He_2 должна быть энергетически неустойчивой, поскольку здесь из четырех электронов, которые должны разместиться на МО, два займут связывающую, а два — разрыхляющую МО. Следовательно, образование молекулы He_2 не будет сопровождаться выделением энергии. Действительно, молекулы He_2 экспериментально не обнаружены.

В молекулах элементов второго периода МО образуются в результате взаимодействия атомных 2*s*- и 2*p*-орбиталей; участие внутренних 1*s*-электронов в образовании химической связи здесь пренебрежимо мало. Так, на рис. 49 приведена энергетическая схема образования молекулы Li_2: здесь имеются два связывающих электрона, что соответствует образованию простой связи. В молекуле же Be_2 число связывающих и разрыхляющих электронов одинаково, так что эта молекула, подобно молекуле He_2, энергетически неустойчива. Действительно, молекул Be_2 обнаружить не удалось.

Схема образования МО при взаимодействии атомных 2*p*-орбиталей показана на рис. 50. Как видно, из шести исходных 2*p*-орбиталей образуются шесть МО: три связывающих и три разрыхляющих. При этом одна связывающая ($\sigma^{св}$ 2*p*) и одна разрыхляющая ($\sigma^{разр}$ 2*p*) орбитали принадлежат к σ-типу: они образованы взаимодействием атомных 2*p*-орбиталей, ориентированных вдоль оси связи. Две связывающие ($\pi^{св}$ 2*p*) и две разрыхляющие ($\pi^{разр}$ 2*p*) орбитали образованы взаимодействием 2*p*-орбиталей, ориентиро-

ванных перпендикулярно оси связи; эти орбитали принадлежат к π-типу. На рис. 51 представлена схема заполнения МО в молекуле азота N_2. Здесь на МО должны разместиться шесть $2p$-электронов обоих атомов азота. Они заполняют три связывающие МО, а все разрыхляющие МО остаются незанятыми. Общее число связывающих электронов в молекуле N_2 равно шести, что соответствует образованию тройной связи.

В молекуле кислорода O_2 (рис. 52) в образовании химических связей принимают участие по четыре $2p$-электрона каждого атома; всего, следовательно, на МО должны перейти восемь электронов. Шесть из них занимают три связывающие МО, а два размещаются на разрыхляющих молекулярных орбиталях $\pi^{разр}\,2p$; здесь избыток числа связывающих электронов над числом разрыхляющих равен четырем, а кратность связи — двум. Обе орбитали $\pi^{разр}\,2p$ энергетически равноценны, и электроны должны размещаться здесь в соответствии с правилом Хунда (см. § 32), которое сохраняет свою справедливость и в приложении к молекулам. Поэтому каждая из орбиталей $\pi^{разр}2p$ занимается одним электроном и притом так, что спины этих электронов имеют одинаковое направление. Из схемы на рис. 52 вытекает, что в молекуле O_2 имеются два неспаренных электрона, вследствие чего эта молекула должна быть парамагнитной. Как указывалось выше, это подтверждается на опыте. Таким образом, метод МО объясняет магнитные свойства молекулярного кислорода.

При образовании иона O_2^+ из молекулы O_2 удаляется электрон, обладающий максимальной энергией, т. е. находящийся на разрыхляющей молекулярной орбитали $\pi^{разр}\,2p$. Уменьшение числа разрыхляющих электронов приводит к повышению кратности связи (число связывающих электронов становится больше числа разрыхляющих уже не на четыре, а на пять) и, следовательно, к

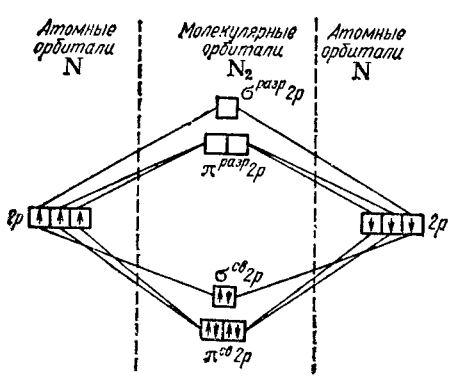


Рис. 51. Энергетическая схема образования молекулы азота N_2.

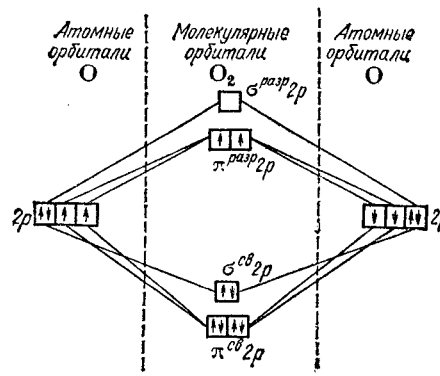
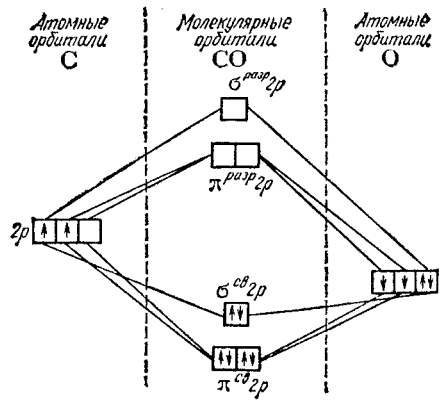


Рис. 52. Энергетическая схема образования молекулы кислорода O_2.

Рис. 53. Энергетическая схема образования молекулы оксида углерода CO.



образованию более прочной молекулы. Именно поэтому энергия диссоциации молекулярного иона O_2^+ выше, чем энергия диссоциации молекулы O_2 (см. стр. 136).

Подобным же образом рассматривается с точки зрения метода МО образование молекул, состоящих из различных атомов. Так, на рис. 53 представлена энергетическая схема образования молекулы оксида углерода CO. Здесь на МО переходят четыре $2p$-электрона атома кислорода и два $2p$-электрона атома углерода. Энергия $2p$-электронов соединяющихся атомов неодинакова: заряд ядра атома кислорода выше, чем заряд ядра атома углерода, так что $2p$-электроны в атоме кислорода сильнее притягиваются ядром. Поэтому на рис. 53 расположение $2p$-орбиталей атома кислорода соответствует более низкой энергии в сравнении с $2p$-орбиталями атома углерода. Как показывает схема, все шесть электронов, участвующих в образовании связи, размещаются на трех связывающих МО.

Наличие в молекуле CO шести связывающих электронов при отсутствии разрыхляющих электронов отвечает, как и в молекуле азота (рис. 51), образованию тройной связи. Это объясняет значительное сходство в свойствах свободного азота и оксида углерода, например, близость энергии диссоциации молекул (N_2 — 945, CO — 1076 кДж/моль), межъядерных расстояний в молекулах (соответственно 0,110 и 0,113 нм), температур плавления (63 и 68 K) и кипения (77 и 82 K).

Рассмотренные примеры показывают, что метод МО успешно объясняет строение и свойства таких молекул, описание которых с помощью метода ВС встречает существенные затруднения.

46. Ионная связь. Связь такого типа осуществляется в результате взаимного электростатического притяжения противоположно заряженных ионов. Ионы могут быть простыми, т. е. состоящими из одного атома (например, катионы Na^+, K^+, анионы F^-, Cl^-), или сложными, т. е. состоящими из двух или более атомов, (например, катион NH_4^+, анионы OH^-, NO_3^-, SO_4^{2-}). Простые ионы, обладающие положительным зарядом, легче всего образуются из атомов элементов с низким потенциалом ионизации; к таким элементам относятся металлы главных подгрупп I и II группы (см. табл. 4 и 5 на стр. 97). Образование простых отрицательно

заряженных ионов, напротив, характерно для атомов типичных неметаллов, обладающих большим сродством к электрону. Поэтому к типичным соединениям с ионным типом связи относятся галогениды щелочных металлов, например, NaCl, CsF и т. п.

В отличие от ковалентной связи, *ионная связь не обладает направленностью.* Это объясняется тем, что электрическое поле иона обладает сферической симметрией, т. е. убывает с расстоянием по одному и тому же закону в любом направлении. Поэтому взаимодействие между ионами осуществляется одинаково независимо от направления. Как уже отмечалось выше (см. рис. 29 на стр. 119), система из двух зарядов, одинаковых по абсолютной величине, но противоположных по знаку, создает в окружающем пространстве электрическое поле. Это означает, что два разноименных иона, притянувшиеся друг к другу, сохраняют способность электростатически взаимодействовать с другими ионами. В этом состоит еще одно различие между ионным и ковалентным типами связи: *ионная связь не обладает насыщаемостью.* Поэтому к данному иону может присоединиться различное число ионов противоположного знака. Это число определяется относительными размерами взаимодействующих ионов, а также тем, что силы притяжения разноименно заряженных ионов должны преобладать над силами взаимного отталкивания, действующими между ионами одного знака.

Отсутствие у ионной связи направленности и насыщаемости обусловливает склонность ионных молекул к ассоциации, т. е. к соединению их друг с другом. При высоких температурах кинетическая энергия движения молекул преобладает над энергией их взаимного притяжения: поэтому в газообразном состоянии ионные соединения существуют в основном в виде неассоциированных молекул. Но при понижении температуры, при переходе в жидкое и, особенно, в твердое состояние ассоциация ионных соединений проявляется сильно. Все ионные соединения в твердом состоянии имеют не молекулярную, а ионную кристаллическую решетку (см. гл. V), в которой каждый ион окружен несколькими ионами противоположного знака. При этом все связи данного иона с соседними ионами равноценны, так что весь кристалл можно рассматривать как единую гигантскую «молекулу».

Как указывалось в § 34, атомы неметаллов характеризуются положительными значениями сродства к электрону: при присоединении электрона к такому атому выделяется энергия. Однако присоединение второго электрона к атому любого неметалла требует затраты энергии, так что образование простых многозарядных анионов (например, O^{2-}, N^{3-}) оказывается энергетически невыгодным. Поэтому в таких соединениях, как оксиды (BaO, Al_2O_3 и др.) или сульфиды (например, ZnS, CuS), не образуется «чисто» ионная связь: здесь химическая связь всегда носит частично ковалентный характер. Вместе с тем, многозарядные сложные анионы (SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-} и т. п.) могут быть энергетически устойчивы-

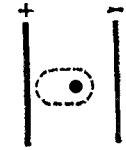


Рис. 54. Поляризация иона в электрическом поле.

ми, поскольку избыточные электроны распределены между несколькими атомами, так что эффективный заряд каждого из атомов не превышает заряда электрона.

Но даже в типичных ионных соединениях, например, в галогенидах щелочных металлов, не происходит полного разделения отрицательного и положительного зарядов, т. е. полного перехода электрона от одного атома к другому. Например, в кристалле NaCl эффективный отрицательный заряд атома хлора составляет лишь 0,94 заряда электрона; таким же по абсолютной величине положительным зарядом обладает и атом натрия.

Неполное разделение зарядов в ионных соединениях можно объяснить взаимной поляризацией ионов, т. е. влиянием их друг на друга, которое приводит к деформации электронных оболочек ионов. Причиной поляризации всегда служит действие электрического поля (см., например, рис. 54, пунктиром показана деформация электронной оболочки иона в электрическом поле), смещающего электроны и ядра атомов в противоположных направлениях. Каждый ион, будучи носителем электрического заряда, является источником электрического поля. Поэтому, взаимодействуя, противоположно заряженные ионы поляризуют друг друга.

Наибольшее смещение испытывают при поляризации электроны внешнего слоя; в первом приближении можно считать, что деформации подвергается только внешняя электронная оболочка. Однако под действием одного и того же электрического поля различные ионы деформируются в разной степени. Иначе говоря, поляризуемость различных ионов неодинакова: чем слабее связаны внешние электроны с ядром, тем легче поляризуется ион, тем сильнее он деформируется в электрическом поле. У ионов одинакового заряда, обладающих аналогичным строением внешнего электронного слоя, поляризуемость возрастает с увеличением размеров иона, так как внешние электроны удаляются все дальше от ядра, экранируются все бóльшим числом электронных слоев и в результате слабее удерживаются ядром. Так, у ионов щелочных металлов поляризуемость возрастает в ряду

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

Точно так же поляризуемость ионов галогенов изменяется в следующей последовательности:

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

Превращение атома в положительно заряженный ион всегда приводит к уменьшению его размеров (см. стр. 95). Кроме того, избыточный положительный заряд катиона затрудняет деформацию его внешних электронных облаков. Напротив, отрицательно заря-

женные ионы всегда имеют большие размеры, чем нейтральные атомы, а избыточный отрицательный заряд приводит здесь к отталкиванию электронов и, следовательно, к ослаблению их связи с ядром. По этим причинам поляризуемость анионов, как правило, значительно выше поляризуемости катионов.

Поляризующая способность ионов, т. е. их способность оказывать деформирующее воздействие на другие ионы, также зависит от заряда и размера иона. Чем больше заряд иона, тем сильнее создаваемое им электрическое поле; следовательно, наибольшей поляризующей способностью обладают многозарядные ионы. При одном и том же заряде напряженность электрического поля вблизи иона тем выше, чем меньше его размеры. Поэтому поляризующая способность ионов одинакового заряда и аналогичного электронного строения падает с увеличением ионного радиуса. Так, в ряду катионов щелочных металлов поляризующая способность изменяется в порядке, обратном порядку изменения поляризуемости:

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$$

Как упоминалось выше, размеры анионов, вообще говоря, больше размеров катионов. Вследствие этого анионы, как правило, обладают меньшей поляризующей способностью, чем катионы.

Таким образом, анионы в сравнении с катионами характеризуются сильной поляризуемостью и слабой поляризующей способностью. Поэтому при взаимодействии разноименных ионов поляризации подвергается главным образом отрицательный ион; поляризацией положительного иона в большинстве случаев можно пренебречь.

Влияние на поляризацию аниона его размеров, а также размеров и заряда катиона иллюстрируется схемой, изображенной на рис. 55.

В результате поляризующего действия катиона внешнее электронное облако аниона смещается (рис. 56). Происходит как бы обратный перенос части электронного заряда от аниона к катиону. Это и приводит к тому, что эффективные заряды атомов в ионном соединении оказываются меньше целого заряда электрона. Рис. 56

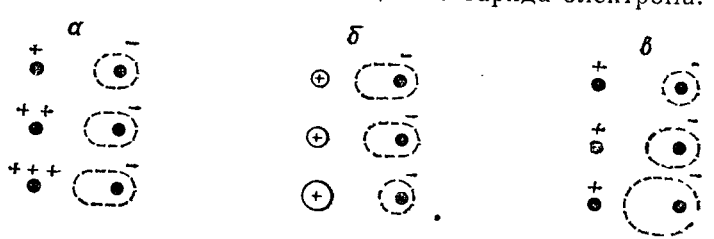


Рис. 55. Схема влияния на поляризацию отрицательных ионов:
а — заряда положительного иона; *б* — размера положительного иона, *в* — размера отрицательного иона.

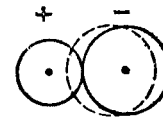


Рис. 56. Смещение электронного облака аниона в результате поляризации.

Положение деформированного электронного облака показано пунктиром.

показывает также, что в результате поляризации электронные облака катиона и аниона оказываются неполностью разделенными и частично перекрываются, так что связь между атомами из чисто ионной превращается в сильно полярную ковалентную связь. Из этого следует, что ионную связь можно рассматривать не как особый вид связи, а как предельный случай полярной ковалентной связи.

Поляризация ионов оказывает заметное влияние на свойства образуемых ими соединений. Поскольку с усилением поляризации возрастает степень ковалентности связи, то это сказывается на диссоциации солей в водных растворах. Так, хлорид бария $BaCl_2$ принадлежит к сильным электролитам (см. § 84) и в водных растворах практически полностью распадается на ионы, тогда как хлорид ртути $HgCl_2$ почти не диссоциирует на ионы. Это объясняется сильным поляризующим действием иона Hg^{2+}, радиус которого (0,112 нм) заметно меньше радиуса иона Ba^{2+} (0,138 нм).

Особенно высоким поляризующим действием обладает ион водорода H^+, который отличается от всех других ионов гораздо меньшими размерами и полным отсутствием электронов. Поэтому ион водорода не испытывает отталкивания от аниона и может сблизиться с ним до очень малого расстояния, внедряясь в его электронную оболочку и вызывая сильную ее деформацию. Так, радиус иона Cl^- равен 0,181 нм, а расстояние между ядрами атомов хлора и водорода в молекуле HCl составляет всего 0,127 нм. В дальнейшем мы увидим, что многие кислоты по ряду своих свойств (устойчивость, способность диссоциировать в водных растворах на ионы, окислительная способность) сильно отличаются от свойств образуемых ими солей. Одной из причин таких различий как раз и является сильное поляризующее действие иона водорода.

47. Водородная связь. Еще в XIX веке было замечено, что соединения, в которых атом водорода непосредственно связан с атомами фтора, кислорода и азота, обладают рядом аномальных свойств. Это проявляется, например, в значениях температур плавления и кипения подобных соединений. Обычно в ряду однотипных соединений элементов данной подгруппы температуры плавления и кипения с увеличением атомной массы элемента возрастают. Это объясняется усилением взаимного притяжения молекул, что связано с увеличением размеров атомов и с ростом дисперсионного взаимодействия между ними (см. § 48). Так, в ряду HCl—HBr—HI температуры плавления равны соответственно — 114,2, —86,9 и —50,8 °С. Аналогичная зависимость наблюдается и в ряду H_2S—H_2Se—H_2Te. Однако, как показывают рис. 57 и 58, фтороводород и вода плавятся и кипят при аномально высоких температурах,

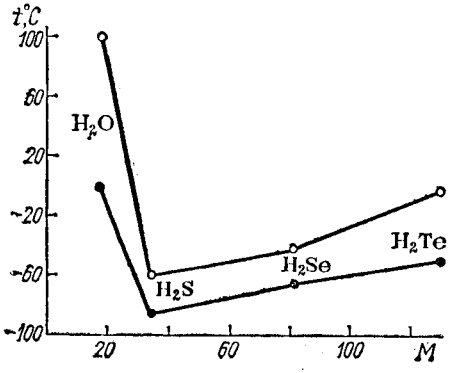


Рис. 57. Зависимость температуры плавления (●) и кипения (○) водородных соединений элементов главной подгруппы VI группы от молекулярной массы.

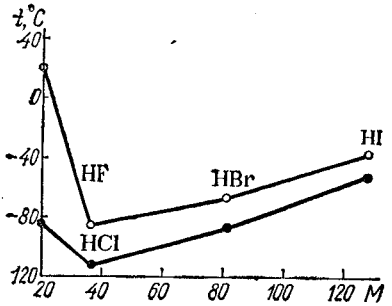
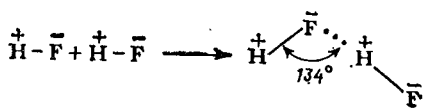


Рис. 58. Зависимость температуры плавления (●) и кипения (○) водородных соединений галогенов от молекулярной массы.

В настоящее время установлено, что эти и некоторые другие особенности указанных соединений объясняются способностью атома водорода, соединенного с атомом сильно электроотрицательного элемента, к образованию еще одной химической связи с другим подобным атомом. Эта связь называется водородной.

Возникновение водородной связи можно в первом приближении объяснить действием электростатических сил. Так, при образовании полярной ковалентной связи между атомом водорода и атомом фтора, который характеризуется высокой электроотрицательностью, электронное облако, первоначально принадлежавшее атому водорода, сильно смещается к атому фтора. В результате атом фтора приобретает значительный эффективный отрицательный заряд, а ядро атома водорода (протон) с «внешней» по отношению к атому фтора стороны почти лишается электронного облака. Между протоном атома водорода и отрицательно заряженным атомом фтора соседней молекулы HF возникает электростатическое притяжение, что и приводит к образованию водородной связи. Это обусловлено тем, что, обладая ничтожно малыми размерами и, в отличие от других катионов, не имея внутренних электронных слоев, которые отталкиваются отрицательно заряженными атомами, ион водорода (протон) способен проникать в электронные оболочки других атомов.

Процесс образования водородной связи при взаимодействии двух молекул HF может быть представлен следующей схемой:



Здесь пунктиром обозначена водородная связь, а знаки «+» и «—» относятся к эффективным зарядам атомов.

Из сказанного ясно, что условием образования водородной связи является высокая электроотрицательность атома, непосредственно связанного в молекуле с атомом водорода. Только при этом условии электронное облако атома водорода достаточно сильно смещается в сторону атома-партнера, а последний приобретает высокий эффективный отрицательный заряд. Именно поэтому водородная связь характерна для соединения самых электроотрицательных элементов: сильнее всего она проявляется у соединений фтора и кислорода, слабее — у соединений азота и еще слабее — у соединений хлора и серы.

Энергия водородной связи значительно меньше энергии обычной ковалентной связи (150—400 кДж/моль). Она равна примерно 8 кДж/моль у соединений азота и достигает около 40 кДж/моль у соединений фтора. Однако этой энергии достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул, т. е. их объединение в димеры (удвоенные молекулы) или полимеры, которые в ряде случаев существуют не только в жидком состоянии вещества, но сохраняются и при переходе его в пар. Именно ассоциация молекул, затрудняющая отрыв их друг от друга, и служит причиной аномально высоких температур плавления и кипения таких веществ, как фтороводород, вода, аммиак. Другие особенности этих веществ, обусловленные образованием водородных связей и ассоциацией молекул, будут рассмотрены ниже, при изучении отдельных соединений.

Водородная связь служит причиной некоторых важных особенностей воды — вещества, играющего огромную роль в процессах, протекающих в живой и неживой природе. Она в значительной мере определяет свойства и таких биологически важных веществ, как белки и нуклеиновые кислоты.

Глава V СТРОЕНИЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ЖИДКОСТИ

48. Межмолекулярное взаимодействие. Когда вещество находится в газообразном состоянии, тогда образующие его частицы — молекулы или атомы — хаотически движутся и при этом преобладающую часть времени находятся на больших (в сравнении с их собственными размерами) расстояниях друг от друга. Вследствие этого силы взаимодействия между ними пренебрежимо малы.

Иначе обстоит дело, когда вещество находится в конденсированном состоянии — в жидком или в твердом. Здесь расстояния между частицами вещества малы и силы взаимодействия между ними велики. Эти силы удерживают частицы жидкости или твердого тела друг около друга. Поэтому вещества в конденсиро-

ванном состоянии имеют, в отличие от газов, постоянный при данной температуре объем.

Силы, удерживающие частицы жидкости или твердого тела друг около друга, имеют электрическую природу. Но в зависимости от того, что представляют собой частицы — являются ли они атомами металлического или неметаллического элемента, ионами или молекулами, — эти силы существенно различны.

Если вещество построено из атомов, но не является металлом, то его атомы обычно связаны друг с другом ковалентной связью. Если вещество — металл, то часть электронов его атомов становятся общими для всех атомов; эти электроны свободно движутся между атомами, связывая их друг с другом. Если вещество имеет ионное строение, то образующие его ионы удерживаются друг около друга силами электростатического притяжения. О ковалентной и ионной связи говорилось в главе IV. О связи между частицами в металлах рассказывается в главе XVI. В веществах с молекулярной структурой имеет место *межмолекулярное* взаимодействие.

Силы межмолекулярного взаимодействия, называемые также силами Ван-дер-Ваальса, слабее ковалентных сил, но проявляются на бóльших расстояниях. В основе их лежит электростатическое взаимодействие диполей, но в различных веществах механизм возникновения диполей различен.

Если вещество состоит из полярных молекул, например, молекул H_2O или HCl, то в конденсированном состоянии соседние молекулярные диполи ориентируются друг по отношению к другу противоположно заряженными полюсами, вследствие чего наблюдается их взаимное притяжение. Такой вид межмолекулярного взаимодействия называется *ориентационным* взаимодействием. Тепловое движение молекул препятствует взаимной ориентации молекул, поэтому с ростом температуры ориентационный эффект ослабевает.

В случае веществ, состоящих из неполярных, но способных к поляризации молекул, например, CO_2, наблюдается возникновение *наведенных* или *индуцированных* диполей. Причина их появления обычно состоит в том, что каждый атом создает вблизи себя электрическое поле, оказывающее поляризующее действие на ближайший атом соседней молекулы. Молекула поляризуется, и образовавшийся индуцированный диполь в свою очередь поляризует соседние молекулы. В результате происходит взаимное притяжение молекул друг к другу. Это *индукционное* взаимодействие наблюдается также и у веществ с полярными молекулами, но при этом оно обычно значительно слабее ориентационного.

Наконец, движение электронов в атомах, а также колебание ядер и связанное с этим непрерывное изменение взаимного положения электронов и ядер вызывают появление мгновенных диполей. Как показывает квантовая механика, мгновенные диполи воз-

никают в твердых телах и жидкостях согласованно, причем ближайшие друг к другу участки соседних молекул оказываются заряженными электричеством противоположного знака, что приводит к их притяжению. Это явление, называемое дисперсионным взаимодействием, имеет место во всех веществах, находящихся в конденсированном состоянии. В частности, оно обусловливает переход благородных газов при низких температурах в жидкое состояние.

Относительная величина рассмотренных видов межмолекулярных сил зависит от полярности и от поляризуемости молекул вещества. Чем больше полярность молекул, тем больше ориентационные силы. Чем больше деформируемость, чем слабее связаны внешние электроны атомов, т. е. чем эти атомы крупнее, тем значительнее дисперсионные силы. Таким образом, в ряду однотипных веществ дисперсионное взаимодействие возрастает с увеличением размеров атомов, составляющих молекулы этих веществ. Например, в случае HCl на долю дисперсионных сил приходится 81 % всего межмолекулярного взаимодействия, для HBr эта величина составляет 95 %, а для HI 99,5 %. Индукционные силы почти всегда малы.

49. Кристаллическое состояние вещества. В твердом состоянии большинство веществ имеет кристаллическое строение. В этом легко убедиться, расколов кусок вещества и рассмотрев полученный излом. Обычно на изломе (например, у сахара, серы, металлов) хорошо заметны расположенные под разными углами мелкие грани кристаллов, поблескивающие вследствие различного отражения ими света. В тех случаях, когда кристаллы очень малы, кристаллическое строение вещества можно установить при помощи микроскопа.

Каждое вещество обычно образует кристаллы совершенно определенной формы. Например, хлорид натрия кристаллизуется в форме кубов (рис. 59, *а*), квасцы — в форме октаэдров (рис. 59, *б*), нитрат натрия — в форме призм (рис. 59, *в*) и т. д. Кристаллическая форма — одно из характерных свойств вещества.

Классификация кристаллических форм основана на симметрии кристаллов. Различные случаи симметрии кристаллических многогранников подробно разбираются в курсах кристаллографии. Здесь укажем только, что все разнообразие кристаллических форм может быть сведено к семи группам, или кристаллическим системам, которые, в свою очередь, подразделяются на классы.

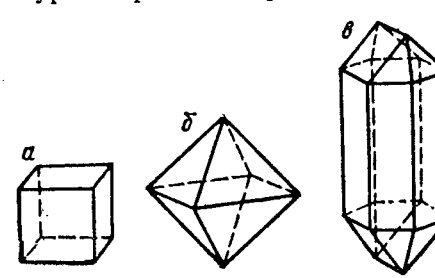


Рис. 59. Формы кристаллов:
а — хлорид натрия; *б* — квасцы; *в* — нитрат натрия.

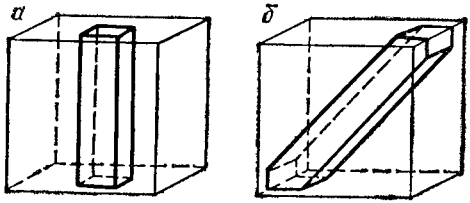


Рис. 60. Бруски, вырезанные из кристаллов каменной соли:
а — в направлении, перпендикулярном граням куба; *б* — в направлении диагонали одной из граней куба.

Многие вещества, в частности железо, медь, алмаз, хлорид натрия, кристаллизуются в кубической системе. Простейшими формами этой системы являются куб, октаэдр, тетраэдр. Магний, цинк, лед, кварц кристаллизуются в гексагональной системе. Основные формы этой системы — шестигранные призма и бипирамида.

Природные кристаллы, а также кристаллы, получаемые искусственным путем, редко в точности соответствуют теоретическим формам. Обычно при затвердевании расплавленного вещества кристаллы срастаются вместе и потому форма каждого из них оказывается не вполне правильной. При быстром выделении вещества из раствора тоже получаются кристаллы, форма которых искажена вследствие неравномерного роста в условиях кристаллизации.

Однако как бы неравномерно ни происходило развитие кристалла, как бы ни была искажена его форма, углы, под которыми сходятся грани кристалла данного вещества, остаются одними и теми же. Это один из основных законов кристаллографии — закон постоянства гранных углов. Поэтому по величине двугранных углов в кристалле можно установить, к какой кристаллической системе и к какому классу относится данный кристалл.

Особенности кристаллических тел не ограничиваются только формой кристаллов. Хотя вещество в кристалле совершенно однородно, многие из его физических свойств — прочность, теплопроводность, отношение к свету и др. — не всегда одинаковы по различным направлениям внутри кристалла. Эта важная особенность кристаллических веществ называется анизотропией.

Вырежем, например, в различных направлениях из кубического кристалла каменной соли два одинаковой толщины бруска (рис. 60) и определим сопротивление этих брусков разрыву. Оказывается, что для разрыва второго бруска требуется сила в 2,5 раза бо́льшая, чем для разрыва первого бруска. Очевидно, что прочность кристаллов каменной соли в направлении, перпендикулярном граням куба, в 2,5 раза меньше, чем в направлении диагоналей.

Во многих кристаллах различие между прочностью по разным направлениям настолько велико, что при ударе или разламывании они раскалываются по тем плоскостям, перпендикулярно к которым прочность минимальна. Это свойство кристаллов называется спайностью. Примером проявления спайности могут служить кристаллы слюды, раскалывающейся, как известно, на тончайшие пластинки.

50. Внутреннее строение кристаллов. Давно предполагали, что внешняя форма кристалла отражает его внутреннее строение и обусловлена правильным расположением частиц, составляющих кристалл, — молекул, атомов или ионов. Это расположение можно

представить в виде кристаллической решетки — пространственного каркаса, образованного пересекающимися прямыми линиями. В точках пересечения линий — узлах решетки — лежат центры частиц.

Исследовать внутреннюю структуру кристаллов удалось в XX веке, после того, как в 1912 г. была открыта дифракция рентгеновских лучей, на которой основан рентгеноструктурный анализ.

При падении пучка монохроматических (т. е. одинаковых по длине волны) рентгеновских лучей на грань кристалла бо́льшая часть пучка проходит через кристалл, но некоторая его доля претерпевает отражение. Это отражение происходит от плоскостей, образованных частицами, составляющими кристаллическую решетку данного вещества. Такие плоскости играют роль штрихов дифракционной решетки; расстояния между ними близки к длинам волн рентгеновских лучей, поэтому последние, отражаясь от параллельных плоскостей, интерферируют друг с другом. При определенных углах падения пучка лучей на грань кристалла наблюдается усиление отраженного луча, которое регистрируется на фотопленке — получается рентгенограмма данного кристалла. Расшифровка ее, при известной длине волны применяемого излучения, приводит к определению расстояний между соседними плоскостями или, что то же самое, между соседними атомами (ионами) в кристалле данного вещества.

Рентгеноструктурный анализ служит основным методом изучения строения твердых тел. В некоторых случаях используют дифракцию электронов (электронографический анализ), а также нейтронов. В настоящее время методами рентгеноструктурного анализа изучено строение десятков тысяч неорганических и органических веществ, имеющих практическое и научное значение. Большие успехи достигнуты в расшифровке структур биологически важных веществ (например, гемоглобина). Благодаря применению методов рентгеноструктурного анализа устанавливается молекулярное строение наследственного вещества живых организмов.

В зависимости от природы частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и от того, какие силы взаимодействия между ними преобладают в данном кристалле, различают молекулярные, атомные, ионные и металлические решетки.

В узлах молекулярных решеток находятся молекулы. Они связаны друг с другом межмолекулярными силами. В узлах атомных решеток находятся атомы; они связаны друг с другом ковалентной связью. В узлах ионных решеток располагаются, чередуясь, положительно и отрицательно заряженные ионы. Они связаны друг с другом силами электростатического притяжения. Наконец, в узлах металлических решеток находятся атомы металла, между которыми свободно движутся общие для этих атомов электроны. Металлические решетки рассматриваются в гл. XVI.

Молекулярные и атомные решетки присущи веществам с ковалентной связью, ионные — ионным соединениям, металлические — металлам и их сплавам.

Веществ, обладающих атомными решетками, сравнительно мало. К ним принадлежат алмаз, кремний и некоторые неорганические соединения. Эти вещества характеризуются высокой твердостью, они тугоплавки и нерастворимы практически ни в каких растворителях. Такие их свойства обусловлены прочностью ковалентной связи.

Веществ с молекулярной решеткой очень много. К ним принадлежат неметаллы, за исключением углерода и кремния, все органические соединения с неионной связью и многие неорганические вещества. Силы межмолекулярного взаимодействия значительно слабее сил ковалентной связи, поэтому молекулярные кристаллы имеют небольшую твердость, легкоплавки и летучи.

К соединениям с ионной связью, образующим ионные решетки, относится большинство солей и небольшое число оксидов. По прочности ионные решетки уступают атомным, но превышают молекулярные. Ионные соединения имеют сравнительно высокие температуры плавления; летучесть их в большинстве случаев невелика.

Существуют вещества, в кристаллах которых значительную роль играют два рода взаимодействия между частицами. Так, в графите атомы углерода связаны друг с другом в одних направлениях ковалентной связью, а в других — металлической. Поэтому решетку графита можно рассматривать и как атомную, и как металлическую. Во многих неорганических соединениях, например, в BeO, ZnS, CuCl, связь между частицами, находящимися в узлах решетки, является частично ионной и частично ковалентной; решетки подобных соединений можно рассматривать как промежуточные между ионными и атомными.

Решетки различных веществ различаются между собой не только по природе образующих их частиц, но и по взаимному расположению частиц в пространстве — по своему строению. Каждую решетку можно охарактеризовать ее *элементарной ячейкой* — наименьшей частью кристалла, имеющей все особенности структуры данной решетки (см. рис. 61). Как видно, в кристалле NaCl каждый ион окружен шестью ближайшими ионами противоположного знака, а в кристалле CsCl — восемью. Это число ближайших частиц для той или иной частицы в кристалле называется ее *координационным числом*. Таким образом, координационное число иона Na^+ и иона Cl^- в кристалле NaCl равно 6, а ионов Cs^+ и Cl^- в кристаллах CsCl равно 8. В кристаллах обеих

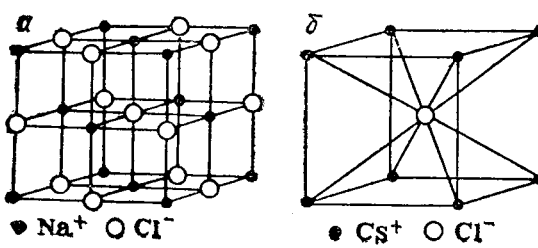


Рис. 61. Кристаллические решетки хлорида натрия (*а*) и хлорида цезия (*б*).

этих солей, а также других ионных соединений все связи каждого иона с ближайшими ионами противоположного знака равноценны. Отсюда следует, что понятие о молекуле неприменимо к кристаллическим веществам с ионной связью. Также неприменимо это понятие и к кристаллам с атомной или смешанной атомно-ионной структурой. В таких веществах, как алмаз, карборунд SiC, имеющих атомную решетку, или как ZnS, Al_2O_3, обладающих промежуточной атомно-ионной структурой, все связи каждого атома с ближайшими соседними атомами равноценны.

51. Реальные кристаллы. Описанная в § 50 внутренняя структура кристалла, характеризующаяся строгой пространственной периодичностью, представляет собой известную идеализацию. Исследование строения реальных кристаллов показало, что во всяком кристалле эта периодичность всегда несколько нарушена. В реальных кристаллах наблюдаются дефекты структуры. Число этих дефектов и их тип оказывают влияние на некоторые свойства кристаллических веществ. В ряде случаев это влияние очень сильно, а некоторых из таких структурно-чувствительных свойств имеют очень большое практическое значение.

Дефекты структуры реальных кристаллов разнообразны. Прежде всего различают точечные, линейные и поверхностные дефекты. Простейшие и в то же время важнейшие точечные дефекты — это незанятые узлы решетки, или вакансии, и атомы, находящиеся в междуузлиях. Существование таких дефектов связано с тем, что отдельные атомы или ионы решетки имеют энергию, превышающую ее среднее значение при данной температуре. Такие атомы колеблются интенсивнее других и могут переместиться с одного места на другое, например, из узла решетки в междуузлие. Вышедший из узла атом называется дислоцированным, а незаполненное место, где он ранее находился, — вакансией. В любой момент соседний с вакансией атом может перейти на ее место, освободив новую вакансию. Таким образом, вакансии переходят с одного места на другое. Точечные дефекты оказывают очень большое влияние на свойства полупроводниковых материалов.

Линейные дефекты структуры называются дислокациями. Простейший вид дислокации — краевая дислокация. Она представляет собой край одной из атомных плоскостей, обрывающейся внутри кристалла. Дислокации возникают как в процессе роста кристаллов, так и при местных механических, тепловых и других воздействиях на кристаллы (см., например, рис. 142, *а*, *б* на стр 521). На рис. 62 изображена краевая дислокация (линия AB), возникшая в результате сдвига части кристалла по плоскости $ABCD$ в направлении, указанном стрелкой.

Подобно точечным дефектам, дислокации подвижны. Их подвижность особенно велика в случае металлических кристаллов. Механические свойства металлов сильно зависят от плотности

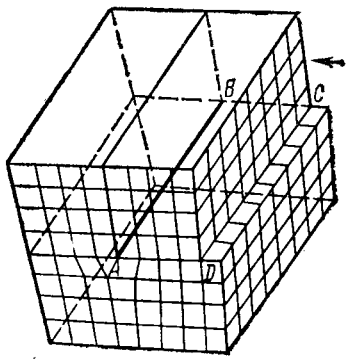


Рис. 62. Схема краевой дислокации.

дислокаций (т. е. от числа в единице объема) и от их способности к перемещению по кристаллу (см. стр. 520, 521).

Поверхностные дефекты, наблюдаемые на поверхности кристаллического тела или на границе кристаллов между собою, представляют комбинации большого числа различных точечных и линейных дефектов.

52. Аморфное состояние вещества. Среди твердых тел встречаются такие, в изломе которых нельзя обнаружить никаких признаков кристаллов. Например, если расколоть кусок обыкновенного стекла, то излом его окажется гладким и, в отличие от изломов кристаллов, ограничен не плоскими, а овальными поверхностями. Подобная же картина наблюдается при раскалывании кусков смолы, клея и некоторых других веществ. Такое состояние вещества называют аморфным.

Различие между кристаллическими и аморфными телами особенно резко проявляется в их отношении к нагреванию. В то время как кристаллы каждого вещества плавятся при строго определенной температуре и при той же температуре происходит переход из жидкого состояния в твердое, аморфные тела не имеют определенной температуры плавления. При нагревании аморфное тело постепенно размягчается, начинает растекаться и, наконец, становится совсем жидким. При охлаждении оно также постепенно затвердевает.

В связи с отсутствием определенной температуры плавления аморфные тела обладают и другой особенностью: многие из них подобно жидкостям текучи, т. е. при длительном действии сравнительно небольших сил постепенно изменяют свою форму. Например, кусок смолы, положенный на плоскую поверхность, в теплом помещении за несколько недель растекается, принимая форму диска.

В отношении внутреннего строения различие между кристаллическим и аморфным состояниями вещества состоит в следующем. Упорядоченное расположение частиц в кристалле, отражаемое элементарной ячейкой, сохраняется на больших участках кристаллов, а в случае хорошо образованных кристаллов — во всем их объеме. В аморфных телах упорядоченность в расположении частиц наблюдается только на очень малых участках. Кроме того, в ряде аморфных тел даже эта местная упорядоченность носит лишь приблизительный характер. Это различие можно коротко сформулировать следующим образом: структура кристаллов ха-

рактеризуется дальним порядком, структура аморфных тел — ближним.

Аморфное состояние характерно, например, для силикатных стекол (§ 182). Некоторые вещества могут находиться как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Например, диоксид кремния SiO_2 встречается в природе в виде хорошо образованных кристаллов кварца, а также в аморфном состоянии (минерал кремень). При этом кристаллическое состояние всегда более устойчиво. Поэтому самопроизвольный переход вещества из кристаллического состояния в аморфное невозможен, а обратное превращение — самопроизвольный переход из аморфного состояния в кристаллическое — возможно и иногда наблюдается. Примером такого превращения служит расстеклование — самопроизвольная кристаллизация стекла при повышенных температурах, сопровождающаяся разрушением его.

53. Жидкости. Жидкое состояние является промежуточным между газообразным и кристаллическим. По одним свойствам жидкости близки к газам, по другим — к твердым телам. С газами жидкости сближает прежде всего их изотропность и текучесть; последняя обусловливает способность жидкости легко изменять внешнюю форму. Однако высокая плотность и малая сжимаемость жидкостей приближает их к твердым телам.

Способность жидкостей легко изменять свою форму говорит об отсутствии в них жестких сил межмолекулярного взаимодействия. В то же время низкая сжимаемость жидкостей, обусловливающая способность сохранять постоянный при данной температуре объем, указывает на присутствие хотя и не жестких, но все же значительных сил взаимодействия между частицами.

Для каждого агрегатного состояния характерно свое соотношение между потенциальной и кинетической энергиями частиц вещества. У твердых тел средняя потенциальная энергия частиц больше их средней кинетической энергии. Поэтому в твердых телах частицы занимают определенные положения друг относительно друга и лишь колеблются около этих положений. Для газов соотношение энергий обратное, вследствие чего молекулы газа всегда находятся в состоянии хаотического движения и силы сцепления между молекулами практически отсутствуют, так что газ всегда занимает весь предоставленный ему объем. В случае жидкостей кинетическая и потенциальная энергии частиц приблизительно одинаковы, т. е. частицы связаны друг с другом, но не жестко. Поэтому жидкости текучи, но имеют постоянный при данной температуре объем.

В результате применения к жидкостям методов структурного анализа установлено, что по структуре жидкости подобны аморфным телам. В большинстве жидкостей наблюдается ближний порядок — число ближайших соседей у каждой молекулы и их

взаимное расположение приблизительно одинаковы во всем объеме данной жидкости.

Степень упорядоченности частиц у различных жидкостей различна. Кроме того, она изменяется при изменении температуры. При низких температурах, незначительно превышающих температуру плавления данного вещества, степень упорядоченности расположения частиц данной жидкости велика. С ростом температуры она падает, и по мере нагревания свойства жидкости все больше и больше приближаются к свойствам газа. При достижении критической температуры (см. § 71) различие между жидкостью и газом исчезает.

Вследствие сходства во внутренней структуре жидкостей и аморфных тел последние часто рассматриваются как жидкости с очень высокой вязкостью, а к твердым телам относят только вещества в кристаллическом состоянии. Уподобляя аморфные тела жидкостям, следует, однако, помнить, что в аморфных телах, в отличие от обычных жидкостей, частицы имеют незначительную подвижность — такую же, как в кристаллах.

Глава VI ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

54. Превращения энергии при химических реакциях. Химические реакции протекают с выделением или с поглощением энергии. Обычно эта энергия выделяется или поглощается в виде теплоты. Так, горение, соединение металлов с серой или с хлором, нейтрализация кислот щелочами сопровождаются выделением значительных количеств теплоты. Наоборот, такие реакции, как разложение карбоната кальция, образование оксида азота(II) из азота и кислорода, требуют для своего протекания непрерывного притока теплоты извне и тотчас же приостанавливаются, если нагревание прекращается. Ясно, что эти реакции протекают с поглощением теплоты.

Выделение теплоты при взаимодействии различных веществ заставляет признать, что эти вещества еще до реакции в скрытой форме обладали определенной энергией. Такая форма энергии, скрытая в веществах и освобождающаяся при химических, а также при некоторых физических процессах (например, при конденсации пара в жидкость или при кристаллизации жидкости), называется внутренней энергией вещества (см. также § 66).

При химических превращениях освобождается часть содержащейся в веществах энергии. Измеряя количество теплоты, выделяющееся при реакции (так называемый тепловой эффект реакции), мы можем судить об изменении этого запаса.

При некоторых реакциях наблюдается выделение или поглощение лучистой энергии. Обычно в тех случаях, когда при реакции выделяется свет, внутренняя энергия превращается в излучение не непосредственно, а через теплоту. Например, появление света при горении угля является следствием того, что за счет выделяющейся при реакции теплоты уголь раскаляется и начинает светиться. Но известны процессы, в ходе которых внутренняя энергия превращается в лучистую непосредственно. Эти процессы носят название холодного свечения или люминесценции. Большое значение имеют процессы взаимного превращения внутренней и электрической энергии (см. § 98). При реакциях, протекающих со взрывом, внутренняя энергия превращается в механическую — частью непосредственно, частью переходя сперва в теплоту.

Итак, при химических реакциях происходит взаимное превращение внутренней энергии веществ, с одной стороны, и тепловой, лучистой, электрической или механической энергии, с другой. Реакции, протекающие с выделением энергии, называют *экзотермическими*, а реакции, при которых энергия поглощается, — *эндотермическими*.

55. Термохимия. Энергетические изменения, сопровождающие протекание химических реакций, имеют большое практическое значение. Иногда они даже важнее, чем происходящее при данной реакции образование новых веществ. В качестве примера достаточно вспомнить реакции горения топлива. Поэтому тепловые эффекты реакций уже давно тщательно изучаются. Раздел химии, посвященный количественному изучению тепловых эффектов реакций, получил название *термохимии*.

В конце XVIII века было установлено, что *если при образовании какого-либо соединения выделяется (или поглощается) некоторое количество теплоты, то при разложении этого соединения в тех же условиях такое же количество теплоты поглощается (или выделяется)*. Это положение вытекает из закона сохранения энергии; из него следует, что чем больше теплоты выделяется при образовании того или иного соединения, тем больше энергии надо затратить на его разложение. Поэтому вещества, при образовании которых выделяется большое количество теплоты, весьма прочны и трудно разлагаются.

Результаты термохимических измерений — тепловые эффекты реакций — принято относить к одному молю образующегося вещества. Количество теплоты, которое выделяется при образовании одного моля соединения из простых веществ, называется теплотой образования данного соединения. Например, выражение «теплота образования жидкой воды равна 285,8 кДж/моль» означает, что при образовании 18 г жидкой воды из 2 г водорода и 16 г кислорода выделяется 285,8 кДж.

Если элемент может существовать в виде нескольких простых веществ, то при расчете теплоты образования этот элемент берется

в виде того простого вещества, которое при данных условиях наиболее устойчиво. Тепло́ты образования наиболее устойчивых при данных условиях простых веществ принимаются равными нулю. Тепло́ты же образования менее устойчивых простых веществ равны теплотам их образования из устойчивых. Например, при обычных условиях наиболее устойчивой формой кислорода является молекулярный кислород O_2, теплота образования которого считается равной нулю. Теплота же образования озона O_3 равна —142 кДж/моль, поскольку при образовании из молекулярного кислорода одного моля озона поглощается 142 кДж.

Тепловые эффекты можно включать в уравнения реакций. Химические уравнения, в которых указано количество выделяющейся или поглощаемой теплоты, называются термохимическими уравнениями. Величина теплового эффекта указывается обычно в правой части уравнения со знаком плюс в случае экзотермической реакции и со знаком минус в случае эндотермической реакции. Например, термохимическое уравнение реакции образования жидкой воды имеет вид:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad + 571{,}6 \text{ кДж}$$

или

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O \qquad + 285{,}8 \text{ кДж}$$

Теплота образования оксида азота(II) отрицательна и равна —90,25 кДж/моль. Соответствующее термохимическое уравнение имеет вид:

$$N_2 + O_2 = 2NO \qquad - 180{,}5 \text{ кДж}$$

или

$${}^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2 = NO \qquad -90{,}25 \text{ кДж}$$

Важнейшей характеристикой веществ, применяемых в качестве топлива, является их теплота сгорания. Эту величину также принято относить к одному молю вещества. Таким образом, выражение «теплота сгорания ацетилена равна 1300 кДж/моль» эквивалентно термохимическому уравнению:

$$C_2H_2 + 2{}^1/_2O_2 = H_2O + 2CO_2 \qquad + 1300 \text{ кДж}$$

Величина теплового эффекта зависит от природы исходных веществ и продуктов реакции, их агрегатного состояния и температуры. Для удобства сравнения различных реакций по величинам их тепловых эффектов последние обычно указывают для случая, когда температура исходных веществ и продуктов реакции равна 25 °С *. При этом также подразумевается, что участвующие в реакции вещества находятся в том агрегатном состоянии, которое устойчиво при этой, так называемой стандартной температуре. Если, однако, представляет интерес теплота образования вещества,

* Все тепловые эффекты, приводимые в данной книге, в том числе теплоты образования веществ, относятся к 25 °С.

находящегося в другом агрегатном состоянии, чем то, в котором оно устойчиво при 25 °С, то это состояние указывается в уравнении реакции. При этом кристаллическое состояние обозначается знаком (к) около формулы вещества, жидкое — (ж), газообразное — (г). Так, теплота образования водяного пара равна 241,8 кДж/моль; соответствующее термохимическое уравнение имеет вид:

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O\ (г) \qquad +241{,}8\ кДж$$

Ясно, что разность между теплотой образования жидкой воды (285,8 кДж/моль) и водяного пара (241,8 кДж/моль) представляет собой отнесенную к одному молю (18 г) теплоту испарения воды при 25 °С.

56. Термохимические расчеты. Основной принцип, на котором основываются все термохимические расчеты, установлен в 1840 г. русским химиком акад. Г. И. Гессом. Этот принцип, известный под названием закона Гесса и являющийся частным случаем закона сохранения энергии, можно сформулировать так:

> **Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.**

Рассмотрим пример, поясняющий закон Гесса. Раствор сульфата натрия можно приготовить из растворов серной кислоты и гидроксида натрия двумя способами:

1. Смешать раствор, содержащий два моля NaOH, с раствором, содержащим один моль H_2SO_4.

2. Смешать раствор, содержащий один моль NaOH, с раствором, содержащим один моль H_2SO_4, и к полученному раствору кислой соли ($NaHSO_4$) добавить раствор, содержащий еще один моль NaOH.

Запишем термохимические уравнения этих реакций.

Первый способ:

$$2NaOH(водн.) + H_2SO_4(водн.) = Na_2SO_4(водн.) + 2H_2O \qquad + 131{,}4\ кДж$$

Второй способ:

$$NaOH(водн.) + H_2SO_4(водн.) = NaHSO_4(водн.) + H_2O \qquad + 61{,}7\ кДж$$

$$NaHSO_4(водн.) + NaOH(водн.) = Na_2SO_4(водн.) + H_2O \qquad + 69{,}7\ кДж$$

Символ (водн.) означает, что вещество взято в виде водного раствора.

Согласно закону Гесса, тепловой эффект в обоих случаях должен быть одним и тем же. Действительно, складывая тепловые эффекты, отвечающие двум стадиям второго способа, получаем тот же суммарный тепловой эффект, который наблюдается при первом способе проведения процесса: 61,7 + 69,7 = 131,4 кДж.

Таким образом, подобно обычным уравнениям химических реакций, термохимические уравнения можно складывать.

Закон Гесса дает возможность вычислять тепловые эффекты реакции в тех случаях, когда их непосредственное измерение почему-либо неосуществимо. В качестве примера такого рода расчетов рассмотрим вычисление теплоты образования оксида углерода(II) из графита и кислорода. Измерить тепловой эффект реакции

$$C\ (\text{графит}) + {}^1/_2O_2 = CO$$

очень трудно, потому что при сгорании графита в ограниченном количестве кислорода получается не оксид углерода(II), а его смесь с диоксидом углерода. Но теплоту образования CO можно вычислить, зная его теплоту сгорания (283,0 кДж/моль) и теплоту образования диоксида углерода (393,5 кДж/моль).

Горение графита выражается термохимическим уравнением:

$$C(\text{графит}) + O_2 = CO_2 \qquad + 393{,}5\ \text{кДж}$$

Для вычисления теплоты образования CO запишем эту реакцию в виде двух стадий

$$C(\text{графит}) + {}^1/_2O_2 = CO \qquad + x\ \text{кДж}$$
$$CO + {}^1/_2O_2 = CO_2 \qquad + 283{,}0\ \text{кДж}$$

и сложим термохимические уравнения, отвечающие этим стадиям. Получим суммарное уравнение:

$$C(\text{графит}) + O_2 = CO_2 \qquad + (x + 283{,}0)\ \text{кДж}$$

Согласно закону Гесса, тепловой эффект этой суммарной реакции равен тепловому эффекту реакции непосредственного сгорания графита, т. е. $x + 283{,}0 = 393{,}5$. Отсюда $x = 110{,}5$ кДж или

$$C(\text{графит}) + {}^1/_2O_2 = CO \qquad + 110{,}5\ \text{кДж}$$

Рассмотрим еще один пример применения закона Гесса. Вычислим тепловой эффект реакции сгорания метана CH_4, зная теплоты образования метана (74,9 кДж/моль) и продуктов его сгорания — диоксида углерода (393,5 кДж/моль) и воды (285,8 кДж/моль). Для вычисления запишем реакцию горения метана сначала непосредственно, а затем разбив на стадии. Соответствующие термохимические уравнения будут иметь вид:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \qquad + x\ \text{кДж}$$
$$CH_4 = C(\text{графит}) + 2H_2 \qquad - 74{,}9\ \text{кДж}$$
$$C(\text{графит}) + O_2 = CO_2 \qquad + 393{,}5\ \text{кДж}$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad - 2 \cdot 285{,}8\ \text{кДж}$$

Складывая последние три термохимические уравнения, отвечающие проведению реакции по стадиям, получим суммарное уравнение горения метана:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \qquad + (-74{,}9 + 393{,}5 + 571{,}6)\ \text{кДж}$$

Согласно закону Гесса, $-74{,}9 + 393{,}5 + 571{,}6 = x$, откуда теплота сгорания метана $x = 890{,}2$ кДж.

Рассмотренный пример иллюстрирует практически важное следствие закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования получающихся веществ за вычетом суммы теплот образования исходных веществ.* Оба суммирования производятся с учетом числа молей участвующих в реакции веществ в соответствии с ее уравнением.

57. Скорость химической реакции. Химические реакции протекают с различными скоростями. Некоторые из них полностью заканчиваются за малые доли секунды, другие осуществляются за минуты, часы, дни; известны реакции, требующие для своего протекания несколько лет, десятилетий и еще более длительных отрезков времени. Кроме того, одна и та же реакция может в одних условиях, например, при повышенных температурах, протекать быстро, а в других, — например, при охлаждении, — медленно; при этом различие в скорости одной и той же реакции может быть очень большим.

Знание скоростей химических реакций имеет очень большое научное и практическое значение. Например, в химической промышленности при производстве того или иного вещества от скорости реакции зависят размеры и производительность аппаратуры, количество вырабатываемого продукта.

При рассмотрении вопроса о скорости реакции необходимо различать реакции, протекающие в гомогенной системе (гомогенные реакции), и реакции, протекающие в гетерогенной системе (гетерогенные реакции).

Системой в химии принято называть рассматриваемое вещество или совокупность веществ. При этом системе противопоставляется внешняя среда — вещества, окружающие систему. Обычно система физически отграничена от среды.

Различают гомогенные и гетерогенные системы. Гомогенной называется система, состоящая из одной фазы, гетерогенной — система, состоящая из нескольких фаз. Фазой называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком.

Примером гомогенной системы может служить любая газовая смесь (все газы при не очень высоких давлениях неограниченно растворяются друг в друге), хотя бы смесь азота с кислородом. Другим примером гомогенной системы может служить раствор нескольких веществ в одном растворителе, например раствор хлорида натрия, сульфата магния, азота и кислорода в воде. В каждом из этих двух случаев система состоит только из одной фазы: из газовой фазы в первом примере и из водного раствора во втором.

В качестве примеров гетерогенных систем можно привести следующие системы: вода со льдом, насыщенный раствор с осадком, уголь и сера в атмосфере воздуха. В последнем случае система состоит из трех фаз: двух твердых и одной газовой.

Если реакция протекает в гомогенной системе, то она идет во всем объеме этой системы. Например, при сливании (и перемешивании) растворов серной кислоты и тиосульфата натрия помутнение, вызываемое появлением серы, наблюдается во всем объеме раствора:

$$H_2SO_4 + Na_2S_2O_3 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2\uparrow + S\downarrow$$

Если реакция протекает между веществами, образующими гетерогенную систему, то она может идти только на поверхности раздела фаз, образующих систему. Например, растворение металла в кислоте

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$$

может протекать только на поверхности металла, потому что только здесь соприкасаются друг с другом оба реагирующих вещества. В связи с этим скорость гомогенной реакции и скорость гетерогенной реакции определяются различно.

Скоростью гомогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы.

Скоростью гетерогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице площади поверхности фазы *.

Оба эти определения можно записать в математической форме. Введем обозначения: $v_{гомог}$ — скорость реакции в гомогенной системе; $v_{гетерог}$ — скорость реакции в гетерогенной системе; n — число молей какого-либо из получающихся при реакции веществ; V — объем системы; t — время; S — площадь поверхности фазы, на которой протекает реакция; Δ — знак приращения ($\Delta n = n_2 - n_1$; $\Delta t = t_2 - t_1$). Тогда:

$$v_{гомог} = \Delta n/(V\,\Delta t); \quad v_{гетерог} = \Delta n/(S\,\Delta t)$$

Первое из этих уравнений можно упростить. Отношение количества вещества (n) к объему (V) системы представляет собою молярную концентрацию (C) данного вещества: $n/V = C$, откуда $\Delta n/V = \Delta C$ и окончательно:

$$v_{гомог} = \Delta C/\Delta t$$

Последнее уравнение является математическим выражением другого определения скорости реакции в гомогенной системе: *ско-*

* Площадь поверхности твердого тела не всегда легко измерить. Поэтому иногда скорость гетерогенной реакции относят не к единице площади поверхности, а к единице массы или объема твердой фазы.

ростью реакции в гомогенной системе называется изменение концентрации какого-либо из веществ, вступающих в реакцию или образующихся при реакции, происходящее за единицу времени.

Как уже говорилось, при практическом использовании химических реакций весьма важно знать, с какой скоростью будет протекать данная реакция в тех или иных условиях, и как нужно изменить эти условия для того, чтобы реакция протекала с требуемой скоростью. Раздел химии, изучающий скорости химических реакций, называется химической кинетикой.

К важнейшим факторам, влияющим на скорость реакции, относятся следующие: природа реагирующих веществ, их концентрации, температура, присутствие в системе катализаторов. Скорость некоторых гетерогенных реакций зависит также от интенсивности движения жидкости или газа около поверхности, на которой происходит реакция.

58. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ. Необходимым условием того, чтобы между частицами (молекулами, ионами) исходных веществ произошло химическое взаимодействие, является их столкновение друг с другом (соударение). Точнее говоря, частицы должны сблизиться друг с другом настолько, чтобы атомы одной из них испытывали бы действие электрических полей, создаваемых атомами другой. Только при этом станут возможны те переходы электронов и перегруппировки атомов, в результате которых образуются молекулы новых веществ — продуктов реакции. Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений, которые претерпевают молекулы реагирующих веществ.

Число соударений, в свою очередь, тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ или, что то же самое, чем больше произведение концентраций реагирующих веществ. Так, скорость реакции

$$A + B = C$$

пропорциональна произведению концентрации вещества A на концентрацию вещества B. Обозначая концентрации веществ A и B соответственно через [A] и [B], можно написать

$$v = k[A][B]$$

где k — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости данной реакции.

Полученное соотношение выражает закон действия масс для химической реакции, протекающей при столкновении двух частиц: *при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.* Этот закон открыт опытным путем К. Гульдбергом и П. Вааге (Норвегия) в 1867 г.

Гораздо реже реакция осуществляется в результате одновременного столкновения трех реагирующих частиц. Например, реакция типа

$$2A + B = A_2B$$

может протекать путем тройного столкновения:

$$A + A + B \longrightarrow A_2B$$

Тогда в соответствии с законом действия масс можно записать:

$$v = k[A][A][B], \text{ т. е. } v = k[A]^2[B]$$

Как видно, в этом случае концентрация каждого из реагирующих веществ входит в выражение скорости реакции в степени, равной соответствующему коэффициенту в уравнении реакции.

Вероятность одновременного столкновения более чем трех частиц крайне мала. Поэтому сложные реакции, уравнения которых содержат большое число частиц, представляют собой совокупность последовательно или параллельно протекающих процессов, каждый из которых происходит, как правило, при столкновении двух частиц или в результате распада отдельной частицы. В подобных случаях закон действия масс применим только к каждой отдельной стадии реакции, но не к реакции в целом.

Величина константы скорости k зависит от природы реагирующих веществ, от температуры и от присутствия катализаторов, но не зависит от концентраций веществ.

В качестве примера приложения закона действия масс можно привести уравнение зависимости скорости реакции окисления оксида азота (II)

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

от концентраций NO и O_2:

$$v = k[NO]^2[O_2]$$

В случае гетерогенных реакций в уравнения закона действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно представляет собой постоянную величину и поэтому входит в константу скорости. Например, для реакции горения угля

$$C + O_2 = CO_2$$

закон действия масс запишется так:

$$v = k' \cdot \text{const} \cdot [O_2] = k[O_2]$$

где $k = k' \cdot \text{const}$.

59. Зависимость скорости реакции от температуры и от природы реагирующих веществ. Молекулярно-кинетическая теория газов и жидкостей дает возможность подсчитать число соударений между

молекулами тех или иных веществ при определенных условиях. Если воспользоваться результатами таких подсчетов, то окажется, что число столкновений между молекулами веществ при обычных условиях столь велико, что все реакции должны протекать практически мгновенно. Однако в действительности далеко не все реакции заканчиваются быстро. Это противоречие можно объяснить, если предположить, что не всякое столкновение молекул реагирующих веществ приводит к образованию продукта реакции. Для того чтобы произошла реакция, т. е. чтобы образовались новые молекулы, необходимо сначала разорвать или ослабить связи между атомами в молекулах исходных веществ. На это надо затратить определенную энергию. Если сталкивающиеся молекулы не обладают такой энергией, то столкновение будет неэффективным — не приведет к образованию новой молекулы. Если же кинетическая энергия сталкивающихся молекул достаточна для ослабления или разрыва связей, то столкновение может привести к перестройке атомов и к образованию молекулы нового вещества.

Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества, называется энергией активации данной реакции. Энергию активации выражают в кДж/моль. Молекулы, обладающие такой энергией, называются активными молекулами.

С ростом температуры число активных молекул возрастает. Отсюда следует, что и скорость химической реакции должна увеличиваться с повышением температуры. Действительно, при возрастании температуры химические реакции протекают быстрее.

Для того чтобы лучше понять ускоряющее действие температуры на химические реакции, рассмотрим, как распределяются молекулы вещества по величине их энергии. В качестве примера на рис. 63 показано такое распределение для газа, находящегося при постоянной температуре. По горизонтальной оси отложена энергия E одной молекулы газа, а по вертикальной — доля общего числа молекул, обладающих энергией, лежащей в узком интервале от E до $E + \Delta E$, деленная на величину этого интервала ΔE. Если общее число молекул газа обозначать через N, а их долю, обладающую энергией, лежащей в указанном интервале, через $\Delta N/N$, то откладываемая по оси ординат величина будет равна $\Delta N/(N\Delta E)$.

Рассмотрим столбик шириной ΔE и высотой, равной ординате кривой (см. рис. 63). Площадь такого столбика будет равна $\Delta E \cdot \Delta N/(N\Delta E) = \Delta N/N$, т. е. доле молекул, энергия которых лежит в интервале ΔE. Аналогично площадь, ограниченная кривой, двумя ординатами (например, ординатами, отвечающими значениям энергии E_1 и E_2) и осью абсцисс (участок E_1ABE_2 на рис. 63), равна доле молекул газа, энергия которых лежит в данном промежутке — в нашем случае в промежутке от E_1 до E_2. Точно так же площадь, лежащая под кривой и ограниченная слева ординатой (например, ординатой, отвечающей E_3), равна доле молекул, энергия которых

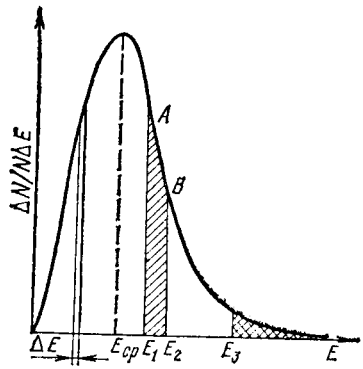


Рис. 63. Распределение молекул газа по кинетической энергии.
Площадь участка E_1ABE_2 равна доле молекул, энергия которых находится в интервале от E_1 до E_2. Площадь участка, покрытого сеткой, равна доле молекул, энергия которых превышает E_3.

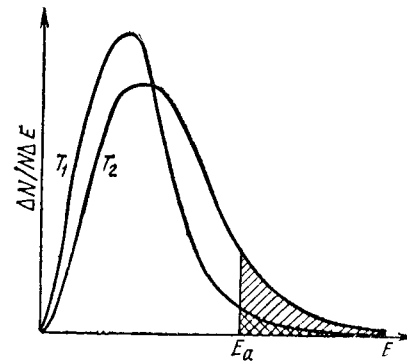


Рис. 64. Распределение молекул газа по кинетической энергии для двух температур T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$).
E_a — энергия активации. Площади заштрихованных участков выражают доли активных молекул при температурах T_1 и T_2.

превышает значение E_3 (участок на рис. 63, покрытый сеткой). Площадь, ограниченная всей кривой и осью абсцисс, равна единице.

Кривая на рис. 63 показывает, что молекулы газа, находящегося при постоянной температуре, обладают различной энергией. Наибольшая часть их имеет энергию, равную некоторой средней величине $E_{ср}$ или близкую к ней. Но имеются молекулы, энергия которых больше или меньше $E_{ср}$. При этом, чем сильнее отличается энергия от $E_{ср}$, т. е. чем дальше от максимума расположена точка кривой, тем меньшая доля молекул газа обладает такой энергией.

Как изменится кривая при изменении температуры? На рис. 64 показаны две кривые, отвечающие одному и тому же количеству газа, находящегося при температуре T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$). Видно, что кривая, относящаяся к температуре T_2, смещена вправо — в сторону более высоких энергий.

Если на рис. 64 отметить энергию активации E_a какой-либо реакции, протекающей с участием данного газа, то будет видно, что доля молекул газа, энергия которых превышает E_a, резко возрастает с повышением температуры.

Возрастание скорости реакции с ростом температуры принято характеризовать температурным коэффициентом скорости реакции — числом, показывающим, во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры системы на 10 градусов. Температурный коэффициент различных реакций различен. При обычных температурах его значение для большинства реакций лежит в пределах от 2 до 4. Это на первый

взгляд небольшое значение температурного коэффициента обусловливает, однако, большое возрастание скорости реакции при значительном повышении температуры. Например, если температурный коэффициент равен 2,9, то при возрастании температуры на 100 градусов скорость реакции увеличивается в $2{,}9^{10}$, т. е. приблизительно в 50 000 раз.

Энергия активации различных реакций различна. Ее величина является тем фактором, посредством которого сказывается влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции. Для некоторых реакций энергия активации мала, для других, наоборот, велика.

Если энергия активации очень мала (меньше 40 кДж/моль), то это означает, что значительная часть столкновений между частицами реагирующих веществ приводит к реакции. Скорость такой реакции велика. Примером реакций, энергия активации которых ничтожно мала, могут служить ионные реакции в растворах, сводящиеся обычно к взаимодействию разноименно заряженных ионов; опыт показывает, что такие реакции протекают практически мгновенно.

Напротив, если энергия активации реакции очень велика (больше 120 кДж/моль), то это означает, что лишь очень малая часть столкновений взаимодействующих частиц приводит к протеканию химической реакции. Скорость подобной реакции очень мала. Примером реакции, имеющей высокую энергию активации, является реакция синтеза аммиака:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

Эта реакция при обычных температурах протекает столь медленно, что заметить ее протекание практически невозможно.

Наконец, если энергия активации реакции не очень мала и не очень велика (40—120 кДж/моль), то такая реакция будет протекать не очень быстро и не очень медленно. Скорость такой реакции можно измерить. Примером реакции, протекающей с измеримой скоростью, может служить приведенная выше реакция разрушения тиосульфата натрия серной кислотой (см. стр. 164).

Реакции, требующие для своего протекания заметной энергии активации, начинаются с разрыва или с ослабления связей между атомами в молекулах исходных веществ. При этом вещества переходят в неустойчивое промежуточное состояние, характеризующееся большим запасом энергии. Это состояние называется *активированным комплексом*. Именно для его образования и необходима энергия активации. Неустойчивый активированный комплекс существует очень короткое время. Он распадается с образованием продуктов реакции; при этом энергия выделяется.

В простейшем случае активированный комплекс представляет собою конфигурацию атомов, в которой ослаблены старые связи

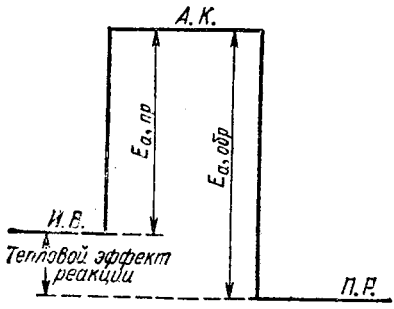


Рис. 65. Энергетическая схема реакции:
И. В. — исходные вещества; *А. К.* — активированный комплекс; *П. Р.* — продукты реакции; $E_{а, пр}$ — энергия активации прямой реакции; $E_{а, обр}$ — энергия активации обратной реакции.

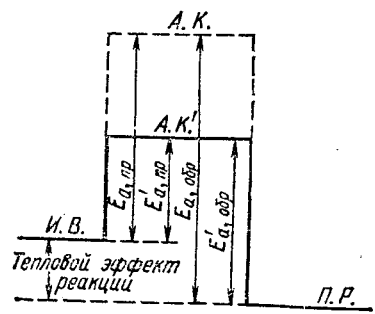
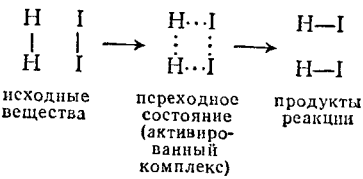


Рис. 66. Энергетическая схема реакции, протекающей с участием катализатора:
И. В. — исходные вещества; *А. К.* — активированный комплекс без катализатора; *А. К'.* — активированный комплекс в присутствии катализатора; *П. Р.* — продукты реакции; $E_{а,пр}$ — энергия активации прямой реакции без катализатора; $E'_{а, пр}$ — то же в присутствии катализатора; $E_{а,обр}$ — энергия активации обратной реакции без катализатора; $E'_{а, обр}$ — то же в присутствии катализатора.

и образуются новые. Примером может служить схема реакции синтеза иодоводорода:



Активированный комплекс возникает в качестве промежуточного состояния в ходе как прямой, так и обратной реакции. Энергетически он отличается от исходных веществ на величину энергии активации прямой реакции, а от конечных — на энергию активации обратной реакции. Эти соотношения показаны на рис. 65; видно, что разность энергий активации прямой и обратной реакции равна тепловому эффекту реакции.

60. Катализ. Вещества, не расходующиеся в результате протекания реакции, но влияющие на ее скорость, называются *катализаторами*. Явление изменения скорости реакции под действием таких веществ называется *катализом*. Реакции, протекающие под действием катализаторов, называются *каталитическими*.

В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он снижает энергию активации реакции. В присутствии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии, чем без него, причем эти стадии энергетически более доступны. Иначе говоря, в присутствии катализатора возникают другие акти-

вированные комплексы, причем для их образования требуется меньше энергии, чем для образования активированных комплексов, возникающих без катализатора. Таким образом, энергия активации реакции понижается; некоторые молекулы, энергия которых была недостаточна для активных столкновений, теперь оказываются активными.

Соотношения между энергиями активации реакции в присутствии катализатора и без него показаны на рис. 66. Из рис. 66 ясно, что катализатор снижает энергию активаций прямой и обратной реакции на одну и ту же величину. Отсюда следует, что катализатор в одно и то же число раз ускоряет и прямую, и обратную реакции.

Соотношение между количеством активных молекул в присутствии и в отсутствие катализатора показано на рис. 67.

Для ряда реакций промежуточные соединения изучены; как правило, они представляют собою весьма активные нестойкие продукты.

В химической промышленности катализаторы применяются весьма широко. Под влиянием катализаторов реакции могут ускоряться в миллионы раз и более. В некоторых случаях под действием катализаторов могут возбуждаться такие реакции, которые без них в данных условиях практически не протекают.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ.

В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу (газ или раствор). В случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы.

Примером гомогенного катализа может служить каталитическое разложение пероксида водорода в водном растворе на воду и кислород. Ионы $Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, катализирующие разложение пероксида водорода, образуют с ним промежуточные соединения, которые далее распадаются с выделением кислорода.

Широкое применение в химической промышленности находит гетерогенный катализ. Бóльшая часть продукции, вырабатываемой в настоящее время этой промышленностью, получается с помощью гетерогенного катализа. При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности катализатора. Отсюда следует, что активность катализатора зависит от величины и свойств его поверхности. Для того чтобы иметь большую («развитую») поверхность, катализатор должен обладать

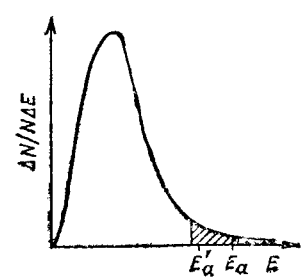


Рис. 67. Влияние катализатора на число активных молекул:

E_a — энергия активации без катализатора; E'_a — то же в присутствии катализатора. Площадь заштрихованного участка правее E_a равна доле активных молекул без катализатора, площадь участка правее E'_a — доле активных молекул в присутствии катализатора.

пористой структурой или находиться в сильно раздробленном (высокодисперсном) состоянии. При практическом применении катализатор обычно наносят на носитель, имеющий пористую структуру (пемза, асбест и др.).

Как и в случае гомогенного катализа, при гетерогенном катализе реакция протекает через активные промежуточные соединения. Но здесь эти соединения представляют собой поверхностные соединения катализатора с реагирующими веществами. Проходя через ряд стадий, в которых участвуют эти промежуточные соединения, реакция заканчивается образованием конечных продуктов, а катализатор в результате не расходуется.

В качестве примеров гетерогенно-каталитических реакций можно указать на окисление диоксида серы в триоксид при контактном методе производства серной кислоты, синтез аммиака, окисление аммиака при производстве азотной кислоты.

Очень большую роль играет катализ в биологических системах. Большинство химических реакций, протекающих в пищеварительной системе, в крови и в клетках животных и человека, являются каталитическими реакциями. Катализаторы, называемые в этом случае ферментами, представляют собой простые или сложные белки. Так, слюна содержит фермент птиалин, который катализирует превращение крахмала в сахар. Фермент, имеющийся в желудке, — пепсин — катализирует расщепление белков. В организме человека находится около 30 000 различных ферментов; каждый из них служит эффективным катализатором соответствующей реакции.

61. Скорость реакции в гетерогенных системах. Гетерогенные реакции имеют большое значение в технике. Достаточно вспомнить, что к ним принадлежат, например, горение твердого топлива, коррозия металлов и сплавов.

Рассматривая гетерогенные реакции, нетрудно заметить, что они тесно связаны с процессами переноса вещества. В самом деле, для того, чтобы реакция, например, горения угля могла протекать, необходимо, чтобы диоксид углерода, образующийся при этой реакции, все время удалялся бы от поверхности угля, а новые количества кислорода подходили бы к ней. Оба процесса (отвод CO_2 от поверхности угля и подвод O_2 к ней) осуществляются путем конвекции (перемещения массы газа или жидкости) и диффузии.

Таким образом, в ходе гетерогенной реакции можно выделить по меньшей мере три стадии:

1. Подвод реагирующего вещества к поверхности;
2. Химическая реакция на поверхности;
3. Отвод продукта реакции от поверхности.

При установившемся режиме реакции все три стадии ее протекают с равными скоростями. При этом во многих случаях энергия активации реакции невелика, и вторая стадия (собственно

химическая реакция) могла бы протекать очень быстро, если бы подвод реагирующего вещества к поверхности и отвод продукта от нее тоже происходили бы достаточно быстро. Следовательно, скорость таких реакций определяется скоростью переноса вещества. Можно ожидать, что при усилении конвекции скорость их будет возрастать. Опыт подтверждает это предположение. Так, реакция горения угля

$$C + C_2 = CO_2$$

химическая стадия которой требует небольшой энергии активации, протекает тем быстрее, чем интенсивнее подается к углю кислород (или воздух).

Однако не во всех случаях скорость гетерогенной реакции определяется скоростью переноса вещества. Определяющей стадией реакций, энергия активации которых велика, является вторая стадия — собственно химическая реакция. Естественно, что скорость протекания таких реакций не будет возрастать при усилении перемешивания. Например, реакция окисления железа кислородом влажного воздуха не ускоряется при увеличении подачи воздуха к поверхности металла, поскольку здесь энергия активации химической стадии процесса значительна.

Стадия, определяющая скорость протекания реакции, называется *лимитирующей стадией*. В первом примере лимитирующей стадией является перенос вещества, во втором — собственно химическая реакция.

62. Цепные реакции. До сих пор мы рассматривали химические реакции, протекающие сравнительно просто. В таких реакциях каждый элементарный акт взаимодействия — каждое столкновение между активными молекулами реагирующих веществ — протекает независимо от результатов предшествующих элементарных актов. Образование макроскопических количеств продукта реакции является здесь результатом большого количества этих независящих друг от друга актов.

Существует, однако, обширная группа реакций, протекающих более сложно. В этих реакциях возможность протекания каждого элементарного акта сопряжена с успешным исходом предыдущего акта и, в свою очередь, обусловливает возможность последующего. Здесь образование макроскопических количеств продукта реакции представляет собой результат *цепи* элементарных актов взаимодействия. Такие реакции называются *цепными*.

Цепные реакции протекают с участием *активных центров* — атомов, ионов или *радикалов* (осколков молекул), обладающих неспаренными электронами и проявляющих, вследствие этого, очень высокую реакционную активность. Роль активных

центров могут играть, например, атомы $H\cdot$, $:\dot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot$, $:\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$ и группы атомов* $\cdot\underset{\cdot\cdot}{O}:H$, $H:\dot{\underset{\cdot\cdot}{C}}:H$ (H).

При актах взаимодействия активных центров с молекулами исходных веществ образуются молекулы продукта реакции, а также новые активные частицы — новые активные центры, способные к акту взаимодействия. Таким образом, активные центры служат создателями цепей последовательных превращений веществ.

Простым примером цепной реакции может служить реакция синтеза хлороводорода

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Эта реакция вызывается действием света. Поглощение кванта лучистой энергии $h\nu$ молекулой хлора приводит к ее возбуждению — к появлению в ней энергичных колебаний атомов. Если энергия колебаний превышает энергию связи между атомами, то молекула распадается. Этот процесс фотохимической диссоциации можно выразить уравнением:

$$Cl_2 + h\nu = 2Cl\cdot$$

Образующиеся атомы хлора легко реагируют с молекулами водорода:

$$Cl\cdot + H_2 = HCl + H\cdot$$

Атом водорода, в свою очередь, легко реагирует с молекулой хлора:

$$H\cdot + Cl_2 = HCl + Cl\cdot$$

Эта последовательность процессов продолжается дальше: в рассматриваемом случае число звеньев может достигать 100 000. Иначе говоря, один поглощенный квант света приводит к образованию до ста тысяч молекул HCl. Заканчивается цепь при столкновении свободного атома со стенкой сосуда, в котором происходит реакция. Цепь может закончиться также при таком соударении двух активных частиц и одной неактивной, в результате которого активные частицы соединяются в молекулу, а выделяющаяся энергия уносится неактивной частицей. В подобных случаях происходит обрыв цепи.

Таков механизм цепной неразветвленной реакции: при каждом элементарном взаимодействии один активный центр образует кроме молекулы продукта реакции один новый активный центр.

---

* Обычно при обозначении активных частиц указывают точками только неспаренные электроны, например: $H\cdot$, $Cl\cdot$, $\dot{O}$, $\cdot OH$, $\cdot CH_3$.

В двадцатых годах XX века Н. Н. Семенов * совместно с сотрудниками, изучая кинетику различных процессов, открыл явления, необъяснимые на основе существовавших в то время представлений о механизме химических реакций. Для их объяснения Н. Н. Семенов выдвинул теорию разветвленных цепных реакций, в ходе которых взаимодействие свободного радикала с молекулой исходного вещества приводит к образованию не одного, а двух или большего числа новых активных центров. Один из них продолжает старую цепь, а другие дают начало новым; цепь разветвляется, и реакция прогрессивно ускоряется.

К разветвленным цепным реакциям относится, например, реакция образования воды из простых веществ. Экспериментально установлен и подтвержден расчетами следующий механизм этой реакции. В смеси водорода с кислородом при нагревании или пропускании электрического разряда происходит взаимодействие молекул этих газов с образованием двух гидроксильных радикалов:

$$H_2 + O_2 = \cdot OH + \cdot OH$$

Радикалы ·OH легко реагируют с молекулой водорода

$$\cdot OH + H_2 = H_2O + H\cdot$$

что приводит к образованию молекулы воды и свободного атома водорода. Последний реагирует с молекулой O_2, давая уже две новых активных частицы:

$$H\cdot + O_2 = \cdot OH + \dot{\underset{\cdot}{O}}$$

Атом кислорода, реагируя с молекулой H_2, в свою очередь, может породить два новых активных центра:

$$\dot{\underset{\cdot}{O}} + H_2 = \cdot OH + H\cdot$$

Таким образом происходит прогрессивное увеличение числа активных частиц и, если обрывы цепей не препятствуют этому процессу, скорость реакции резко возрастает.

По цепному механизму протекают такие важные химические реакции, как горение, взрывы, процессы окисления углеводородов (получение спиртов, альдегидов, кетонов, органических кислот) и реакции полимеризации. Поэтому теория цепных реакций служит научной основой ряда важных отраслей техники и химической технологии.

К цепным процессам относятся и ядерные цепные реакции, протекающие, например, в атомных реакторах или при взрыве атомной бомбы. Здесь роль активной частицы играет нейтрон, проникновение которого в ядро атома может приводить

* Николай Николаевич Семенов (род. в 1896 г.) советский академик, лауреат Ленинской, Государственной и Нобелевской премий, Герой Социалистического Труда. Им разработана и экспериментально обоснована теория цепных реакций и создана на ее основе теория воспламенения и взрывов, имеющая большое практическое значение.

к его распаду, сопровождающемуся выделением большой энергии и образованием новых свободных нейтронов, продолжающих цепь ядерных превращений.

63. Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие. Все химические реакции можно разбить на две группы: необратимые и обратимые реакции. Необратимые реакции протекают до конца — до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Обратимые реакции протекают не до конца: при обратимой реакции ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Это различие связано с тем, что необратимая реакция может протекать только в одном направлении. Обратимая же реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях.

Рассмотрим два примера.

Пример 1. Взаимодействие между цинком и концентрированной азотной кислотой протекает согласно уравнению:

$$Zn + 4HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

При достаточном количестве азотной кислоты реакция закончится только тогда, когда весь цинк растворится. Кроме того, если попытаться провести эту реакцию в обратном направлении — пропускать диоксид азота через раствор нитрата цинка, то металлического цинка и азотной кислоты не получится — данная реакция не может протекать в обратном направлении. Таким образом, взаимодействие цинка с азотной кислотой — необратимая реакция.

Пример 2. Синтез аммиака протекает согласно уравнению:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Если смешать один моль азота с тремя молями водорода, осуществить в системе условия, благоприятствующие протеканию реакции, и по истечении достаточного времени произвести анализ газовой смеси, то результаты анализа покажут, что в системе будет присутствовать не только продукт реакции (аммиак), но и исходные вещества (азот и водород). Если теперь в те же условия в качестве исходного вещества поместить не азото-водородную смесь, а аммиак, то можно будет обнаружить, что часть аммиака разложится на азот и водород, причем конечное соотношение между количествами всех трех веществ будет такое же, как в том случае, когда исходили из смеси азота с водородом. Таким образом, синтез аммиака — обратимая реакция.

В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства можно ставить стрелки; они символизируют протекание реакции как в прямом, так и обратном направлениях.

На рис. 68 показано изменение скоростей прямой и обратной реакций с течением времени. Вначале, при смешении исходных веществ, скорость прямой реакции велика, а скорость обратной реакции равна нулю. По мере протекания реакции исходные ве-

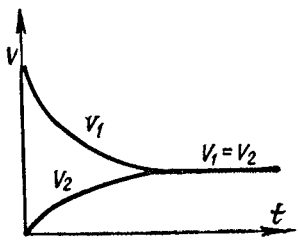


Рис. 68. Изменение скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций с течением времени (t).

щества расходуются и их концентрации падают. В результате этого уменьшается скорость прямой реакции. Одновременно появляются продукты реакции, и их концентрация возрастает. Вследствие этого начинает идти обратная реакция, причем ее скорость постепенно увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает химическое равновесие. Так, в последнем примере устанавливается равновесие между азотом, водородом и аммиаком.

Химическое равновесие называют динамическим равновесием. Этим подчеркивается, что при равновесии протекают и прямая, и обратная реакции, но их скорости одинаковы, вследствие чего изменений в системе не заметно.

Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая константой химического равновесия. Рассмотрим ее на примере реакции синтеза иодоводорода:

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

Согласно закону действия масс, скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций выражаются уравнениями *:

$$v_1 = k_1[H_2]\,[I_2]; \qquad v_2 = k_2[HI]^2$$

При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны друг другу, откуда

$$k_1[H_2]\,[I_2] = k_2[HI]^2$$

или

$$k_1/k_2 = [HI]^2/[H_2]\,[I_2]$$

Отношение констант скорости прямой и обратной реакций тоже представляет собой константу. Она называется константой равновесия данной реакции (K):

$$k_1/k_2 = K$$

Отсюда окончательно

$$[HI]^2/[H_2]\,[I_2] = K$$

В левой части этого уравнения стоят те концентрации взаимодействующих веществ, которые устанавливаются при равновесии — равновесные концентрации. Правая же часть уравнения представляет собой постоянную (при постоянной температуре) величину.

* Система рассматривается при повышенных температурах, когда иод находится в состоянии пара.

Можно показать, что в общем случае обратимой реакции

$$aA + bB + \ldots \rightleftarrows pP + qQ + \ldots$$

константа равновесия выразится уравнением:

$$K = \frac{[P]^p [Q]^q \ldots}{[A]^a [B]^b \ldots}$$

Здесь большие буквы обозначают формулы веществ, а маленькие — коэффициенты в уравнении реакции.

Таким образом, при постоянной температуре константа равновесия обратимой реакции представляет собой постоянную величину, показывающую то соотношение между концентрациями продуктов реакции (числитель) и исходных веществ (знаменатель), которое устанавливается при равновесии.

Уравнение константы равновесия показывает, что в условиях равновесия концентрации всех веществ, участвующих в реакции, связаны между собою. Изменение концентрации любого из этих веществ влечет за собою изменения концентраций всех остальных веществ; в итоге устанавливаются новые концентрации, но соотношение между ними вновь отвечает константе равновесия.

Численное значение константы равновесия в первом приближении характеризует выход * данной реакции. Например, при $K \gg 1$ выход реакции велик, потому что при этом

$$[P]^p [Q]^q \ldots \gg [A]^a [B]^b \ldots$$

т. е. при равновесии концентрации продуктов реакции много больше концентраций исходных веществ, а это и означает, что выход реакции велик. При $K \ll 1$ (по аналогичной причине) выход реакции мал.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия, так же как и в выражение закона действия масс (см. § 58), входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазе. Например, для реакции

$$CO_2 + C = 2CO$$

константа равновесия имеет вид:

$$K = [CO]^2/[CO_2]$$

Величина константы равновесия зависит от природы реагирующих веществ и от температуры. От присутствия катализаторов она не зависит. Как уже сказано, константа равновесия равна отношению констант скорости прямой и обратной реакции. Поскольку катализатор изменяет энергию активации и прямой, и обратной

* Выходом реакции называется отношение количества получаемого вещества к тому его количеству, которое получилось бы при протекании реакции до конца.

реакций на одну и ту же величину (см. § 60), то на отношение констант их скорости он не оказывает влияния. Поэтому катализатор не влияет на величину константы равновесия и, следовательно, не может ни увеличить, ни снизить выход реакции. Он может лишь ускорить или замедлить наступление равновесия.

64. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье. Если система находится в состоянии равновесия, то она будет пребывать в нем до тех пор, пока внешние условия сохраняются постоянными. Если же условия изменятся, то система выйдет из равновесия — скорости прямого и обратного процессов изменятся неодинаково — будет протекать реакция. Наибольшее значение имеют случаи нарушения равновесия вследствие изменения концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, давления или температуры.

Рассмотрим каждый из этих случаев.

Нарушение равновесия вследствие изменения концентрации какого-либо из веществ, участвующих в реакции. Пусть водород, иодоводород и пары иода находятся в равновесии друг с другом при определенных температуре и давлении. Введем в систему дополнительно некоторое количество водорода. Согласно закону действия масс, увеличение концентрации водорода повлечет за собой увеличение скорости прямой реакции — реакции синтеза HI, тогда как скорость обратной реакции не изменится. В прямом направлении реакция будет теперь протекать быстрее, чем в обратном. В результате этого концентрации водорода и паров иода будут уменьшаться, что повлечет за собою замедление прямой реакции, а концентрация HI будет возрастать, что вызовет ускорение обратной реакции. Через некоторое время скорости прямой и обратной реакций вновь сравняются — установится новое равновесие. Но при этом концентрация HI будет теперь выше, чем она была до добавления H_2, а концентрация I_2 — ниже.

Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется смещением или сдвигом равновесия. Если при этом происходит увеличение концентраций веществ, стоящих в правой части уравнения (и, конечно, одновременно уменьшение концентраций веществ, стоящих слева), то говорят, что равновесие смещается вправо, т. е. в направлении течения прямой реакции; при обратном изменении концентраций говорят о смещении равновесия влево — в направлении обратной реакции. В рассмотренном примере равновесие сместилось вправо. При этом то вещество (H_2), увеличение концентрации которого вызвало нарушение равновесия, вступило в реакцию — его концентрация понизилась.

Таким образом, *при увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества; при уменьшении концентрации*

какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

Нарушение равновесия вследствие изменения давления (путем уменьшения или увеличения объема системы). Когда в реакции участвуют газы, равновесие может нарушиться при изменении объема системы.

Рассмотрим влияние давления на реакцию между монооксидом азота и кислородом:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

Пусть смесь газов NO, O_2 и NO_2 находится в химическом равновесии при определенной температуре и давлении. Не изменяя температуры, увеличим давление так, чтобы объем системы уменьшился в 2 раза. В первый момент парциальные давления и концентрации всех газов возрастут вдвое, но при этом изменится соотношение между скоростями прямой и обратной реакций — равновесие нарушится.

В самом деле, до увеличения давления концентрации газов имели равновесные значения $[NO]_{равн}$, $[O_2]_{равн}$ и $[NO_2]_{равн}$, а скорости прямой и обратной реакций были одинаковы и определялись уравнениями:

$$v_1 = k_1[O_2]_{равн}[NO]^2_{равн}; \qquad v_2 = k_2[NO_2]^2_{равн}$$

В первый момент после сжатия концентрации газов увеличатся вдвое по сравнению с их исходными значениями и будут равны соответственно $2[NO]_{равн}$, $2[O_2]_{равн}$ и $2[NO_2]_{равн}$. При этом скорости прямой и обратной реакций будут определяться уравнениями:

$$v_1' = k_1 2[O_2]_{равн}(2[NO]_{равн})^2 = 8k_1[O_2]_{равн}[NO]^2_{равн} = 8v_1$$

$$v_2' = k_2(2[NO_2]_{равн})^2 = 4k_2[NO_2]^2_{равн} = 4v_2$$

Таким образом, в результате увеличения давления скорость прямой реакции возросла в 8 раз, а обратной — только в 4 раза. Равновесие в системе нарушится — прямая реакция будет преобладать над обратной. После того как скорости сравняются, вновь установится равновесие, но количество NO_2 в системе возрастет — равновесие сместится вправо.

Нетрудно видеть, что неодинаковое изменение скоростей прямой и обратной реакций связано с тем, что в левой и в правой частях уравнения рассматриваемой реакции различно число молекул газов: одна молекула кислорода и две молекулы монооксида азота (всего *три* молекулы газов) превращаются в *две* молекулы газа — диоксида азота. Давление газа есть результат ударов его молекул о стенки сосуда; при прочих равных условиях давление газа тем выше, чем больше молекул заключено в данном объеме газа. Поэтому реакция, протекающая с увеличением числа молекул газов, приводит к возрастанию давления, а реакция, протекающая с умень-

шением числа молекул газов, — к его понижению. Помня об этом, вывод о влиянии давления на химическое равновесие можно сформулировать так:

При увеличении давления путем сжатия системы равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газов, т. е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молекул газов, т. е. в сторону увеличения давления.

В том случае, когда реакция протекает без изменения числа молекул газов, равновесие не нарушается при сжатии или при расширении системы. Например, в системе

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

равновесие не нарушается при изменении объема; выход HI не зависит от давления.

Нарушение равновесия вследствие изменения температуры. Равновесие подавляющего большинства химических реакций сдвигается при изменении температуры. Фактором, который определяет направление смещения равновесия, является при этом знак теплового эффекта реакции. Можно показать, что *при повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической, а при понижении — в направлении экзотермической реакции.*

Так, синтез аммиака представляет собой экзотермическую реакцию

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \qquad + 92{,}4 \text{ кДж}$$

Поэтому при повышении температуры равновесие в системе H_2—N_2—NH_3 сдвигается влево — в сторону разложения аммиака, так как этот процесс идет с поглощением теплоты.

Наоборот, синтез оксида азота (II) представляет собой эндотермическую реакцию:

$$N_2 + O_2 = 2NO \qquad - 180{,}5 \text{ кДж}$$

Поэтому при повышении температуры равновесие в системе N_2—O_2—NO сдвигается вправо — в сторону образования NO.

Закономерности, которые проявляются в рассмотренных примерах нарушения химического равновесия, представляют собою частные случаи общего принципа, определяющего влияние различных факторов на равновесные системы. Этот принцип, известный под названием принципа Ле Шателье, в применении к химическим равновесиям можно сформулировать так:

> **Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшится.**

Действительно, при введении в систему одного из веществ, участвующих в реакции, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества. При повышении давления оно смещается так, что давление в системе снижается; при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции — температура в системе падает.

Принцип Ле Шателье распространяется не только на химические, но и на различные физико-химические равновесия. Смещение равновесия при изменении условий таких процессов, как кипение, кристаллизация, растворение, происходит в соответствии с принципом Ле Шателье.

65. Факторы, определяющие направление протекания химических реакций. В предыдущих параграфах мы рассмотрели несколько примеров, показывающих, что при определенных условиях каждая химическая реакция самопроизвольно протекает в определенном направлении. Так, при низких температурах экзотермическая реакция образования парообразной воды

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad + 483{,}6 \text{ кДж}$$

практически нацело протекает в прямом направлении *. Но при высоких температурах эта реакция начинает идти в обратном направлении: водяной пар разлагается на водород и кислород. Во всех случаях в результате реакции может быть достигнуто состояние устойчивого химического равновесия, но само положение равновесия при разных условиях оказывается различным.

Возникает вопрос: в чем причина определенной направленности химических процессов, какие факторы обусловливают то или иное состояние химического равновесия?

Известно, что в механических системах устойчивое равновесие соответствует минимуму потенциальной энергии системы. Так, шарик самопроизвольно скатывается из положения *а* на наклонной поверхности (рис. 69), причем его потенциальная энергия переходит сначала в кинетическую энергию движения шарика как целого, а затем в энергию теплового движения молекул. В положении *б* шарик находится в равновесии.

Естественно предположить, что и химические процессы должны самопроизвольно протекать в направлении уменьшения внутренней энергии системы, т. е. в направлении, отвечающем положительному тепловому эффекту реакции. Действительно, опыт показывает, что при обычных условиях самопроизвольно протекают преимущественно экзотермические реакции.

Однако попытка объяснить направленность химических процессов *только* стремлением к минимуму внутренней энергии приводит

* В отсутствие катализатора скорость этой реакции при обычных условиях крайне мала. Однако при наличии катализатора (например, платинированного асбеста) процесс образования воды протекает с большой скоростью.

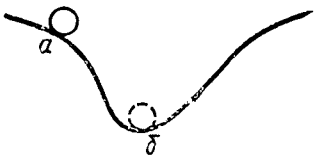


Рис. 69. Шарик самопроизвольно скатывается из положения *а* в положение *б*.

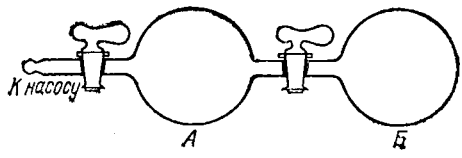


Рис. 70. Сосуд, состоящий из двух частей: в части *А* находится разреженный газ, в части *Б* — вакуум.

к противоречиям с фактами. Так, уже при обычных температурах самопроизвольно протекают эндотермические процессы растворения многих солей и некоторые эндотермические химические реакции. С повышением температуры все большее число реакций начинает самопроизвольно протекать в направлении эндотермического процесса; примерами таких реакций могут служить упомянутое выше разложение воды или протекающий при высоких температурах синтез оксида азота(II):

$$^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows NO \qquad -90{,}4 \text{ кДж}$$

Более того, принцип стремления к минимуму внутренней энергии требует, чтобы все экзотермические реакции доходили до конца, т. е. исключает возможность обратимых реакций; однако такие реакции реально существуют.

Вспомним теперь, что среди механических систем имеются такие, поведение которых тоже нельзя описать только направленностью процессов к достижению минимума потенциальной энергии. Это системы, состоящие из очень большого числа частиц. Например, молекулы, входящие в состав воздуха, распределяются вокруг Земли в виде атмосферы многокилометровой толщины, но не падают на Землю, хотя минимуму потенциальной энергии каждой молекулы соответствует наиболее низкое ее положение.

Из громадного числа частиц состоят и химические системы. Поэтому неудивительно, что и здесь тенденция к достижению минимума внутренней энергии не является единственным фактором, определяющим их поведение.

Для того чтобы составить представление о втором факторе, влияющем на направление реакций, рассмотрим какой-либо самопроизвольно протекающий процесс, не сопровождающийся тепловым эффектом. Примером такого процесса может служить расширение разреженного газа.

Пусть в части *А* сосуда, разделенного на две части (рис. 70), находится разреженный газ. В таком газе среднее расстояние между молекулами велико; при этом условии внутренняя энергия газа не зависит от степени его разрежения. Вторая половина сосуда (*Б*) газа не содержит. Если открыть кран, соединяющий обе части сосуда, то газ самопроизвольно распространится по всему

сосуду. Внутренняя энергия газа при этом не изменится; тем не менее, самопроизвольно произойдет именно процесс расширения газа, а обратный процесс — самопроизвольное сжатие газа — не происходит.

Причины такой направленности процесса можно понять, если сначала рассмотреть систему, содержащую небольшое число молекул. Пусть в сосуде находятся всего две молекулы, которые обозначим 1 и 2. Равномерное распределение газа между обеими частями сосуда, соответствующее определенному *макросостоянию* газа *, может осуществиться двумя *микросостояниями*:

А	*Б*
1	2
2	1

Макросостояние, при котором весь газ сосредоточен в одной из частей сосуда (например, в части *А*), осуществляется единственным микросостоянием:

А	*Б*
1,2	—

Очевидно, что то или иное *макросостояние системы тем более вероятно, чем большим числом микросостояний оно может осуществиться.* В рассматриваемом случае (две молекулы) равномерное распределение газа по сосуду вдвое вероятнее, чем переход всего газа в часть сосуда *А*.

Пусть теперь в сосуде находится четыре молекулы, которые мы вновь пронумеруем. Переходу всего газа в часть сосуда *А* по-прежнему соответствует единственное микросостояние:

А	*Б*
1,2,3,4	—

Между тем, равномерное распределение газа между обеими частями сосуда может теперь осуществляться шестью различными микросостояниями:

А	*Б*	*А*	*Б*	*А*	*Б*
1,2	3,4	1,4	2,3	2,4	1,3
1,3	2,4	2,3	1,4	3,4	1,2

* Макросостояние — состояние вещества, характеризующееся определенными значениями его *макроскопических свойств* (температура, давление, объем и т. д.); микросостояние — состояние вещества, характеризующееся определенным состоянием *каждой частицы* (молекулы, атомы). Одно и то же макросостояние соответствует большому числу различных микросостояний.

Теперь, следовательно, вероятность равномерного распределения молекул газа по всему объему сосуда оказывается заметно более высокой, чем вероятность их перехода в одну из его частей. Естественно, что равномерное распределение газа будет наблюдаться гораздо чаще, чем полное его сосредоточение в части сосуда.

Если в сосуде находится шесть молекул, то переходу их в одну из частей сосуда (т. е. самопроизвольному сжатию газа до половины занимаемого им первоначального объема), как и раньше, соответствует только одно микросостояние. Но равномерному распределению газа между обеими частями сосуда отвечает уже 20 возможных комбинаций молекул, т. е. 20 различных микросостояний:

А	*Б*	*А*	*Б*	*А*	*Б*	*А*	*Б*
1,2,3	4,5,6	1,3,5	2,4,6	2,3,4	1,5,6	2,5,6	1,3,4
1,2,4	3,5,6	1,3,6	2,4,5	2,3,5	1,4,6	3,4,5	1,2,6
1,2,5	3,4,6	1,4,5	2,3,6	2,3,6	1,4,5	3,4,6	1,2,5
1,2,6	3,4,5	1,4,6	2,3,5	2,4,5	1,3,6	3,5,6	1,2,4
1,3,4	2,5,6	1,5,6	2,3,4	2,4,6	1,3,5	4,5,6	1,2,3

Теперь явление самопроизвольного сжатия газа, т е. сосредоточения всех его молекул в одной из частей сосуда, будет наблюдаться еще реже; равномерное же распределение газа по всему сосуду становится еще более вероятным.

Таким образом, с ростом числа молекул вероятность беспорядочного, равномерного распределения газа в сосуде очень быстро возрастает, а самопроизвольное сжатие газа становится все менее вероятным процессом. Если мы вспомним теперь, что макроскопические количества газа содержат огромное число молекул, то станет ясно, что в реальном опыте самопроизвольное сжатие газа представляет собой процесс практически невозможный, и что самопроизвольно будет протекать обратный процесс расширения газа, приводящий к равномерному, беспорядочному распределению его молекул по всему объему сосуда.

Рассмотренное нами явление расширения газа представляет собой пример проявления *принципа направленности процессов к наиболее вероятному состоянию*, т. е. к состоянию, которому соответствует максимальная беспорядочность распределения частиц. *Направление самопроизвольного протекания химических реакций и определяется совокупным действием двух факторов: тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией и тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния.*

Так, в приведенном примере с воздухом тенденция к минимуму потенциальной энергии заставляет молекулы, входящие в состав воздуха, падать на Землю, а тенденция к максимальной вероятности заставляет их беспорядочно распределяться в пространстве. В результате создается некоторое равновесное распределение

молекул, характеризующееся более высокой их концентрацией у поверхности Земли и все бóльшим разрежением по мере удаления от Земли.

В системах соль — вода минимум внутренней энергии в большинстве случаев соответствует кристаллическому состоянию соли. Однако наиболее вероятное состояние системы достигается при беспорядочном распределении соли в жидкой воде. В результате совместного действия этих двух факторов устанавливается равновесие, соответствующее определенной концентрации насыщенного раствора соли.

При химических реакциях в силу принципа направленности процессов к минимуму внутренней энергии атомы соединяются в такие молекулы, при образовании которых выделяется наибольшее количество энергии. В силу же принципа направленности процессов к наиболее вероятному состоянию протекают такие реакции, в ходе которых возрастает число частиц (например, реакции разложения молекул на атомы) или число возможных состояний атомов.

Так, в случае реакции

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad + 92{,}4 \text{ кДж}$$

минимальной внутренней энергии системы соответствует аммиак, образующийся при протекании реакции до конца вправо. Однако наиболее вероятному состоянию системы отвечает азото-водородная смесь, образующаяся при полном разложении аммиака, ибо при этом в 2 раза возрастает число молекул газов. Вследствие действия обоих фактором в системе устанавливается равновесие, отвечающее определенному при данной температуре соотношению концентраций всех веществ.

В случае реакции

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO \qquad - 180{,}8 \text{ кДж}$$

минимальной внутренней энергии отвечает азото-кислородная смесь, образующаяся при полном разложении оксида азота. Поскольку в ходе этой реакции число частиц не изменяется, то протекание реакции до конца как в прямом, так и в обратном направлении не увеличивает вероятности состояния системы. Не изменяется при этом и число возможных состояний атомов: в исходных веществах каждый атом и азота, и кислорода связан с атомом того же элемента (молекулы N_2 и O_2), а в продукте реакции каждый атом связан с атомом другого элемента (молекула NO). Иначе обстоит дело при частичном протекании процесса в прямом или в обратном направлении. В результате частичного прохождения реакции, т. е. при сосуществовании исходных веществ и продуктов реакции, атомы азота и кислорода находятся в двух состояниях: часть их связана в молекулы N_2 и O_2, а часть — в молекулы NO. Таким образом, число возможных микросостояний

рассматриваемой системы, а следовательно, и вероятность соответствующего ее макросостояния возрастают при частичном протекании реакции. Итак, тенденция к уменьшению внутренней энергии способствует протеканию данной реакции до конца в обратном направлении, а тенденция к увеличению вероятности состояния вызывает ее частичное протекание в прямом направлении. Вследствие одновременного действия обоих факторов часть азотокислородной смеси при нагревании превращается в NO и устанавливается равновесие между исходными веществами и продуктом реакции.

Тенденция к переходу в состояние с наименьшей внутренней энергией проявляется при всех температурах в одинаковой степени. Тенденция же к достижению наиболее вероятного состояния проявляется тем сильнее, чем выше температура. Поэтому при низких температурах в большинстве случаев практически сказывается только влияние первой из этих тенденций, в результате чего самопроизвольно протекают экзотермические процессы. По мере возрастания температуры равновесие в химических системах все больше и больше сдвигается в сторону реакций разложения или увеличения числа состояний атомов. При этом каждой температуре отвечает состояние равновесия, характеризующееся определенным соотношением концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции.

Оба рассмотренных фактора, а также результат их совместного действия можно выразить количественно. Величины, с помощью которых это делается, изучаются в разделе физики — термодинамике и называются термодинамическими величинами. К ним относятся, в частности, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса.

66. Термодинамические величины. Внутренняя энергия и энтальпия. Внутренняя энергия U вещества (или системы) — это полная энергия частиц, составляющих данное вещество (см. также § 54). Она слагается из кинетической и потенциальной энергий частиц. Кинетическая энергия — это энергия поступательного, колебательного и вращательного движения частиц; потенциальная энергия обусловлена силами притяжения и отталкивания, действующими между частицами.

Внутренняя энергия зависит от состояния вещества. Изменение внутренней энергии системы ΔU при том или ином процессе можно определять. Пусть в результате какого-нибудь процесса система переходит из начального состояния 1 в конечное состояние 2, совершая при этом работу A и поглощая из внешней среды теплоту Q*. Ясно, что внутренняя энергия системы уменьшится на

* В термохимических уравнениях (см. § 55) положительной принято считать теплоту, выделенную системой. В уравнениях термодинамики принято обратное условие: положительной считается теплота, поглощенная системой.

величину A, возрастет на величину Q и в конечном состоянии будет равна

$$U_2 = U_1 + Q - A$$

где U_1 и U_2 — внутренняя энергия системы в начальном (1) и в конечном (2) состояниях. Если обозначить разность $U_2 - U_1$ через ΔU, то уравнение можно представить в виде:

$$\Delta U = Q - A$$

Это уравнение выражает закон сохранения энергии, согласно которому изменение внутренней энергии не зависит от способа проведения процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Однако какая часть энергии пойдет на совершение работы, а какая превратится в теплоту — зависит от способа проведения процесса: соотношение между работой и теплотой может быть различным. В частности, если в ходе процесса не производится никакой работы, в том числе работы расширения против внешнего давления, т. е., если объем системы не изменяется, то

$$\Delta U = Q_v$$

где Q_v — теплота, поглощенная системой в условиях постоянного объема.

Последнее уравнение дает возможность определять изменение внутренней энергии при различных процессах. Например, в случае нагревания вещества при постоянном объеме изменение внутренней энергии определяется по теплоемкости этого вещества:

$$\Delta U = Q_v = nC_v \Delta T$$

Здесь C_v — молярная теплоемкость вещества при постоянном объеме; n — количество вещества; ΔT — разность между конечной и начальной температурами.

В случае химической реакции, протекающей без изменения объема системы, изменение внутренней энергии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту этой реакции.

Энтальпия. Однако чаще в химии приходится иметь дело с процессами, протекающими при постоянном давлении. При этом удобно пользоваться величиной энтальпии H, определяемой соотношением:

$$H = U + PV$$

При постоянном давлении и при условии, что в ходе процесса совершается только работа расширения ($A = P\Delta V$) *

$$\Delta H = \Delta U + P\,\Delta V$$

или

$$\Delta U = \Delta H - P\,\Delta V$$

* Работа (A) против силы внешнего давления равна величине этой силы (F), умноженной на путь (Δl), т. е. $A = F\Delta l$. Но сила равна давлению (P), умноженному на ту площадь (S), на которую оно действует: $F = PS$, откуда $A = PS\Delta l$ или $A = P\Delta V$.

Сравнивая последнее уравнение с уравнением внутренней энергии

$$\Delta U = Q - A$$

видим, что при указанных условиях

$$\Delta H = Q_p$$

где Q_p — теплота, поглощенная системой при постоянном давлении.

Последнее уравнение дает возможность определять изменение энтальпии при различных процессах. Такие определения аналогичны определениям внутренней энергии, с той разницей, что все измерения должны проводиться в условиях постоянного давления. Так, при нагревании вещества изменение его энтальпии определяется по теплоемкости этого вещества при постоянном давлении

$$\Delta H = Q_p = nC_p \Delta T$$

где n — количество вещества; C_p — молярная теплоемкость вещества при постоянном давлении.

При изменениях агрегатного состояния вещества и при аллотропных переходах изменение энтальпии равно по величине, но обратно по знаку теплоте соответствующего превращения (плавление, кипение, превращение из одной модификации в другую). Наконец, в случае химической реакции *изменение энтальпии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту реакции, проведенной при постоянной температуре и постоянном давлении.*

Энтальпия, как и внутренняя энергия, характеризует энергетическое состояние вещества, но включает энергию, затрачиваемую на преодоление внешнего давления, т. е. на работу расширения. Подобно внутренней энергии, энтальпия определяется состоянием системы и не зависит от того, каким путем это состояние достигнуто. В случае газов различие между ΔU и ΔH в ходе того или иного процесса может быть значительным. В случае систем, не содержащих газов, изменения внутренней энергии и энтальпии, сопровождающие процесс, близки друг к другу. Это объясняется тем, что изменения объема (ΔV) при процессах, претерпеваемых веществами в конденсированных (т. е. в твердом или в жидком) состояниях, обычно очень невелики, и величина $P\Delta V$ мала в сравнении с ΔH.

67. Термодинамические величины. Энтропия и энергия Гиббса. Как уже говорилось в § 65, макросостояние системы тем более вероятно, чем бóльшим числом микросостояний оно может осуществиться. Обычно число микросостояний, отвечающих тому или иному макросостоянию системы, очень велико. Это связано с тем, что в макроскопических количествах вещества число частиц колоссально велико, а их положения и скорости при обычных температурах чрезвычайно разнообразны.

Характеризовать в этом смысле состояние системы оказалось удобнее не самой вероятностью осуществления данного макросостояния, а величиной, пропорциональной ее логарифму. Эта величина называется энтропией. Энтропия (S) связана с числом

(W) равновероятных микроскопических состояний, которыми можно реализовать данное макроскопическое состояние системы, уравнением

$$S = k \lg W$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Наименьшую энтропию имеют идеально правильно построенные кристаллы при абсолютном нуле. Энтропия кристалла, в структуре которого имеются какие-либо неправильности, уже при абсолютном нуле несколько больше, так как нарушения идеальности могут реализоваться не единственным способом. С повышением температуры энтропия всегда возрастает, так как возрастает интенсивность движения частиц, а следовательно, растет число способов их расположения. Возрастает она также при превращении вещества из кристаллического состояния в жидкое и, в особенности, при переходе из жидкого состояния в газообразное. Изменяется энтропия и при протекании химических процессов. Эти изменения обычно особенно велики в случае реакций, приводящих к изменению числа молекул газов: увеличение числа газовых молекул приводит к возрастанию энтропии, уменьшение — к ее понижению.

Подобно внутренней энергии и энтальпии, энтропия зависит только от состояния системы. Но, в отличие от этих двух функций, связь изменения энтропии с теплотой зависит от способа проведения процесса — от его скорости.

Как уже говорилось, в ходе того или иного процесса соотношение между теплотой и производимой работой может быть различным. Только разность этих величин, равная изменению внутренней энергии системы, не зависит от способа осуществления процесса. При быстром его проведении работа бывает малой, а при медленном она возрастает. При бесконечно медленном осуществлении процесса — при проведении его бесконечно малыми шагами от одного состояния равновесия к следующему, бесконечно близкому к предыдущему, — работа принимает максимально возможное значение. Такое проведение процесса называется термодинамически обратимым, или просто обратимым *.

В ряде случаев к обратимому проведению процесса можно приблизиться в экспериментальных условиях с высокой точностью. В лаборатории можно практически обратимо проводить окислительно-восстановительные реакции в гальванических элементах (см. § 98), плавление твердого тела, испарение жидкости.

Если процесс проводится обратимо и при постоянной температуре (изотермически), то изменение энтропии связано с погло-

* Термодинамическую обратимость как способ проведения процесса не следует путать с химической обратимостью — способностью реакции протекать и в прямом, и в обратном направлении.

щаемой теплотой уравнением

$$\Delta S = Q_{\text{обр}}/T$$

где $Q_{\text{обр}}$ — количество теплоты, поглощенной системой в изотермическом обратимом процессе; T — абсолютная температура.

С помощью этого уравнения можно определить, например, изменение энтропии при плавлении и кипении веществ.

Последнее уравнение показывает, что при поглощении некоторого количества теплоты энтропия системы возрастает тем сильнее, чем ниже температура, при которой поглощается теплота. Это можно пояснить следующим образом. Подведем одно и то же количество теплоты к двум одинаковым порциям данного вещества. При этом пусть одна из порций находится при низкой температуре, например 1 К, а другая — при высокой температуре, например 1000 К. Ясно, что относительное возрастание скорости движения частиц и увеличение степени их неупорядоченности, а следовательно, и возрастание энтропии в первом случае будет больше, чем во втором.

Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру; выражают ее обычно в Дж/К.

Как показывается в термодинамике, можно ввести такие функции, которые отражают влияние на направление протекания процесса как тенденции к уменьшению внутренней энергии, так и тенденции к достижению наиболее вероятного состояния системы. Знак изменения подобной функции при той или иной реакции может служить критерием возможности самопроизвольного протекания реакции. Для изотермических реакций, протекающих при постоянном давлении, такой функцией является энергия Гиббса* G, называемая также изобарно-изотермическим потенциалом, изобарным потенциалом или свободной энергией при постоянном давлении.

Энергия Гиббса связана с энтальпией, энтропией и температурой соотношением:

$$G = H - TS$$

Если реакция осуществляется при постоянных давлении и температуре (такой процесс называется изобарно-изотермическим), то изменение энергии Гиббса при реакции будет равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

При обратимом и изотермическом проведении процесса ΔG равно по абсолютной величине, но обратно по знаку максимальной полезной работе, которую система производит в данном процессе:

$$\Delta G = -A_{\text{макс}}$$

Полезной работой называется вся производимая в ходе процесса работа за вычетом работы расширения $P\Delta V$.

* Джозайя Уиллард Гиббс (1839—1903) — выдающийся американский физик, один из основателей химической термодинамики и статистической физики.

Можно показать, что в *условиях постоянства температуры и давления реакции протекают самопроизвольно в сторону уменьшения энергии Гиббса.* Поскольку ΔG равно по величине, но обратно по знаку максимальной полезной работе процесса, то сказанное можно сформулировать иначе: *самопроизвольно могут протекать только те реакции, за счет энергии которых можно совершать полезную работу.*

Для грубой оценки того, в каком направлении может протекать та или иная реакция при низких и при высоких температурах, можно воспользоваться приближенными уравнениями для изменения энергии Гиббса. При низких температурах множитель T мал и абсолютное значение произведения $T\Delta S$ тоже мало. В этом случае для реакций, имеющих значительный тепловой эффект, $|\Delta H| \gg \gg |T\Delta S|$. Тогда в выражении

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

вторым членом можно пренебречь. При этом получим

$$\Delta G \approx \Delta H$$

При достаточно высоких температурах (множитель T велик) имеем обратное соотношение:

$$|\Delta H| \ll |T\Delta S|$$

Пренебрегая теперь первым членом в выражении энергии Гиббса, получим

$$\Delta G \approx -T\Delta S$$

Эти приближенные равенства показывают, что при низких температурах критерием направления самопроизвольного протекания реакции в первом приближении может служить знак теплового эффекта реакции, а при высоких — знак изменения энтропии. Это означает, что при низких температурах самопроизвольно протекать могут экзотермические реакции, а при высоких — реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии.

К сказанному необходимо добавить, что отрицательное значение ΔG той или иной реакции указывает именно только на *возможность* ее протекания. В действительности реакция может при этом и не наблюдаться. Дело в том, что скорость ее может быть малой; тогда, несмотря на соблюдение условия $\Delta G < 0$, реакция практически не будет протекать. В этих случаях для увеличения скорости реакции необходимо подобрать катализатор. Такое положение особенно часто наблюдается при низких температурах.

68. Стандартные термодинамические величины. Химико-термодинамические расчеты. Величина изменения энергии Гиббса при реакции зависит от температуры, а также от природы и концентрации взятых и получающихся веществ. Для удобства сопоставления различных реакций принято сравнивать значения ΔG при стандартных условиях, т. е. при одинаковых концентрациях веществ (чистое состояние для индивидуальных веществ;

концентрация, равная 1 моль в 1000 г растворителя, для растворов; парциальное давление, равное нормальному атмосферному давлению, для газов). Состояние вещества, находящегося в стандартных условиях, называется стандартным состоянием.

Термодинамические величины, характеризующие вещество в его стандартном состоянии, называются стандартными величинами. Изменения термодинамических величин при реакции, в ходе которой исходные вещества в стандартном состоянии превращаются в продукты реакции, также находящиеся в стандартном состоянии, называются стандартными изменениями соответствующих величин. Стандартные величины и их изменения принято обозначать с помощью знака «°». Например, стандартная энтропия обозначается символом S°, стандартное изменение энтальпии — ΔH°, стандартное изменение энергии Гиббса — ΔG°.

Стандартное изменение энергии Гиббса реакции связано с константой равновесия реакции уравнением:

$$\Delta G^\circ = -2{,}3RT \lg K$$

При подстановке значения $R = 8{,}314$ Дж/(моль·К) величина ΔG° выразится формулой

$$\Delta G^\circ = -2{,}3 \cdot 8{,}314T \lg K = -19{,}15T \lg K \text{ Дж/моль}$$

или

$$\Delta G^\circ = -0{,}01915T \lg K \text{ кДж/моль}$$

Это уравнение дает возможность, зная ΔG°, вычислять константу равновесия и, наоборот, по экспериментально найденному значению константы равновесия определять ΔG° реакции. Оно справедливо для любой температуры, но чаще применяется для 25 °С (298 К); эта температура принимается в качестве стандартной. Температура указывается при этом нижним индексом

$$\Delta G^\circ_{298} = -0{,}01915 \cdot 298 \lg K_{298} \text{ кДж/моль}$$

или

$$\Delta G^\circ_{298} = -5{,}71 \lg K_{298} \text{ кДж/моль}$$

При вычислении стандартных изменений энтальпии и энергии Гиббса реакций обычно используют стандартные энтальпии и энергии Гиббса образования веществ. Эти величины представляют собой ΔH° и ΔG° реакций образования данного вещества из простых при стандартных условиях. При этом, если элемент образует несколько простых веществ, то берется наиболее устойчивое из них (при данных условиях). Энтальпия образования и энергия Гиббса образования наиболее устойчивых простых веществ принимаются равными нулю.

Согласно закону Гесса, *стандартное изменение энтальпии реакции* (сокращенно: стандартная энтальпия реакции) *равно сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом*

суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ. Аналогично *стандартное изменение энергии Гиббса реакции* (сокращенно: стандартная энергия Гиббса реакции) *равно сумме стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ.* При этом все суммирования производятся с учетом числа молей участвующих в реакции веществ в соответствии с ее уравнением.

Таблица 7. **Стандартная энтальпия образования и стандартная энергия Гиббса образования некоторых веществ при 298 К (25 °С)**

Сокращенные обозначения агрегатного состояния веществ: г — газообразное, ж — жидкое, к — кристаллическое.

Вещество	$\Delta H°_{обр}$, кДж/моль	$\Delta G°_{обр}$, кДж/моль	Вещество	$\Delta H°_{обр}$, кДж/моль	$\Delta G°_{обр}$, кДж/моль
Al_2O_3 (корунд)	−1676	−1582	HBr (г)	−34,1	−51,2
CH_4 (г)	−74,9	−50,8	HI (г)	+26,6	+1,8
C_2H_2 (г)	+226,8	+208,4	H_2O (г)	−241,8	−228,6
C_2H_4 (г)	+52,3	+68,2	H_2O (ж)	−285,8	−237,2
CO (г)	−110,5	−137,1	H_2S (г)	−20,9	−33,6
CO_2 (г)	−393,5	−394,4	MgO (к)	−601,8	−569,6
CaO (к)	−635,5	−604,2	NH_3 (г)	−46,2	−16,7
ClO_2 (г)	+105	+122,3	NH_4Cl (к)	−314,2	−203,2
Cl_2O (г)	+75,7	+93,4	NO (г)	+90,2	+86,6
Cl_2O_7 (ж)	+251	...	NO_2 (г)	+33	+51,5
Cr_2O_3 (к)	−1141	−1059	N_2O (г)	+82,0	+104,1
CuO (к)	−162,0	−129,4	OF_2 (г)	+25,1	+42,5
FeO (к)	−264,8	−244,3	SO_2 (г)	−296,9	−300,2
Fe_2O_3 (к)	−822,2	−740,3	SO_3 (г)	−395,8	−371,2
HF (г)	−270,7	−272,8	SiO_2 (α-кварц)	−910,9	−856,7
HCl (г)	−91,8	−94,8			

В табл. 7 приведены значения стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования некоторых веществ при 25 °С (298 К). Более полные данные этого рода можно найти в справочниках, например, в «Кратком справочнике физико-химических величин» под редакцией А. А. Равделя и А. М. Пономаревой (издание восьмое, 1983 г.) *.

* В этом и в некоторых других справочниках приводятся значения стандартной энтальпии образования $(\Delta H°_{обр})$ и стандартной энтропии $(S°)$ веществ. Для вычисления стандартной энергии Гиббса образования $(\Delta G°_{обр})$ вещества следует предварительно вычислить стандартную энтропию образования $(\Delta S°_{обр})$ вещества, а затем воспользоваться формулой

$$\Delta G°_{обр} = \Delta H°_{обр} - T\,\Delta S°_{обр}$$

Пример 1. Вычислить ΔH°_{298}, тепловой эффект при 298 К и постоянном давлении и ΔG°_{298} реакции:

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$$

Вычисление ΔH°_{298} и теплового эффекта реакции. Находим в табл. 7 $\Delta H^\circ_{обр} Fe_2O_3$ (—822,2 кДж/моль) и Al_2O_3 (—1676 кДж/моль) при 298 К и производим алгебраическое суммирование:

$$\Delta H^\circ_{298} = -1676 - (-822{,}2) = -853{,}8 \text{ кДж}$$

Поскольку изменение энтальпии реакции равно по величине, но обратно по знаку ее тепловому эффекту при постоянных температуре и давлении (см. стр. 189), то термохимическое уравнение ракции запишется следующим образом:

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe \qquad +853{,}8 \text{ кДж}$$

При низких температурах знак изменения энтальпии реакции может служить для ориентировочного определения возможного направления реакции. Полученное для рассматриваемой реакции отрицательное значение ΔH° указывает на возможность ее самопроизвольного протекания при достаточно низких температурах; при этом большое абсолютное значение ΔH° позволяет с достаточной вероятностью предполагать, что в условиях, не очень сильно отличающихся от стандартных, эта реакция тоже может протекать в прямом направлении.

Вычисление ΔG°_{298} реакции. Находим в табл. 7 $\Delta G^\circ_{обр} Fe_2O_3$ (—740,3 кДж/моль) и Al_2O_3 (—1582 кДж/моль) при 298 К и производим суммирование:

$$\Delta G^\circ_{298} = -1582 - (-740{,}3) = -831{,}7 \text{ кДж}$$

Полученное отрицательное значение ΔG°_{298} подтверждает вывод, сделанный на основе оценки ΔH°_{298} реакции. Близость найденных значений ΔH°_{298} и ΔG°_{298} связана, в частности, с тем, что при протекании рассматриваемой реакции не меняется число молекул газов (в нашем примере ни исходные вещества, ни продукты реакции не являются газами). При изменении же числа молекул газов может существенно изменяться энтропия системы (переход в газообразное состояние сопровождается сильным возрастанием молекулярного беспорядка!), вследствие чего значения ΔH° и ΔG° могут не только заметно различаться по величине, но даже иметь разные знаки (см. пример 2). Поэтому в подобных случаях знак ΔH°_{298} не может служить определенным критерием направления самопроизвольного протекания реакции.

Большое абсолютное значение ΔG°_{298}, найденное для рассматриваемой реакции, позволяет с достаточной вероятностью говорить о возможности протекания этой реакции в прямом направлении не только при стандартной температуре (25 °С), но и при других температурах. В случае малых абсолютных значений ΔG°_{298}, а также для реакций, протекающих с изменением числа молекул газов, такого заключения делать нельзя; в подобных случаях нужно знать зависимость ΔG° от температуры.

Пример 2. Вычислить ΔH°_{298}, тепловой эффект при 298 К и постоянном давлении и ΔG°_{298} реакции:

$$CuO + C = Cu + CO$$

Вычисление ΔH°_{298} *реакции.* Находим в табл. 7 $\Delta H^\circ_{обр}$CuO (—162,0 кДж/моль) и CO (—110,5 кДж/моль) при 298 К и производим суммирование:

$$\Delta H^\circ_{298} = -110{,}5 - (-162{,}0) = 51{,}5 \text{ кДж}$$

Таким образом

$$CuO + C = Cu + CO \qquad -51{,}5 \text{ кДж}$$

Полученное значение ΔH°_{298} положительно, но мало по абсолютной величине. Поэтому оно не может служить критерием направления протекания реакции даже при невысоких температурах, тем более, что в рассматриваемом случае в результате реакции изменяется число молекул газов.

Вычисление ΔG°_{298} *реакции.* Находим в табл. 7 $\Delta G^\circ_{обр}$ CuO (—129,4 кДж/моль) и CO (—137,1 кДж/моль) при 298 К и производим суммирование:

$$\Delta G^\circ_{298} = -137{,}1 - (-129{,}4) = -7{,}7 \text{ кДж}$$

Полученное значение ΔG°_{298} тоже мало по абсолютной величине, но отрицательно. Оно указывает на возможность протекания реакции в прямом направлении при стандартных условиях, но не дает оснований для выводов о ее направлении при условиях, отличающихся от стандартных.

В данном примере разные знаки ΔH°_{298} и ΔG°_{298} объясняются возрастанием в ходе реакции числа молекул газов и связанным с этим увеличением энтропии. Именно поэтому оказывается возможным самопроизвольное протекание эндотермической реакции восстановления меди.

Пример 3. Вычислить константу равновесия реакции:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Прежде всего определим ΔG°_{298} реакции. Для этого находим в табл. 7 ΔG°_{298} NH_3 (—16,7 кДж/моль), HCl (—94,8 кДж/моль) и NH_4Cl (—203,2 кДж/моль) при 298 К и производим суммирование:

$$\Delta G^\circ_{298} = -203{,}2 - (-16{,}7 - 94{,}8) = -91{,}7 \text{ кДж}$$

Теперь найденное значение ΔG°_{298} подставляем в уравнение (см. стр. 193)

$$\Delta G^\circ_{298} = -5{,}71 \lg K_{298}$$

Получаем:

$$-91{,}7 = -5{,}71 \lg K_{293}$$

Отсюда

$$\lg K_{298} \approx 16$$

т. е.

$$K_{298} = \frac{1}{[NH_3][HCl]} \approx 10^{16}$$

Большое значение найденной нами константы показывает, что при стандартной температуре равновесие

$$NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl$$

сильно смещено вправо; иначе говоря, при 25 °С хлорид аммония — устойчивое соединение.

Глава VII ВОДА. РАСТВОРЫ

ВОДА

69. Вода в природе. Вода — весьма распространенное на Земле вещество. Почти $^3/_4$ поверхности земного шара покрыты водой, образующей океаны, моря, реки и озера. Много воды находится в газообразном состоянии в виде паров в атмосфере; в виде огромных масс снега и льда лежит она круглый год на вершинах высоких гор и в полярных странах. В недрах земли также находится вода, пропитывающая почву и горные породы.

Природная вода не бывает совершенно чистой. Наиболее чистой является дождевая вода, но и она содержит незначительные количества различных примесей, которые захватывает из воздуха.

Количество примесей в пресных водах обычно лежит в пределах от 0,01 до 0,1 % (масс.). Морская вода содержит 3,5 % (масс.) растворенных веществ, главную массу которых составляет хлорид натрия (поваренная соль).

Вода, содержащая значительное количество солей кальция и магния, называется *жесткой* в отличие от *мягкой* воды, например дождевой. Жесткая вода дает мало пены с мылом, а на стенках котлов образует накипь. Подробнее о жесткости воды см. § 212.

Чтобы освободить природную воду от взвешенных в ней частиц, ее фильтруют сквозь слой пористого вещества, например, угля, обожженной глины и т. п. При фильтровании больших количеств воды пользуются фильтрами из песка и гравия. Фильтры задерживают также бóльшую часть бактерий. Кроме того, для обеззараживания питьевой воды ее хлорируют; для полной стерилизации воды требуется не более 0,7 г хлора на 1 т воды.

Фильтрованием можно удалить из воды только нерастворимые примеси. Растворенные вещества удаляют из нее путем перегонки (дистилляции) или ионного обмена (см. § 212).

Вода имеет очень большое значение в жизни растений, животных и человека. Согласно современным представлениям, само происхождение жизни связывается с морем. Во всяком организме вода представляет собой среду, в которой протекают химические процессы, обеспечивающие жизнедеятельность организма; кроме того, она сама принимает участие в целом ряде биохимических реакций.

70. Физические свойства воды. Чистая вода представляет собой бесцветную прозрачную жидкость. Плотность воды при переходе ее из твердого состояния в жидкое не уменьшается, как почти у всех других веществ, а возрастает. При нагревании воды от 0 до 4 °С плотность ее также увеличивается. При 4 °С вода имеет

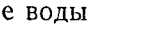
максимальную плотность, и лишь при дальнейшем нагревании ее плотность уменьшается.

Если бы при понижении температуры и при переходе из жидкого состояния в твердое плотность воды изменялась так же, как это происходит у подавляющего большинства веществ, то при приближении зимы поверхностные слои природных вод охлаждались бы до 0 °С и опускались на дно, освобождая место более теплым слоям, и так продолжалось бы до тех пор, пока вся масса водоема не приобрела бы температуру 0 °С. Далее вода начинала бы замерзать, образующиеся льдины погружались бы на дно и водоем промерзал бы на всю его глубину. При этом многие формы жизни в воде были бы невозможны. Но так как наибольшей плотности вода достигает при 4 °С, то перемещение ее слоев, вызываемое охлаждением, заканчивается при достижении этой температуры. При дальнейшем понижении температуры охлажденный слой, обладающий меньшей плотностью, остается на поверхности, замерзает и тем самым защищает лежащие ниже слои от дальнейшего охлаждения и замерзания.

Большое значение в жизни природы имеет и тот факт, что вода обладает аномально высокой теплоемкостью [4,18 Дж/(г·К)]*. Поэтому в ночное время, а также при переходе от лета к зиме вода остывает медленно, а днем или при переходе от зимы к лету так же медленно нагревается, являясь таким образом, регулятором температуры на земном шаре.

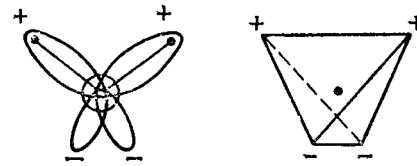
В связи с тем, что при плавлении льда объем, занимаемый водой, уменьшается, давление понижает температуру плавления льда. Это вытекает из принципа Ле Шателье. Действительно, пусть лед и жидкая вода находятся в равновесии при 0 °С. При увеличении давления равновесие, согласно принципу Ле Шателье, сместится в сторону образования той фазы, которая при той же температуре занимает меньший объем. Этой фазой является в данном случае жидкость. Таким образом, возрастание давления при 0 °С вызывает превращение льда в жидкость, а это и означает, что температура плавления льда снижается.

Молекула воды имеет угловое строение; входящие в ее состав ядра образуют равнобедренный треугольник, в основании которого находятся два протона, а в вершине — ядро атома кислорода. Межъядерные расстояния О—Н близки к 0,1 нм, расстояние между ядрами атомов водорода равно примерно 0,15 нм. Из восьми электронов, составляющих внешний электронный слой атома кислорода в молекуле воды



* Укажем для сравнения значения удельной теплоемкости некоторых веществ [Дж/(г·К)]: песок 0,79, известняк 0,88, хлорид натрия 0,88, глицерин 2,43, этиловый спирт 2,85.

Рис. 71. Схема строения молекулы воды.

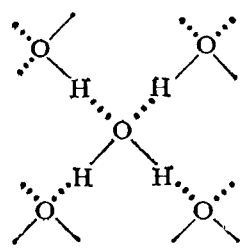


две электронные пары образуют ковалентные связи О—Н, а остальные четыре электрона представляют собой две неподеленных электронных пары.

Как уже указывалось на стр. 132, атом кислорода в молекуле воды находится в состоянии sp^3-гибридизации. Поэтому валентный угол НОН (104,3°) близок к тетраэдрическому (109,5°). Электроны, образующие связи О—Н, смещены к более электроотрицательному атому кислорода. В результате атомы водорода приобретают эффективные положительные заряды, так что на этих атомах создаются два положительных полюса. Центры отрицательных зарядов неподеленных электронных пар атома кислорода, находящиеся на гибридных sp^3-орбиталях, смещены относительно ядра атома и создают два отрицательных полюса (рис. 71).

Молекулярная масса парообразной воды равна 18 и отвечает ее простейшей формуле. Однако молекулярная масса жидкой воды, определяемая путем изучения ее растворов в других растворителях (см. § 80), оказывается более высокой. Это свидетельствует о том, что в жидкой воде происходит ассоциация молекул, т. е. соединение их в более сложные агрегаты. Такой вывод подтверждается и аномально высокими значениями температур плавления и кипения воды (см. рис. 57 на стр. 148). Как уже говорилось в § 47, ассоциация молекул воды вызвана образованием между ними водородных связей.

В твердой воде (лед) атом кислорода каждой молекулы участвует в образовании двух водородных связей с соседними молекулами воды согласно схеме



в которой водородные связи показаны пунктиром. Схема объемной структуры льда изображена на рис. 72. Образование водородных связей приводит к такому расположению молекул воды, при котором они соприкасаются друг с другом своими разноименными полюсами. Молекулы образуют слои, причем каждая из них связана с тремя молекулами, принадлежащими к тому же слою, и с одной — из соседнего слоя. Структура льда принадлежит к

наименее плотным структурам, в ней существуют пустоты, размеры которых несколько превышают размеры молекулы H_2O.

При плавлении льда его структура разрушается. Но и в жидкой воде сохраняются водородные связи между молекулами: образуются ассоциаты — как бы обломки структуры льда, — состоящие из большего или меньшего числа молекул воды. Однако в отличие от льда каждый ассоциат существует очень короткое время: постоянно происходит разрушение одних и образование других агрегатов. В пустотах таких «ледяных» агрегатов могут размещаться одиночные молекулы воды; при этом упаковка молекул воды становится более плотной. Именно поэтому при плавлении льда объем, занимаемый водой, уменьшается, а ее плотность возрастает.

По мере нагревания воды обломков структуры льда в ней становится все меньше, что приводит к дальнейшему повышению плотности воды. В интервале температур от 0 до 4 °С этот эффект преобладает над тепловым расширением, так что плотность воды продолжает возрастать. Однако при нагревании выше 4 °С преобладает влияние усиления теплового движения молекул и плотность воды уменьшается. Поэтому при 4 °С вода обладает максимальной плотностью.

При нагревании воды часть теплоты затрачивается на разрыв водородных связей (энергия разрыва водородной связи в воде составляет примерно 25 кДж/моль). Этим объясняется высокая теплоемкость воды.

Водородные связи между молекулами воды полностью разрываются только при переходе воды в пар.

71. Диаграмма состояния воды. Диаграмма состояния (или фазовая диаграмма) представляет собой графическое изображение зависимости между величинами, характеризующими состояние системы, и фазовыми превращениями в системе (переход из твердого состояния в жидкое, из жидкого в газообразное

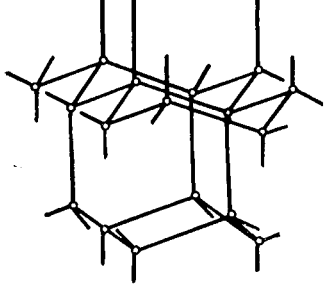


Рис. 72. Схема структуры льда.

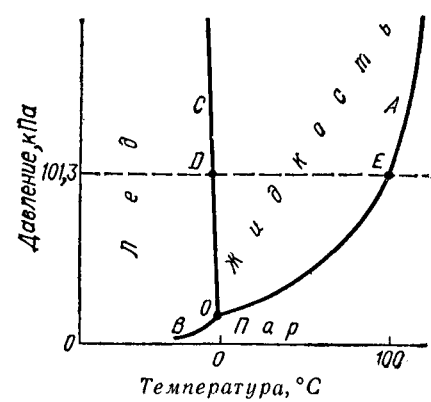


Рис. 73. Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений.

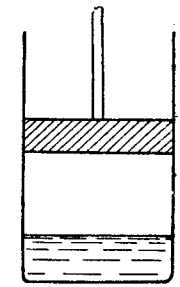


Рис. 74. Цилиндр с водой, находящейся в равновесии с водяным паром.

и т. д.). Диаграммы состояния широко применяются в химии. Для однокомпонентных систем обычно используются диаграммы состояния, показывающие зависимость фазовых превращений от температуры и давления; они называются диаграммами состояния в координатах $P — T$.

На рис. 73 приведена в схематической форме (без строгого соблюдения масштаба) диаграмма состояния воды. Любой точке на диаграмме отвечают определенные значения температуры и давления.

Диаграмма показывает те состояния воды, которые термодинамически устойчивы при определенных значениях температуры и давления. Она состоит из трех кривых, разграничивающих все возможные температуры и давления на три области, отвечающие льду, жидкости и пару.

Рассмотрим каждую из кривых более подробно. Начнем с кривой OA (рис. 73), отделяющей область пара от области жидкого состояния. Представим себе цилиндр, из которого удален воздух, после чего в него введено некоторое количество чистой, свободной от растворенных веществ, в том числе от газов, воды; цилиндр снабжен поршнем, который закреплен в некотором положении (рис. 74). Через некоторое время часть воды испарится и над ее поверхностью будет находиться насыщенный пар. Можно измерить его давление и убедиться в том, что оно не изменяется с течением времени и не зависит от положения поршня. Если увеличить температуру всей системы и вновь измерить давление насыщенного пара, то окажется, что оно возросло. Повторяя такие измерения при различных температурах, найдем зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры. Кривая OA представляет собой график этой зависимости: точки кривой показывают те пары значений температуры и давления, при которых жидкая вода и водяной пар находятся в равновесии друг с другом — сосуществуют. Кривая OA называется кривой равновесия жидкость — пар или кривой кипения. В табл. 8 (стр. 202) приведены значения давления насыщенного водяного пара при нескольких температурах.

Попытаемся осуществить в цилиндре давление, отличное от равновесного, например, меньшее, чем равновесное. Для этого освободим поршень и поднимем его. В первый момент давление в цилиндре, действительно, упадет, но вскоре равновесие восстановится: испарится добавочно некоторое количество воды и давление вновь достигнет равновесного значения. Только тогда, когда вся вода испарится, можно осуществить давление, меньшее, чем равновесное. Отсюда следует, что точкам, лежащим на диаграмме состояния ниже или правее кривой OA, отвечает область пара. Если

Таблица 8. **Давление насыщенного водяного пара при различных температурах**

Температура, °С	Давление насыщенного пара		Температура, °С	Давление насыщенного пара	
	кПа	мм рт. ст.		кПа	мм рт. ст.
0	0,61	4,6	50	12,3	92,5
10	1,23	9,2	60	19,9	149
20	2,34	17,5	70	31,2	234
30	4,24	31,8	80	47,4	355
40	7,37	55,3	100	101,3	760

пытаться создать давление, превышающее равновесное, то этого можно достичь, лишь опустив поршень до поверхности воды. Иначе говоря, точкам диаграммы, лежащим выше или левее кривой *OA*, отвечает область жидкого состояния.

До каких пор простираются влево области жидкого и парообразного состояния? Наметим по одной точке в обеих областях и будем двигаться от них горизонтально влево. Этому движению точек на диаграмме отвечает охлаждение жидкости или пара при постоянном давлении. Известно, что если охлаждать воду при нормальном атмосферном давлении, то при достижении 0 °С вода начнет замерзать. Проводя аналогичные опыты при других давлениях, придем к кривой *OC*, отделяющей область жидкой воды от области льда. Эта кривая — кривая равновесия твердое состояние — жидкость, или кривая плавления, — показывает те пáры значений температуры и давления, при которых лед и жидкая вода находятся в равновесии.

Двигаясь по горизонтали влево в области пара (в нижней части диаграммы), аналогичным образом придем к кривой *OB*. Это — кривая равновесия твердое состояние — пар, или кривая сублимации. Ей отвечают те пáры значений температуры и давления, при которых в равновесии находятся лед и водяной пар.

Все три кривые пересекаются в точке *O*. Координаты этой точки — это единственная пáра значений температуры и давления, при которых в равновесии могут находиться все три фазы: лед, жидкая вода и пар. Она носит название тройной точки.

Кривая плавления исследована до весьма высоких давлений. В этой области обнаружено несколько модификаций льда (на диаграмме не показаны).

Справа кривая кипения оканчивается в критической точке. При температуре, отвечающей этой точке, — критической температуре — величины, характеризующие физические свойства жидкости и пара, становятся одинаковыми, так что различие между жидким и парообразным состоянием исчезает.

Существование критической температуры установил в 1860 г. Д. И. Менделеев, изучая свойства жидкостей. Он показал, что при температурах, лежащих выше критической, вещество не может находиться в жидком состоянии. В 1869 г. Эндрьюс, изучая свойства газов, пришел к аналогичному выводу.

Критические температура и давление для различных веществ различны. Так, для водорода $t_{крит} = -239{,}9\ °C$, $p_{крит} = 1{,}30$ МПа, для хлора $t_{крит} = 144\ °C$, $p_{крит} = 7{,}71$ МПа, для воды $t_{крит} = 374{,}2\ °C$, $p_{крит} = 22{,}12$ МПа.

Одной из особенностей воды, отличающих ее от других веществ, является понижение температуры плавления льда с ростом давления (см. § 70). Это обстоятельство отражается на диаграмме. Кривая плавления *OC* на диаграмме состояния воды идет вверх влево, тогда как почти для всех других веществ она идет вверх вправо.

Превращения, происходящие с водой при атмосферном давлении, отражаются на диаграмме точками или отрезками, расположенными на горизонтали, отвечающей 101,3 кПа (760 мм рт. ст.). Так, плавление льда или кристаллизация воды отвечает точке *D* (рис. 73), кипение воды — точке *E*, нагревание или охлаждение воды — отрезку *DE* и т. п.

Диаграммы состояния изучены для ряда веществ, имеющих научное или практическое значение. В принципе они подобны рассмотренной диаграмме состояния воды. Однако на диаграммах состояния различных веществ могут быть особенности. Так, известны вещества, тройная точка которых лежит при давлении, превышающем атмосферное. В этом случае нагревание кристаллов при атмосферном давлении приводит не к плавлению этого вещества, а к его *сублимации* — превращению твердой фазы непосредственно в газообразную.

72. Химические свойства воды. Молекулы воды отличаются большой устойчивостью к нагреванию. Однако при температурах выше 1000 °C водяной пар начинает разлагаться на водород и кислород:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$$

Процесс разложения вещества в результате его нагревания называется *термической диссоциацией*. Термическая диссоциация воды протекает с поглощением теплоты. Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, чем выше температура, тем в большей степени разлагается вода. Однако даже при 2000 °C степень термической диссоциации воды не превышает 2 %, т. е. равновесие между газообразной водой и продуктами ее диссоциации — водородом и кислородом — все еще остается сдвинутым в сторону воды. При охлаждении же ниже 1000 °C равновесие практически полностью сдвигается в этом направлении.

Для определения степени термической диссоциации вещества применяют различные методы. Один из них основан на так называемом «замораживании равновесия». Если образовавшиеся при высокой температуре продукты диссоциации быстро охладить, то равновесие не успевает сразу сместиться, а затем уже не смещается ввиду крайне малой скорости реакции при низкой температуре. Таким образом сохраняется соотношение между веществами,

существовавшее при высокой температуре. Это соотношение может быть определено путем анализа.

Вода — весьма реакционноспособное вещество. Оксиды многих металлов и неметаллов соединяются с водой, образуя основания и кислоты; некоторые соли образуют с водой кристаллогидраты (см. § 75); наиболее активные металлы взаимодействуют с водой с выделением водорода.

Вода обладает также каталитической способностью. В отсутствие следов влаги практически не протекают некоторые обычные реакции; например, хлор не взаимодействует с металлами, фтороводород не разъедает стекло, натрий не окисляется в атмосфере воздуха.

Вода способна соединяться с рядом веществ, находящихся при обычных условиях в газообразном состоянии, образуя при этом так называемые гидраты газов. Примерами могут служить соединения $Xe \cdot 6H_2O$, $Cl_2 \cdot 8H_2O$, $C_2H_6 \cdot 6H_2O$, $C_3H_8 \cdot 17H_2O$, которые выпадают в виде кристаллов при температурах от 0 до 24 °С (обычно при повышенном давлении соответствующего газа). Подобные соединения возникают в результате заполнения молекулами газа («гостя») межмолекулярных полостей, имеющихся в структуре воды («хозяина»); они называются соединениями включения или клатратами.

В клатратных соединениях между молекулами «гостя» и «хозяина» образуются лишь слабые межмолекулярные связи: включенная молекула не может покинуть своего места в полости кристалла преимущественно из-за пространственных затруднений. Поэтому клатраты — неустойчивые соединения, которые могут существовать лишь при сравнительно низких температурах.

Клатраты используют для разделения углеводородов и благородных газов. В последнее время образование и разрушение клатратов газов (пропана и некоторых других) успешно применяется для обессоливания воды. Нагнетая в соленую воду при повышенном давлении соответствующий газ, получают льдоподобные кристаллы клатратов, а соли остаются в растворе. Похожую на снег массу кристаллов отделяют от маточного раствора и промывают. Затем при некотором повышении температуры или уменьшении давления клатраты разлагаются, образуя пресную воду и исходный газ, который вновь используется для получения клатрата. Высокая экономичность и сравнительно мягкие условия осуществления этого процесса делают его перспективным в качестве промышленного метода опреснения морской воды.

Тяжелая вода. При электролизе обычной воды, содержащей наряду с молекулами H_2O также незначительное количество молекул D_2O, образованных тяжелым изотопом водорода, разложению подвергаются преимущественно молекулы H_2O. Поэтому при длительном электролизе воды остаток постепенно обогащается молекулами D_2O. Из такого остатка после многократного повторения электролиза в 1933 г. впервые удалось выделить небольшое количество воды,

состоящей почти на 100 % из молекул D_2O и получившей название тяжелой воды.

По своим свойствам тяжелая вода заметно отличается от обычной воды (табл. 9). Реакции с тяжелой водой протекают медленнее, чем с обычной. Тяжелую воду применяют в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

Таблица 9. Некоторые константы обычной и тяжелой воды

Константа	H_2O	D_2O
Молекулярная масса	18	20
Температура замерзания, °С,	0	3,8
Температура кипения, °С,	100	101,4
Плотность при 25 °С, г/см³	0,9971	1,1042
Температура максимальной плотности, °С	4	11,6

РАСТВОРЫ

Растворы имеют важное значение в жизни и практической деятельности человека. Так, процессы усвоения пищи человеком и животными связаны с переводом питательных веществ в раствор. Растворами являются все важнейшие физиологические жидкости (кровь, лимфа и т. д.). Производства, в основе которых лежат химические процессы, обычно связаны с использованием растворов.

73. Характеристика растворов. Процесс растворения. Раствором называется твердая или жидкая гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов (составных частей), относительные количества которых могут изменяться в широких пределах. Наиболее важный вид растворов — жидкие растворы, рассмотрению которых и посвящается настоящий раздел.

Всякий раствор состоит из растворенных веществ и р а с т в о р и т е л я, т. е. среды, в которой эти вещества равномерно распределены в виде молекул или ионов. Обычно растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и полученный раствор (например, в случае водного раствора соли растворителем, конечно, является вода). Если же оба компонента до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии (например, спирт и вода), то растворителем считается компонент, находящийся в большем количестве.

Однородность растворов делает их очень сходными с химическими соединениями. Выделение теплоты при растворении некоторых веществ тоже указывает на химическое взаимодействие между растворителем и растворяемым веществом. Отличие растворов от химических соединений состоит в том, что состав раствора может изменяться в широких пределах. Кроме того, в свойствах раствора можно обнаружить многие свойства его отдельных компонентов,

чего не наблюдается в случае химического соединения. Непостоянство состава растворов приближает их к механическим смесям, но от последних они резко отличаются своею однородностью. Таким образом, растворы занимают промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями.

Растворение кристалла в жидкости протекает следующим образом. Когда вносят кристалл в жидкость, в которой он может растворяться, от поверхности его отрываются отдельные молекулы. Последние благодаря диффузии (см. стр. 216) равномерно распределяются по всему объему растворителя. Отделение молекул от поверхности твердого тела вызывается, с одной стороны, их собственным колебательным движением, а с другой, — притяжением со стороны молекул растворителя. Этот процесс должен был бы продолжаться до полного растворения любого количества кристаллов, если бы одновременно не происходил обратный процесс — кристаллизация. Перешедшие в раствор молекулы, ударяясь о поверхность еще нерастворившегося вещества, снова притягиваются к нему и входят в состав его кристаллов. Понятно, что выделение молекул из растовора будет идти тем быстрее, чем выше их концентрация в растворе. А так как последняя по мере растворения вещества увеличивается, то, наконец, наступает такой момент, когда скорость растворения становится равной скорости кристаллизации. Тогда устанавливается динамическое равновесие, при котором в единицу времени столько же молекул растворяется, сколько и выделяется из раствора. Раствор, находящийся в равновесии с растворяющимся веществом, называется насыщенным раствором.

74. Способы выражения состава растворов. Насыщенные растворы применяют сравнительно редко. В большинстве случаев пользуются ненасыщенными растворами, содержащими меньше растворенного вещества, чем его содержит при данной температуре насыщенный раствор. При этом растворы с низким содержанием растворенного вещества называются разбавленными, с высоким — концентрированными.

Состав раствора (и, в частности, содержание в нем растворенного вещества) может выражаться разными способами — как с помощью безразмерных единиц (долей или процентов), так и через размерные величины — концентрации. В химической практике наиболее употребительны следующие величины, выражающие содержание растворенного вещества в растворе:

1. Массовая доля — *отношение* (обычно — процентное) *массы растворенного вещества к массе раствора.* Например, 15 % (масс.) водный раствор хлорида натрия — это такой раствор, в 100 единицах массы которого содержится 15 единиц массы NaCl и 85 единиц массы воды.

2. Молярная доля — *отношение количества растворенного вещества (или растворителя) к сумме количеств всех веществ, со-*

ставляющих раствор. В случае раствора одного вещества в другом молярная доля растворенного вещества (N_2) равна

$$N_2 = n_2/(n_1 + n_2)$$

а молярная доля растворителя (N_1)

$$N_1 = n_1/(n_1 + n_2)$$

где n_1 и n_2 — соответственно количества вещества растворителя и растворенного вещества.

3. Молярная концентрация, или молярность — *отношение количества растворенного вещества к объему раствора.* Обычно молярность обозначается $C_м$ или (после численного значения молярности) M. Так, $2M$ H_2SO_4 означает раствор, в каждом литре которого содержится 2 моля серной кислоты, т. е. $C_м$ = = 2 моль/л.

4. Моляльная концентрация, или моляльность — *отношение количества растворенного вещества к массе растворителя.* Обычно моляльность обозначается буквой m. Так, для раствора серной кислоты запись $m = 2$ моль/кг (H_2O) означает, что в этом растворе на каждый килограмм растворителя (воды) приходится 2 моля H_2SO_4. Моляльность раствора в отличие от его молярности не изменяется при изменении температуры.

5. Эквивалентная, или нормальная концентрация — *отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора.* Концентрация, выраженная этим способом, обозначается $C_н$ или (после численного значения нормальности) буквой н. Так, 2 н. H_2SO_4 означает раствор, в каждом литре которого содержится 2 эквивалента серной кислоты, т. е. $C_н$ ($^1/_2H_2SO_4$) = 2 моль/л.

Пользуясь растворами, концентрация которых выражена нормальностью, легко заранее рассчитать, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка. Пусть V_1 л раствора вещества 1 с нормальностью N_1 реагирует с V_2 л раствора вещества 2 с нормальностью N_2. Это означает, что в реакцию вступило N_1V_1 эквивалентов вещества 1 и N_2V_2 эквивалентов вещества 2. Но вещества реагируют в эквивалентных количествах, следовательно

$$V_1N_1 = V_2N_2$$

или

$$V_1 : V_2 = N_2 : N_1$$

Таким образом, *объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям.*

На основании этой зависимости можно не только вычислять требуемые для проведения реакций объемы растворов, но и обратно, по объемам затраченных на реакцию растворов находить их концентрации.

Пример 1. Сколько миллилитров 0,3 н. раствора хлорида натрия надо прибавить к 150 мл 0,16 н. раствора нитрата серебра, чтобы осадить все находящееся в растворе серебро в виде хлорида серебра?

Подставляя данные задачи в последнее уравнение, получим:

$$150/V_2 = 0{,}3/0{,}16, \qquad \text{откуда} \qquad V_2 = 0{,}16 \cdot 150/0{,}3 = 80 \text{ мл}$$

Пример 2. Для нейтрализации 40 мл раствора серной кислоты потребовалось прибавить к ним 24 мл 0,2 н. раствора щелочи. Определить нормальность взятого раствора H_2SO_4.

Обозначив неизвестную нормальность раствора серной кислоты через x, получим:

$$40 : 24 = 0{,}2 : x, \qquad \text{откуда} \qquad x = 24 \cdot 0{,}2/40 = 0{,}12 \text{ н.}$$

75. Гидраты и кристаллогидраты. Большинство веществ, находящихся в кристаллическом состоянии, растворяются в жидкостях с поглощением теплоты. Однако при растворении в воде гидроксида натрия, карбоната калия, безводного сульфата меди и многих других веществ происходит заметное повышение температуры. Выделяется теплота также при растворении в воде некоторых жидкостей и всех газов.

Количество теплоты, поглощающейся (или выделяющейся) при растворении одного моля вещества, называется теплотой растворения этого вещества.

Теплота растворения имеет отрицательное значение, если при растворении теплота поглощается, и положительное — при выделении теплоты. Например, теплота растворения нитрата аммония равна —26,4 кДж/моль, гидроксида калия +55,6 кДж/моль и т. д. *

Процесс растворения сопровождается значительным возрастанием энтропии системы, так как в результате равномерного распределения частиц одного вещества в другом резко увеличивается число микросостояний системы. Поэтому, несмотря на эндотермичность растворения большинства кристаллов, изменение энергии Гиббса системы при растворении отрицательно и процесс протекает самопроизвольно.

При растворении кристаллов происходит их разрушение, что требует затраты энергии. Поэтому растворение должно было бы сопровождаться поглощением теплоты. Если же наблюдается обратный эффект, то это показывает, что одновременно с растворением происходит какое-то взаимодействие между растворителем и растворенным веществом, при котором выделяется в виде теплоты больше энергии, чем ее расходуется на разрушение кристаллической решетки.

Действительно, в настоящее время установлено, что при растворении многих веществ их молекулы (или ионы) связываются

* Значения теплот растворения изменяются в зависимости от количества взятого растворителя и температуры, при которой происходит растворение. Приведенные величины относятся к температуре 18—20 °С и большому количеству воды (1 моль растворяемого вещества на 200—800 моль воды).

с молекулами растворителя, образуя соединения, называемые сольватами (от латинского solvere — растворять); этот процесс называется сольватацией. В частном случае, когда растворителем является вода, эти соединения называются гидратами, а самый процесс их образования — гидратацией.

В зависимости от природы растворенного вещества, сольваты могут образовываться различными путями. Так, при растворении веществ с ионной структурой молекулы растворителя удерживаются около иона силами электростатического притяжения. В этом случае говорят о ион-дипольном взаимодействии. Кроме того, может иметь место донорно-акцепторное взаимодействие. Здесь ионы растворенного вещества обычно выступают в качестве акцепторов, а молекулы растворителя — в качестве доноров электронных пар. Ясно, что в таком взаимодействии могут участвовать растворители, молекулы которых обладают неподеленными электронными парами (например, вода, аммиак). Гидраты, образующиеся в результате донорно-акцепторного взаимодействия, представляют собой частный случай комплексных соединений, рассматриваемых в главе XVIII (аквакомплексы — см. § 204).

При растворении веществ с молекулярной структурой сольваты образуются вследствие диполь-дипольного взаимодействия. Диполи растворенного вещества могут быть при этом постоянными (у веществ с полярными молекулами) или наведенными (у веществ с неполярными молекулами).

Предположение о существовании в водных растворах гидратов высказано и обосновано в восьмидесятых годах XIX века Д. И. Менделеевым, который считал, что растворение — не только физический, но и химический процесс, что вещества, растворяющиеся в воде, образуют с ней соединения. Об этом свидетельствует прежде всего изучение теплот растворения.

Подтверждением химизма процесса растворения является и тот факт, что многие вещества выделяются из водных растворов в виде кристаллов, содержащих так называемую кристаллизационную воду (см. ниже), причем на каждую молекулу растворенного вещества приходится определенное число молекул воды. «Это, — писал Д. И. Менделеев,— дает повод думать, что и в самих растворах имеются такие же или подобные им соединения растворенных тел с растворителем, только в жидком (и отчасти разложенном) виде».

Гидраты, как правило, нестойкие соединения, во многих случаях разлагающиеся уже при выпаривании растворов. Но иногда гидраты настолько прочны, что при выделении растворенного вещества из раствора вода входит в состав его кристаллов. Вещества, в кристаллы которых входят молекулы воды, называются кристаллогидратами, а содержащаяся в них вода — кристаллизационной.

Состав кристаллогидратов принято изображать формулами, показывающими, какое количество кристаллизационной воды содержит кристаллогидрат. Например, кристаллогидрат сульфата меди (медный купорос), содержащий на один моль $CuSO_4$ пять молей воды, изображается формулой $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; кристаллогидрат сульфата натрия (глауберова соль) — формулой $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Прочность связи между веществом и кристаллизационной водой в кристаллогидратах различна. Многие из них теряют кристаллизационную воду уже при комнатной температуре. Так, прозрачные кристаллы соды ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) легко «выветриваются», — теряя кристаллизационную воду, становятся тусклыми и постепенно рассыпаются в порошок. Для обезвоживания других кристаллогидратов требуется довольно сильное нагревание.

Процесс образования гидратов протекает с выделением теплоты. При растворении вещества, подвергающегося гидратации, общий тепловой эффект складывается из теплового эффекта собственно растворения и теплового эффекта гидратации. Поскольку первый из этих процессов эндотермичен, а второй экзотермичен, то общий тепловой эффект процесса растворения, равный алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных процессов, может быть как положительным, так и отрицательным.

76. Растворимость. Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. *Мерой растворимости вещества при данных условиях служит содержание его в насыщенном растворе.* Поэтому численно растворимость может быть выражена теми же способами, что и состав, например, процентным отношением массы растворенного вещества к массе насыщенного раствора или количеством растворенного вещества, содержащимся в 1 л насыщенного раствора. Часто растворимость выражают также числом единиц массы безводного вещества, насыщающего при данных условиях 100 единиц массы растворителя; иногда выраженную этим способом растворимость называют коэффициентом растворимости.

Растворимость различных веществ в воде изменяется в широких пределах. Если в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, то такое вещество принято называть хорошо растворимым; если растворяется менее 1 г вещества — малорастворимым и, наконец, практически нерастворимым, если в раствор переходит менее 0,01 г вещества.

Принципы, позволяющие предсказать растворимость вещества, пока не известны. Однако обычно вещества, состоящие из полярных молекул, и вещества с ионным типом связи лучше растворяются в полярных растворителях (вода, спирты, жидкий аммиак), а неполярные вещества — в неполярных растворителях (бензол, сероуглерод).

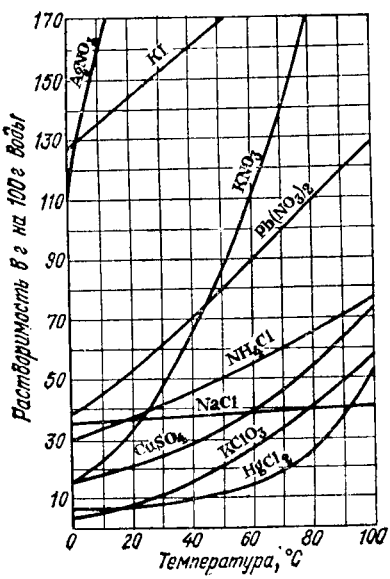
Растворение большинства твердых тел сопровождается поглощением теплоты. Это объясняется затратой значительного количества энергии на разрушение кристаллической решетки твердого тела, что обычно не полностью компенсируется энергией, выделяющейся при образовании гидратов (сольватов). Прилагая принцип Ле Шателье к равновесию между веществом в кристаллическом состоянии и его насыщенным раствором

$$\text{Кристалл} + \text{Растворитель} \rightleftarrows \text{Насыщенный раствор} \pm Q$$

приходим к выводу, что в тех случаях, когда вещество растворяется с поглощением энергии, повышение температуры должно приводить к увеличению его растворимости. Если же, однако, энергия гидратации (сольватации) достаточно велика, чтобы образование раствора сопровождалось выделением энергии, растворимость с ростом температуры понижается. Это происходит, например, при растворении в воде щелочей, многих солей лития, магния, алюминия.

Зависимость между растворимостью и температурой очень удобно изображать графически — в виде кривых растворимости. Для построения кривой растворимости откладывают на горизонтальной оси температуру, а на вертикальной — растворимость вещества при соответствующей температуре.

На рис. 75 приведено несколько характерных кривых растворимости. Резко поднимающиеся вверх кривые растворимости нитратов калия, свинца, серебра показывают, что с повышением температуры растворимость этих веществ сильно возрастает. Растворимость хлорида натрия лишь незначительно изменяется по мере повышения температуры, что показывает почти горизонтальная кривая растворимости этой соли. Более сложный вид имеет кривая растворимости сульфата натрия (рис. 76). До 32 °С эта



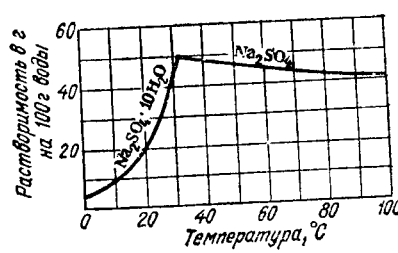


Рис. 75. Зависимость растворимости некоторых солей в воде от температуры.

Рис. 76. Зависимость растворимости сульфата натрия в воде от температуры.

кривая круто поднимается, что указывает на быстрое увеличение растворимости. При 32 °С происходит резкий излом кривой, после чего она идет несколько вниз. Следовательно, сульфат натрия обладает наибольшей растворимостью при 32 °С. Наличие максимума на кривой растворимости сульфата натрия объясняется тем, что ниже 32 °С в равновесии с насыщенным раствором находится кристаллогидрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, растворение которого сопровождается поглощением теплоты; но при более высоких температурах твердая фаза, находящаяся в равновесии с насыщенным раствором, представляет собой безводную соль Na_2SO_4, растворяющуюся с выделением теплоты.

При растворении твердых тел в воде объем системы обычно изменяется незначительно. Поэтому растворимость веществ, находящихся в твердом состоянии, практически не зависит от давления.

Жидкости также могут растворяться в жидкостях. Некоторые из них неограниченно растворимы одна в другой, т. е. смешиваются друг с другом в любых пропорциях, как, например, спирт и вода, другие — взаимно растворяются лишь до известного предела. Так, если взболтать диэтиловый эфир с водой, то образуются два слоя: верхний представляет собой насыщенный раствор воды в эфире, а нижний — насыщенный раствор эфира в воде. В большинстве подобных случаев с повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается до тех пор, пока не будет достигнута температура, при которой обе жидкости смешиваются в любых пропорциях.

Температура, при которой ограниченная взаимная растворимость жидкостей переходит в неограниченную, называется критической температурой растворения. Так, при температуре ниже 66,4 °С фенол ограниченно растворим в воде, а вода ограниченно растворима в феноле. Температура 66,4 °С — критическая температура растворения для системы вода — фенол: начиная с этой температуры, обе жидкости неограниченно растворимы друг в друге.

Как и в случае растворения твердых тел, взаимное растворение жидкостей обычно не сопровождается значительным изменением объема. Поэтому взаимная растворимость жидкостей мало зависит от давления и заметно возрастает лишь при очень высоких давлениях (порядка тысяч атмосфер).

Если в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, ввести третье вещество, способное растворяться в каждой из этих жидкостей, то растворенное вещество будет распределяться между обеими жидкостями пропорционально своей растворимости в каждой из них. Отсюда вытекает закон распределения, согласно которому *вещество, способное растворяться в двух несмешивающихся растворителях, распределяется между ними так, что отношение его концентраций в этих растворителях при постоянной*

температуре остается постоянным, независимо от общего количества растворенного вещества:

$$C_1/C_2 = K$$

Здесь C_1 и C_2 — концентрации растворенного вещества в первом и втором растворителях; K — так называемый коэффициент распределения.

Так, коэффициент распределения иода между водой и хлороформом равен 130. Если к воде, содержащей растворенный иод, добавить не смешивающийся с нею хлороформ, взболтать эту систему и дать ей отстояться, то после установления равновесия концентрация иода в хлороформе окажется в 130 раз более высокой, чем в воде, независимо от общего количества растворенного иода. Таким образом с помощью хлороформа можно извлечь (экстрагировать) из воды преобладающую часть растворенного в ней иода. Такой, основанный на законе распределения способ извлечения растворенного вещества из раствора с помощью второго растворителя, не смешивающегося с первым, называется экстракцией и широко применяется в лабораторной практике и в химической промышленности.

Растворение газов в воде представляет собой экзотермический процесс. Поэтому растворимость газов с повышением температуры уменьшается. Если оставить в теплом помещении стакан с холодной водой, то внутренние стенки его покрываются пузырьками газа — это воздух, который был растворен в воде, выделяется из нее вследствие нагревания. Кипячением можно удалить из воды весь растворенный в ней воздух.

Однако растворение газов в органических жидкостях нередко сопровождается поглощением теплоты; в подобных случаях с ростом температуры растворимость газа увеличивается.

При растворении газа в жидкости устанавливается равновесие:

$$\text{Газ} + \text{Жидкость} \rightleftarrows \text{Насыщенный раствор газа в жидкости}$$

При этом объем системы существенно уменьшается. Следовательно, повышение давления должно приводить к смещению равновесия вправо, т. е. к увеличению растворимости газа.

К этому же выводу можно прийти, исходя из динамического характера равновесия между газом и его раствором в жидкости. Молекулы газа, находящиеся над жидкостью в закрытом сосуде, бомбардируют поверхность жидкости и растворяются в жидкости со скоростью, пропорциональной концентрации газа. Перешедшие в раствор молекулы в свою очередь время от времени ударяются о поверхность жидкости изнутри и вылетают наружу. По мере того как в результате растворения концентрация растворенных молекул будет увеличиваться, скорость их выделения, т. е. число молекул, уходящих из раствора в единицу времени, тоже будет расти, пока, наконец, не сравняется со скоростью растворения.

В результате установится состояние равновесия, т. е. жидкость станет насыщенной газом.

Если теперь увеличить давление газа, например, в 2 раза, то во столько же раз увеличится и концентрация его молекул над жидкостью, а следовательно, и скорость растворения газа. Равновесие нарушится. Чтобы при новом давлении снова установилось равновесие, концентрация растворенных молекул, очевидно, тоже должна увеличиться вдвое.

Таким образом, приходим к выводу, который известен под названием закона Генри:

> **Масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа.**

Закон Генри может быть выражен уравнением

$$C = kp$$

где C — массовая концентрация газа в насыщенном растворе; p — парциальное давление; k — коэффициент пропорциональности, называемый константой Генри (или коэффициентом Генри).

Отметим важное следствие закона Генри. Пусть при данном давлении в некотором объеме жидкости растворяется один объем газа, содержащий m г этого газа. Не меняя температуры, увеличим давление в n раз. При этом, согласно закону Бойля — Мариотта, объем, занимаемый газом, уменьшится в n раз; следовательно, масса газа, содержащегося в единице объема, возрастет в n раз и составит nm г. С другой стороны, в соответствии с законом Генри масса газа, растворяющегося в определенном объеме жидкости, также возрастет в n раз, т. е. также станет равна nm г. Иначе говоря, в данном объеме жидкости по-прежнему будет растворяться один объем газа.

Следовательно, *объем газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, не зависит от его парциального давления.* Именно поэтому растворимость газов обычно выражают не в граммах, а в миллилитрах, указывая объем газа, растворяющийся в 100 мл растворителя.

Растворимость некоторых газов в воде при 0 и при 20 °С приведена в табл. 10.

Если над жидкостью находится смесь нескольких газов, то растворимость каждого из них определяется его парциальным давлением. Это необходимо учитывать при расчете растворимости газов, находящихся в смеси с другими газами.

Газы подчиняются закону Генри при не очень высоких давлениях и притом лишь в случае, когда они не вступают в химическое взаимодействие с растворителем. При высоких давлениях, когда поведение всех газов заметно отличается от идеального, отклоне-

Таблица 10. **Растворимость газов в воде**

Газ	Растворимость газа в 100 мл воды, мл		Газ	Растворимость газа в 100 мл воды, мл	
	при 0 °С	при 20 °С		при 0 °С	при 20 °С
Водород	2,15	1,8	Диоксид углерода	171	87,8
Кислород	4,9	3,1	Хлор	461	236
Азот	2,35	1,5	Меган	5,5	3,3

ние от закона Генри наблюдается и в случае газов, химически не взаимодействующих с растворителем.

77. Пересыщенные растворы. Растворимость большинства веществ уменьшается с понижением температуры, поэтому при охлаждении горячих насыщенных растворов избыток растворенного вещества обычно выделяется. Однако, если производить охлаждение осторожно и медленно, защитив при этом раствор от возможности попадания в него частиц растворенного вещества извне, то выделения его из раствора может и не произойти. В этом случае получится раствор, содержащий значительно больше растворенного вещества, чем его требуется для насыщения при данной температуре. Это явление было открыто и подробно изучено русским академиком Т. Е. Ловицем (1794 г.), который назвал такие растворы *пересыщенными*. В спокойном состоянии они могут годами оставаться без изменения. Но стоит только бросить в раствор кристаллик того вещества, которое в нем растворено, как тотчас же вокруг него начинают расти другие кристаллы и через короткое время весь избыток растворенного вещества выкристаллизовывается. Иногда кристаллизация начинается от простого сотрясения раствора, а также от трения стеклянной палочкой о стенки сосуда, в котором находится раствор. При кристаллизации выделяется значительное количество теплоты, так что сосуд с раствором заметно нагревается. Очень легко образуют пересыщенные растворы $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль), $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (тиосульфат натрия).

Из сказанного следует, что пересыщенные растворы являются неустойчивыми системами, способными к существованию только при отсутствии в системе твердых частиц растворенного вещества. Возможность длительного существования таких растворов объясняется трудностью первоначального возникновения мельчайших «зародышевых» кристалликов, так называемых *центров кристаллизации*, от которых кристаллизация распространяется на всю массу раствора.

78. Осмос. Как уже говорилось, раствор представляет собой гомогенную систему. Частицы растворенного вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объему раствора.

Если поместить в цилиндр концентрированный раствор какого-либо вещества, например, сахара, а поверх него осторожно налить слой более разбавленного раствора сахара, то вначале сахар и вода будут распределены в объеме раствора неравномерно. Однако через некоторое время молекулы сахара и воды вновь равномерно распределятся по всему объему жидкости. Это происходит потому, что молекулы сахара, беспорядочно двигаясь, проникают как из концентрированного раствора в разбавленный, так и в обратном направлении; но при этом в течение любого промежутка времени из более концентрированного раствора в менее концентрированный переходит больше молекул сахара, чем из разбавленного раствора в концентрированный. Точно так же молекулы воды движутся в различных направлениях, но при этом из разбавленного раствора, более богатого водой, в концентрированный раствор переходит больше молекул воды, чем за то же время переносится в обратном направлении. Таким образом возникает направленное перемещение сахара из концентрированного раствора в разбавленный, а воды — из разбавленного раствора в концентрированный; каждое вещество переносится при этом туда, где его концентрация меньше. Такой самопроизвольный процесс перемещения вещества, приводящий к выравниванию его концентрации, называется *диффузией*.

В ходе диффузии некоторая первоначальная упорядоченность в распределении веществ (высокая концентрация вещества в одной части системы и низкая — в другой) сменяется полной беспорядочностью их распределения. При этом энтропия системы возрастает. Когда концентрация раствора во всем его объеме выравнивается, энтропия достигает максимума и диффузия прекращается.

Диффузию можно наблюдать, если налить в стеклянный цилиндр какой-либо окрашенный раствор, например, раствор $KMnO_4$, а сверху него осторожно, чтобы не вызвать перемешивания, добавить воды. Вначале будет заметна резкая граница, но постепенно она будет размываться; через некоторое время растворенное вещество равномерно распределится по всему объему раствора и вся жидкость примет один и тот же цвет.

В рассмотренном примере частицы растворителя и растворенного вещества диффундируют в противоположных направлениях. Такой случай называется встречной или двусторонней диффузией. Иначе будет обстоять дело, если между двумя растворами поместить перегородку, через которую растворитель может проходить, а растворенное вещество — не может. Такие перегородки, получившие название *полупроницаемых*, существуют в природе, а также могут быть получены искусственно. Например, если пропитать глиняный пористый цилиндр раствором медного купороса, а затем погрузить его в раствор гексацианоферрата(II) калия ($K_4[Fe(CN)_6]$), то в порах цилиндра осядет гексацианоферрат(II)

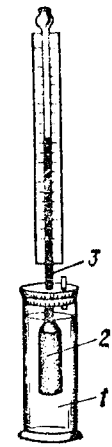


Рис. 77. Схема прибора для измерения осмотического давления:
1 — сосуд с водой; *2* — сосуд с полупроницаемыми стенками; *3* — трубка.

меди. Обработанный таким образом цилиндр обладает свойствами полупроницаемой перегородки; через его стенки могут проходить молекулы воды, но для молекул растворенного вещества они непроницаемы.

Если в такой цилиндр налить раствор какого-либо вещества, например, сахара, и погрузить цилиндр в воду, то выравнивание концентраций будет происходить только вследствие перемещения молекул воды. Последние в большем числе диффундируют в раствор, чем обратно, поэтому объем раствора будет постепенно увеличиваться, а концентрация сахара в нем уменьшаться. Такая односторонняя диффузия через полупроницаемую перегородку называется о с м о с о м.

Возьмем сосуд *2* с полупроницаемыми стенками, переходящий вверху в узкую вертикальную трубку *3* (рис. 77). Наполним его раствором сахара и погрузим в сосуд *1* с водой. Вследствие осмоса объем раствора будет постепенно увеличиваться и раствор начнет заполнять вертикальную трубку. По мере поднятия уровня раствора в трубке будет создаваться избыточное давление водяного столба (гидростатическое давление), измеряемое разностью уровней жидкости и противодействующее проникновению молекул воды в раствор. Когда гидростатическое давление достигнет определенной величины, осмос прекратится — наступит равновесие. Гидростатическое давление станет равным тому давлению, которое служит количественной характеристикой осмоса, — о с м о т и ч е с к о м у д а в л е н и ю р а с т в о р а. Измеряя гидростатическое давление при таком равновесии, можно тем самым определить величину осмотического давления *.

Явления осмоса играют очень важную роль в жизни животных и растительных организмов. Оболочки клеток представляют собой перепонки, легко проницаемые для воды, но почти непроницаемые для веществ, растворенных во внутриклеточной жидкости. Проникая в клетки, вода создает в них избыточное давление, которое слегка растягивает оболочки клеток и поддерживает их в напряженном состоянии. Вот почему такие мягкие органы растения, как травянистые стебли, листья, лепестки цветов, обладают упругостью. Если срезать растение, то вследствие испарения воды объем внутриклеточной жидкости уменьшается, оболочки клеток опадают, становятся дряблыми — растение вянет. Но стоит только

* Измеренное таким способом осмотическое давление относится не к исходному раствору, а к раствору, несколько разбавленному водой в результате протекавшего в ходе опыта осмоса. Однако при большом объеме раствора и малом диаметре трубки это разбавление незначительно изменяет концентрацию исходного раствора.

начавшее вянуть растение поставить в воду, как начинается осмос, оболочки клеток снова напрягаются и растение принимает прежний вид.

Осмос является также одной из причин, обусловливающих поднятие воды по стеблю растения, питание клеток и многие другие явления.

При измерениях осмотического давления различных растворов было установлено, что величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и от его температуры, но не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от природы растворителя. В 1886 г. Вант-Гофф * показал, что для растворов неэлектролитов невысоких концентраций зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора выражается уравнением (закон Вант-Гоффа):

$$P = CRT$$

Здесь P — осмотическое давление раствора, кПа; C — его молярная концентрация (молярность), моль/л; R — универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T — абсолютная температура раствора.

Молярность раствора C представляет собой отношение количества растворенного вещества n к объему раствора V (л)

$$C = n/V$$

а количество вещества равно его массе m, деленной на молярную массу M. Отсюда для молярности раствора получаем:

$$C = m/MV$$

Подставляя это значение C в уравнение Вант-Гоффа, найдем:

$$PV = mRT/M$$

Полученное уравнение по форме напоминает уравнение состояния идеального газа Клапейрона — Менделеева. Это уравнение позволяет по величине осмотического давления раствора определять молярную массу (а значит, и относительную молекулярную массу) растворенного вещества.

Пример. Осмотическое давление раствора, в 250 мл которого содержится 3 г сахара, при 12 °С равно 83,14 кПа. Определить относительную молекулярную массу сахара.

Подставляя данные в последнее уравнение, получаем

$$83{,}14 \cdot 0{,}25 = 3 \cdot 8{,}314\,(273 + 12)/M$$

откуда $M = 342$ г/моль. Относительная молекулярная масса сахара равна 342.

Если к раствору, отделенному от воды полупроницаемой перегородкой, приложить внешнее давление, равное осмотическому давлению раствора, то, как

* Якоб Гендрик Вант-Гофф (1852—1911) — выдающийся голландский физико-химик. Изучал законы течения химических реакций, химическое равновесие, свойства растворов. Высказал и развил идею о направленности валентных связей атома углерода, разработал основы стереохимии — учения о пространственном расположении атомов в молекуле.

уже говорилось, осмос прекратится. Если же приложенное внешнее давление превысит осмотическое, то диффузия воды будет преимущественно происходить из раствора в водную фазу, т. е. в направлении, противоположном направлению переноса воды при осмосе. Такое явление получило название обратного осмоса.

В настоящее время обратный осмос начали применять как один из наиболее экономичных способов опреснения воды. Солевой раствор (например, морскую воду) отделяют полупроницаемой мембраной от пресной воды и подвергают давлению более высокому, чем осмотическое давление раствора. В результате часть содержащейся в растворе воды «вытесняется» в фазу пресной воды, а концентрация солей в оставшемся растворе повышается. Концентрированный солевой раствор периодически заменяют свежими порциями подлежащей опреснению воды.

79. Давление пара растворов. При данной температуре давление насыщенного пара над каждой жидкостью — величина постоянная. Опыт показывает, что при растворении в жидкости какого-либо вещества давление насыщенного пара этой жидкости понижается. Таким образом, *давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре.* Разность между этими величинами принято называть понижением давления пара над раствором (или понижением давления пара раствора). Отношение величины этого понижения к давлению насыщенного пара над чистым растворителем называется относительным понижением давления пара над раствором.

Обозначим давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем через p_0, а над раствором через p. Тогда относительное понижение давления пара над раствором будет представлять собою дробь:

$$(p_0 - p)/p_0$$

В 1887 г. французский физик Рауль, изучая растворы различных нелетучих* жидкостей и веществ в твердом состоянии, установил закон, связывающий понижение давления пара над разбавленными растворами неэлектролитов с концентрацией:

> **Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.**

Математическим выражением закона Рауля является уравнение:

$$(p_0 - p)/p_0 = N_2$$

Здесь N_2 — молярная доля растворенного вещества.

Явление понижения давления насыщенного пара над раствором вытекает из принципа Ле Шателье. Представим себе равновесие

* В случае растворов летучих веществ закономерности носят более сложный характер, поскольку над раствором находится смесь паров растворенного вещества и растворителя.

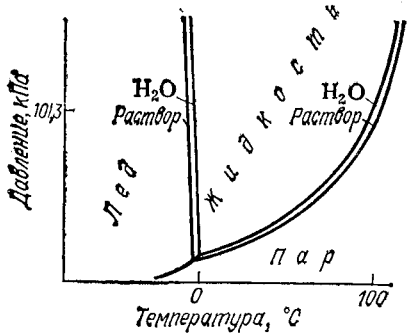


Рис. 78. Диаграмма состояния воды и водного раствора нелетучего вещества.

между жидкостью, например, водой, и ее паром. Это равновесие, которому отвечает определенное давление насыщенного пара, можно выразить уравнением

$$(H_2O)_{жидк} \rightleftarrows (H_2O)_{пар}$$

Если теперь растворить в воде некоторое количество какого-либо вещества, то концентрация молекул воды в жидкости понизится и пойдет процесс, увеличивающий ее, — конденсация пара. Новое равновесие установится при более низком давлении насыщенного пара.

Понижение давления пара над раствором находит отражение на диаграмме состояния. На рис. 78 приведена схема диаграммы состояния воды и водного раствора нелетучего вещества. Согласно закону Рауля, давление водяного пара над водным раствором ниже, чем над водой. Поэтому кривая кипения для раствора лежит ниже, чем для воды. При переходе от воды к раствору изменяется также положение кривой плавления. И кривая кипения, и кривая плавления раствора расположены тем дальше от соответствующих кривых воды, чем концентрированнее раствор.

80. Замерзание и кипение растворов. Индивидуальные вещества характеризуются строго определенными температурами переходов из одного агрегатного состояния в другое (температура кипения, температура плавления или кристаллизации). Так, вода при нормальном атмосферном давлении (101,3 кПа) кристаллизуется при температуре 0 °С и кипит при 100 °С.

Иначе обстоит дело с растворами. Присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания растворителя, и тем сильнее, чем концентрированнее раствор. В большинстве случаев из раствора кристаллизуется (при замерзании) или выкипает (при кипении) только растворитель вследствие чего концентрация раствора в ходе его замерзания или кипения возрастает. Это, в свою очередь, приводит к еще большему повышению температуры кипения и снижению температуры замерзания. Таким образом, раствор кристаллизуется и кипит не при определенной температуре, а в некотором температурном интервале. Температуру начала кристаллизации и начала кипения данного раствора называют его температурой кристаллизации и температурой кипения.

Разность между температурами кипения раствора и чистого растворителя называют повышением температуры кипения раствора ($\Delta t_{кип}$). Разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора называют понижением

температуры замерзания раствора ($\Delta t_{зам}$). Обозначая температуры кипения и замерзания раствора $t'_{кип}$ и $t'_{зам}$, а те же величины для чистого растворителя $t_{кип}$ и $t_{зам}$, имеем:

$$\Delta t_{кип} \equiv t'_{кип} - t_{кип}; \qquad \Delta t_{зам} \equiv t'_{зам} - t_{зам}$$

Всякая жидкость начинает кипеть при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления. Например, вода под давлением 101,3 кПа кипит при 100 °С потому, что при этой температуре давление водяного пара как раз равно 101,3 кПа. Если же растворить в воде какое-нибудь нелетучее вещество, то давление ее пара понизится. Чтобы довести давление пара полученного раствора до 101,3 кПа, нужно нагреть раствор выше 100 °С. Отсюда следует, что температура кипения раствора всегда выше температуры кипения чистого растворителя. Аналогично объясняется и понижение температуры замерзания растворов.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов соответствуют принципу Ле Шателье. Рассмотрим в этом плане замерзание раствора. Пусть имеется равновесие между жидкостью и твердой фазой, например, равновесие вода — лед при 0 °С. Его можно выразить уравнением:

$$(H_2O)_{тв} \rightleftarrows (H_2O)_{жидк}$$

Если растворить в воде некоторое количество какого-либо вещества, то концентрация молекул воды в жидкости понизится и пойдет процесс, увеличивающий ее, — плавление льда. Для установления нового равновесия необходимо понизить температуру.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания находят отражение на диаграмме состояния. На рис. 79 приведена часть диаграммы состояния воды и раствора — отрезки кривых плавления и кипения в области давлений, близких

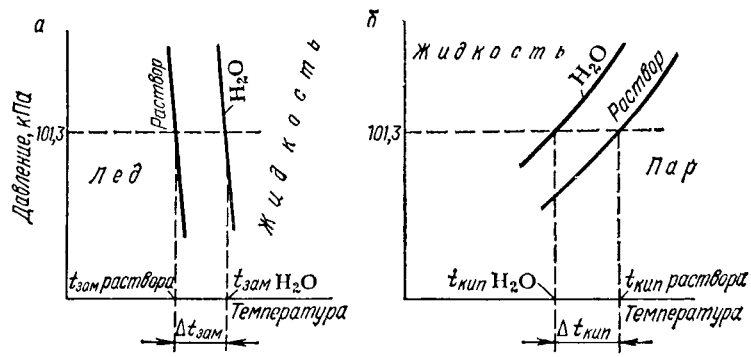


Рис. 79. Часть диаграммы состояния воды и раствора в области давлений, близких к 101,3 кПа (схема):
а — кривые плавления; *б* — кривые кипения.

к нормальному атмосферному давлению (101,3 кПа). Отрезки пересечены горизонталью, отвечающей давлению 101,3 кПа (масштаб чертежа увеличен по сравнению с рис. 73 и 78). Видно, что точки пересечения этой горизонтали с кривыми плавления и кипения для воды и для раствора различны. Абсциссы этих точек — температура замерзания и температура кипения — для воды равны 0 и 100 °С, а для раствора они соответственно ниже 0 °С и выше 100 °С. Кривые, отвечающие раствору, тем больше удалены от соответствующих кривых воды, чем концентрированнее раствор. Поэтому и разность между температурами кипения или замерзания воды и раствора тем больше, чем выше концентрация раствора.

Изучая замерзание и кипение растворов, Рауль установил, что для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания пропорциональны концентрации раствора:

$$\Delta t_{кип} = Em; \qquad \Delta t_{зам} = Km$$

Здесь m — молярная концентрация (моляльность); E и K — эбуллиоскопическая* и криоскопическая** постоянные, зависящие только от природы растворителя, но не зависящие от природы растворенного вещества. Для воды криоскопическая постоянная K равна 1,86, эбуллиоскопическая постоянная E равна 0,52. Для бензола $K = 5{,}07$, $E = 2{,}6$.

На измерениях температур кипения и замерзания растворов основаны эбуллиоскопический и криоскопический методы определения молекулярных масс веществ. Оба метода широко используются в химии, так как, применяя различные растворители, можно определять молекулярные массы разнообразных веществ.

Пример. При растворении 2,76 г глицерина в 200 г воды температура замерзания понизилась на 0,279 градусов. Определить молекулярную массу глицерина.

Находим, сколько граммов глицерина приходится в растворе на 1000 г воды:

$$p = 2{,}76 \cdot 1000/200 = 13{,}8 \text{ г}$$

Выражаем моляльность раствора (m) через массу глицерина (p), приходящуюся на 1000 г воды, и его молярную массу (M):

$$m = p/M = 13{,}8/M$$

Подставляем данные в уравнение:

$$\Delta t_{зам} = Km; \qquad 0{,}279 = 1{,}86 \cdot 13{,}8/M$$

Отсюда молярная масса глицерина $M = 92$ г/моль, а молекулярная масса равна 92.

---

* От лат. «ebullire» — выкипать.
** От греч. «криос» — холод.

Глава VIII РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

81. Особенности растворов солей, кислот и оснований. В главе VII мы познакомились с законами, которым подчиняются разбавленные растворы. Справедливость этих законов подтверждается результатами многих экспериментов. Однако имеются вещества, растворы которых сильно отклоняются от всех рассмотренных законов. К подобным веществам относятся соли, кислоты и щелочи. Для них осмотическое давление, понижение давления пара, изменения температур кипения и замерзания всегда больше, чем это отвечает концентрации раствора.

Например, понижение температуры замерзания раствора, содержащего 1 г NaCl в 100 г воды, почти вдвое превышает $\Delta t_{зам}$, вычисленное по закону Рауля. Во столько же раз и осмотическое давление этого раствора больше теоретической величины.

Как указывалось в § 78, величина осмотического давления выражается уравнением:

$$P = CRT$$

Чтобы распространить это уравнение на растворы с «ненормальным» осмотическим давлением, Ванг-Гофф ввел в него поправочный коэффициент i (изотонический* коэффициент), показывающий, во сколько раз осмотическое давление данного раствора больше «нормального»:

$$P = iCRT$$

Коэффициент i определялся для каждого раствора экспериментальным путем — например, по понижению давления пара, или по понижению температуры замерзания, или по повышению температуры кипения.

Обозначим через P' осмотическое давление раствора, через $\Delta t'_{кип}$ — повышение температуры кипения, $\Delta t'_{зам}$ — понижение температуры замерзания раствора, не подчиняющегося законам Вант-Гоффа и Рауля, а через P, $\Delta t_{кип}$ и $\Delta t_{зам}$ — значения тех же величин, вычисленные теоретически по концентрации раствора. Поскольку и осмотическое давление, и изменения температур замерзания и кипения пропорциональны числу находящихся в растворе частиц растворенного вещества, то коэффициент i можно выразить отношениями:

$$i = P'/P = \Delta t'_{кип}/\Delta t_{кип} = \Delta t'_{зам}/\Delta t_{зам}$$

Значения коэффициента i, найденные Вант-Гоффом для 0,2 н.

---

* От греч. «изос» — равный и «тонос» — напряжение, давление.

растворов некоторых солей по понижению их температур замерзания, приведены в табл. 11.

Таблица 11. Значение коэффициента i для 0,2 н. растворов некоторых солей

Соль	Формула	Понижение температуры замерзания		$i=\frac{\Delta t'_{зам}}{\Delta t_{зам}}$
		наблюдаемое $(\Delta t'_{зам})$	вычисленное по формуле Рауля $(\Delta t_{зам})$	
Хлорид калия	KCl	0,673	0,372	1,81
Нитрат калия	KNO_3	0,664	0,372	1,78
Хлорид магния	$MgCl_2$	0,519	0,186	2,79
Нитрат кальция	$Ca(NO_3)_2$	0,461	0,186	2,48

Данные табл. 11 показывают, что коэффициент i для различных солей различен. С разбавлением раствора он растет, приближаясь к целым числам 2, 3, 4. Для солей аналогичного состава эти числа одинаковы. Например, для всех солей, образованных одновалентными металлами и одноосновными кислотами, при достаточном разбавлении их растворов коэффициент i приближается к 2; для солей, образованных двухвалентными металлами и одноосновными кислотами, — к 3.

Итак, соли, кислоты и основания растворяясь в воде, создают значительно большее осмотическое давление, чем эквимолекулярные количества всех остальных веществ. Как же объяснить это явление?

Отметим, что аналогичное явление наблюдается в отношении некоторых газов или веществ, переходящих в газообразное состояние. Например, пары пентахлорида фосфора PCl_5, иода и некоторых других веществ при нагревании в закрытом сосуде обнаруживают более высокое давление, чем следует по закону Гей-Люссака.

Для газов это явление объясняется диссоциацией. Если, например, PCl_5 полностью разложится на PCl_3 и Cl_2, то понятно, что при неизменном объеме давление, зависящее от числа частиц, должно увеличиться вдвое. При неполной диссоциации, когда только часть молекул подверглась разложению, давление также возрастает, но менее, чем вдвое.

Естественно было предположить, что в растворах, обладающих ненормально высоким осмотическим давлением, молекулы растворенного вещества тоже распадаются на какие-то более мелкие частицы, так что общее число частиц в растворе возрастает. А поскольку осмотическое давление зависит от числа частиц растворенного вещества, находящихся в единице объема раствора, то с увеличением этого числа оно тоже увеличивается. Такое предположение впервые было высказано в 1887 г. шведским ученым

Аррениусом * и легло в основу его теории, объясняющей поведение солей, кислот и оснований в водных растворах.

Водные растворы солей, кислот и оснований обладают еще одной особенностью — они проводят электрический ток. При этом большинство твердых солей и оснований в безводном состоянии, а также безводные кислоты обладают очень слабой электрической проводимостью; плохо проводит электрический ток и вода. Очевидно, что при образовании растворов подобные вещества претерпевают какие-то изменения, обусловливающие возникновение высокой электрической проводимости. Как мы увидим ниже, эти изменения заключаются в диссоциации соответствующих веществ на ионы, которые и служат переносчиками электрического тока.

Вещества, проводящие электрический ток своими ионами, называются электролитами. При растворении в воде и в ряде неводных растворителей свойства электролитов проявляют соли, кислоты и основания. Электролитами являются также многие расплавленные соли, оксиды и гидроксиды, а также некоторые соли и оксиды в твердом состоянии.

82. Теория электролитической диссоциации. Аррениус обратил внимание на тесную связь между способностью растворов солей, кислот и оснований проводить электрический ток и отклонениями растворов этих веществ от законов Вант-Гоффа и Рауля. Он показал, что по электрической проводимости раствора можно рассчитать его осмотическое давление, а следовательно, и поправочный коэффициент i. Значения i, вычисленные им из электрической проводимости, хорошо совпали с величинами, найденными для тех же растворов иными методами.

Причиной чрезмерно высокого осмотического давления растворов электролитов является, согласно Аррениусу, диссоциация электролитов на ионы. Вследствие этого, с одной стороны, увеличивается общее число частиц в растворе, а следовательно, возрастают осмотическое давление, понижение давления пара и изменения температур кипения и замерзания, с другой — ионы обусловливают способность раствора проводить электрический ток.

Эти предположения в дальнейшем были развиты в стройную теорию, получившую название теории электролитической диссоциации. Согласно этой теории, при растворении в воде электролиты распадаются (диссоциируют) на положительно и отрицательно заряженные ионы. Положительно заряженные ионы называются катионами; к ним относятся, например, ионы водорода и металлов. Отрицательно заряженные ионы называются

* Сванте Аррениус (1859—1927), профессор университета в Стокгольме и директор Нобелевского института. Предложил теорию, объясняющую свойства растворов солей, кислот и оснований и получившую название теории электролитической диссоциации. Аррениусу принадлежит также ряд исследований по астрономии, космической физике и в области приложения физико-химических законов к биологическим процессам.

анионами; к ним принадлежат ионы кислотных остатков и гидроксид-ионы. Как и молекулы растворителя, ионы в растворе находятся в состоянии неупорядоченного теплового движения.

Процесс электролитической диссоциации изображают, пользуясь химическими уравнениями. Например, диссоциация HCl выразится уравнением:

$$HCl = H^+ + Cl^-$$

Распад электролитов на ионы объясняет отклонения от законов Вант-Гоффа и Рауля, о которых говорилось в начале этой главы. В качестве примера мы приводили понижение температуры замерзания раствора NaCl. Теперь нетрудно понять, почему понижение температуры замерзания этого раствора столь велико. Хлорид натрия переходит в раствор в виде ионов Na^+ и Cl^-. При этом из одного моля NaCl получается не $6{,}02 \cdot 10^{23}$ частиц, а вдвое большее их число. Поэтому и понижение температуры замерзания в растворе NaCl должно быть вдвое больше, чем в растворе неэлектролита той же концентрации.

Точно так же в очень разбавленном растворе хлорида бария, диссоциирующего согласно уравнению

$$BaCl_2 = Ba^{2+} + 2Cl^-$$

осмотическое давление оказывается в 3 раза больше, чем вычисленное по закону Вант-Гоффа, так как число частиц в растворе в 3 раза больше, чем если бы хлорид бария находился в нем в виде молекул $BaCl_2$.

Таким образом, особенности водных растворов электролитов, противоречащие с первого взгляда законам Вант-Гоффа и Рауля, были объяснены на основе этих же законов.

Однако теория Аррениуса не учитывала всей сложности явлений в растворах. В частности, она рассматривала ионы как свободные, независимые от молекул растворителя частицы. Теории Аррениуса противостояла химическая, или гидратная, теория растворов Менделеева, в основе которой лежало представление о взаимодействии растворенного вещества с растворителем. В преодолении кажущегося противоречия обеих теорий большая заслуга принадлежит русскому ученому И. А. Каблукову *, впервые высказавшему предположение о гидратации ионов. Развитие этой идеи привело в дальнейшем к объединению теорий Аррениуса и Менделеева.

83. Процесс диссоциации. В зависимости от структуры растворяющегося вещества в безводном состоянии его диссоциация протекает по-разному. Наиболее типичны при этом два случая. Один из них — это диссоциация растворяющихся солей, т. е. кристаллов

* Иван Алексеевич Каблуков (1857—1942) занимался изучением электрической проводимости растворов. Его работа «Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учением о химическом равновесии» оказала большое влияние на развитие физической химии в России и способствовала углублению теории электролитической диссоциации.

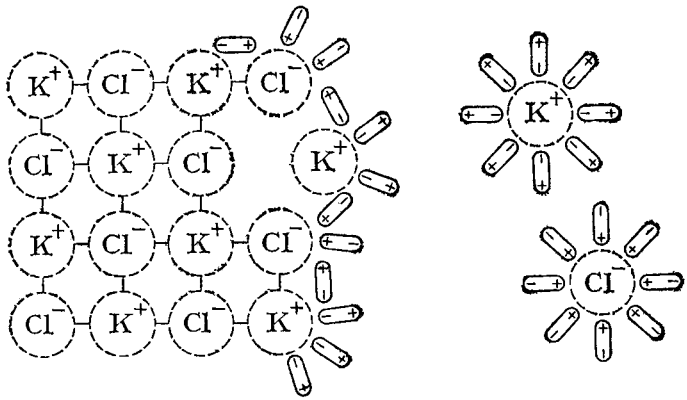


Рис. 80. Схема растворения соли.

с ионной структурой, второй — диссоциация при растворении кислот, т. е. веществ, состоящих из полярных молекул.

Когда кристалл соли, например, хлорида калия, попадает в воду, то расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды (ион-дипольное взаимодействие). К ионам калия молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами, а к хлорид-ионам — положительными (рис. 80). Но, если ионы притягивают к себе молекулы воды, то и молекулы воды с такой же силой притягивают к себе ионы. В то же время притянутые молекулы воды испытывают толчки со стороны других молекул, находящихся в движении. Этих толчков вместе с тепловыми колебаниями ионов в кристалле оказывается достаточно для отделения ионов от кристалла и перехода их в раствор. Вслед за первым слоем ионов в раствор переходит следующий слой, и таким образом идет постепенное растворение кристалла.

Иначе протекает диссоциация полярных молекул (рис. 81). Молекулы воды, притянувшиеся к концам полярной молекулы (диполь-дипольное взаимодействие), вызывают расхождение ее полюсов — поляризуют молекулу. Такая поляризация в сочетании с колебательным тепловым движением атомов в рассматриваемой молекуле, а также с непрерывным тепловым движением окружающих ее молекул воды приводит в конечном счете к распаду полярной молекулы на ионы. Как и в случае растворения ионного кристалла,

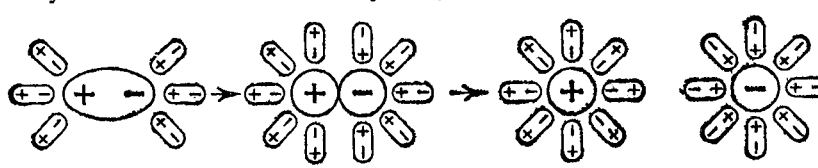


Рис. 81. Схема диссоциации полярных молекул в растворе.

эти ионы гидратируются. При этом ион водорода H^+ (т. е. протон) оказывается прочно связанным с молекулой воды в ион гидроксония H_3O^+. Так, при растворении в воде хлороводорода происходит процесс, который схематически можно выразить уравнением:

$$H_2O + HCl = H_3O^+ + Cl^-$$

В результате этого процесса молекула HCl расщепляется таким образом, что общая пара электронов остается у атома хлора, который превращается в ион Cl^-, а протон, внедряясь в электронную оболочку атома кислорода в молекуле воды, образует ион гидроксония H_3O^+.

Подобного же рода процессы происходят и при растворении в воде других кислот, например, азотной:

$$H_2O + HNO_3 = H_3O^+ + NO_3^-$$

Перешедшие в раствор ионы остаются связанными с молекулами воды и образуют гидраты ионов. Иначе говоря, в результате диссоциации образуются не свободные ионы, а соединения ионов с молекулами растворителя. В общем случае любого растворителя эти соединения называются сольватами ионов. Но в уравнениях диссоциации обычно пишут формулы ионов, а не их гидратов или сольватов, тем более что число молекул растворителя, связанных с ионами, изменяется в зависимости от концентрации раствора и других условий.

Диссоциации веществ как ионного, так и молекулярного строения способствует полярность молекул растворителя. Поэтому не только вода, но и другие жидкости, состоящие из полярных молекул (муравьиная кислота, этиловый спирт, аммиак и другие), также являются ионизирующими растворителями: соли, кислоты и основания, растворенные в этих жидкостях, диссоциируют на ионы.

84. Степень диссоциации. Сила электролитов. Если бы электролиты полностью диссоциировали на ионы, то осмотическое давление (и другие пропорциональные ему величины) всегда было бы в целое число раз больше значений, наблюдаемых в растворах неэлектролитов. Но еще Вант-Гофф установил, что коэффициент i выражается дробными числами, которые с разбавлением раствора возрастают, приближаясь к целым числам.

Аррениус объяснил этот факт тем, что лишь часть электролита диссоциирует в растворе на ионы, и ввел понятие степени диссоциации. *Степенью диссоциации электролита называется отношение числа его молекул, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу его молекул в растворе.*

Позже было установлено, что электролиты можно разделить на две группы: сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты в водных растворах диссоциированы практически нацело. Понятие степени диссоциации к ним по существу неприменимо, а отклоне-

ние изотонического коэффициента i от целочисленных значений объясняется другими причинами (см. § 86). Слабые электролиты в водных растворах диссоциируют только частично, и в растворе устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами.

К сильным электролитам принадлежат почти все соли; из важнейших кислот и оснований к ним относятся HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, HCl, HBr, HI, KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$.

К слабым электролитам относится большинство органических кислот, а из важнейших неорганических соединений к ним принадлежат H_2CO_3, H_2S, HCN, H_2SiO_3 и NH_4OH.

Степень диссоциации принято обозначать греческой буквой α и выражать либо в долях единицы, либо в процентах. Так, для 0,1 н. раствора CH_3COOH $\alpha = 0{,}013$ (или 1,3 %), а для 0,1 н. раствора HCN $\alpha = 10^{-4}$ (или 0,01 %).

85. Константа диссоциации. К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между молекулами и ионами, можно применить законы химического равновесия и записать выражение константы равновесия. Например, для диссоциации уксусной кислоты

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

константа равновесия имеет вид

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Здесь в числителе дроби стоят концентрации ионов — продуктов диссоциации, а в знаменателе — концентрация недиссоциированных молекул.

Константа равновесия, отвечающая диссоциации слабого электролита, называется константой диссоциации. Величина K зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры, но не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность данной кислоты или данного основания распадаться на ионы: чем выше K, тем легче электролит диссоциирует.

Многоосновные кислоты, а также основания двух- и более валентных металлов диссоциируют ступенчато. В растворах этих веществ устанавливаются сложные равновесия, в которых участвуют ионы различного заряда. Например, диссоциация угольной кислоты происходит в две ступени:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

Первое равновесие — диссоциация по первой ступени — характеризуется константой диссоциации, обозначаемой K_1:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

а второе — диссоциация по второй ступени — константой диссоциации K_2:

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Суммарному равновесию

$$H_2CO_3 \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-}$$

отвечает суммарная константа диссоциации K:

$$K = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

Величины K, K_1 и K_2 связаны друг с другом соотношением:

$$K = K_1K_2$$

Аналогичные соотношения характеризуют и ступенчатую диссоциацию оснований многовалентных металлов. Например, двум ступеням диссоциации гидроксида железа(II)

$$Fe(OH)_2 \rightleftarrows FeOH^+ + OH^-$$

$$FeOH^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + OH^-$$

отвечают константы диссоциации:

$$K_1 = \frac{[FeOH^+][OH^-]}{[Fe(OH)_2]} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]}{[FeOH^+]}$$

Суммарной диссоциации

$$Fe(OH)_2 \rightleftarrows Fe^{2+} + 2OH^-$$

отвечает константа:

$$K = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]^2}{[Fe(OH)_2]}$$

При этом

$$K = K_1K_2$$

При ступенчатой диссоциации веществ распад по последующей ступени всегда происходит в меньшей степени, чем по предыдущей (по второй меньше, чем по первой и т. д.). Иначе говоря, соблюдается неравенство:

$$K_1 > K_2 > K_3 \ldots$$

Это объясняется тем, что энергия, которую нужно затратить для отрыва иона, минимальна при его отрыве от нейтральной молекулы и становится больше при диссоциации по каждой следующей ступени.

Если обозначить концентрацию электролита, распадающегося на два иона, через C, а степень его диссоциации в данном растворе через α, то концентрация каждого из ионов будет $C\alpha$, а концентрация недиссоциированных молекул $C(1-\alpha)$. Тогда уравне-

ние константы диссоциации принимает вид:

$$K = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} \quad \text{или} \quad K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C$$

Это уравнение выражает закон разбавления Оствальда. Оно дает возможность вычислять степень диссоциации при различных концентрациях электролита, если известна его константа диссоциации. Пользуясь этим уравнением, можно также вычислить константу диссоциации электролита, зная его степень диссоциации при той или иной концентрации.

Для растворов, в которых диссоциация электролита очень мала, уравнение закона Оствальда упрощается. Поскольку в таких случаях $\alpha \ll 1$, то величиной α в знаменателе правой части уравнения можно пренебречь. При этом уравнение принимает вид:

$$K \cong \alpha^2 C \quad \text{или} \quad \alpha \cong \sqrt{K/C}$$

Это уравнение наглядно показывает связь, существующую между концентрацией слабого электролита и степенью его диссоциации: *степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора.*

Полученный вывод вытекает из природы явления диссоциации. Как всякое химическое равновесие, равновесие в растворе слабого электролита является динамическим, т. е. при его установлении протекают с равными скоростями два процесса: процесс диссоциации и обратный ему процесс образования молекул из ионов. При этом разбавление раствора не препятствует первому из этих процессов — диссоциации. Однако процесс образования молекул из ионов в результате разбавления затрудняется: для образования молекулы должно произойти столкновение ионов, вероятность которого с разбавлением уменьшается.

Таблица 12. **Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 25 °С**

Электролит		Константа диссоциации	Электролит		Константа диссоциации
название	формула		название	формула	
Азотистая кислота	HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	Угольная кислота	H_2CO_3	$K_1 = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$
Пероксид водорода	H_2O_2	$K_1 \cong 10^{-12}$ $K_2 \cong 10^{-25}$	Уксусная кислота	CH_3COOH	$2 \cdot 10^{-5}$
Кремниевая кислота	H_2SiO_3	$K_1 \cong 10^{-10}$ $K_2 \cong 10^{-12}$	Фтороводород	HF	$7 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота	H_2SO_3	$K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$	Циановодород (синильная кислота)	HCN	$8 \cdot 10^{-10}$
Сероводород	H_2S	$K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 10^{-14}$			
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	$K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1 \cdot 10^{-12}$	Гидроксид аммония	NH_4OH	$2 \cdot 10^{-5}$

В табл. 12 приведены значения констант диссоциации некоторых слабых электролитов.

86. Сильные электролиты. В водных растворах сильные электролиты обычно полностью диссоциированы. Поэтому число ионов в них больше, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. И если в растворах слабых электролитов концентрация ионов мала, расстояния между ними велики и взаимодействие ионов друг с другом незначительно, то в не очень разбавленных растворах сильных электролитов среднее расстояние между ионами вследствие значительной концентрации сравнительно мало. Например, в насыщенном растворе хлорида натрия среднее расстояние между ионами всего только в 2 раза больше, чем в кристаллах NaCl. При этом силы межионного притяжения и отталкивания довольно велики. В таких растворах ионы не вполне свободны, движение их стеснено взаимным притяжением друг к другу. Благодаря этому притяжению каждый ион как бы окружен шарообразным роем противоположно заряженных ионов, получившим название «ионной атмосферы».

В отсутствие внешнего электрического поля ионная атмосфера симметрична и силы, действующие на центральный ион, взаимно уравновешиваются. Если же приложить к раствору постоянное электрическое поле, то разноименно заряженные ионы будут перемещаться в противоположных направлениях. При этом каждый ион стремится двигаться в одну сторону, а окружающая его ионная атмосфера — в противоположную, вследствие чего направленное перемещение иона замедляется, а следовательно, уменьшается число ионов, проходящих через раствор в единицу времени, т. е. сила тока. Чем больше концентрация раствора, тем сильнее проявляется тормозящее действие ионной атмосферы на электрическую проводимость раствора. Значения степени диссоциации хлорида калия, вычисленные при 18 °С по электрической проводимости его растворов, показывают, что с ростом концентрации α падает:

Концентрация KCl, моль/л	0,01	0,1	1	2
α, %	94,2	86,2	75,6	71,2

Однако падение степени диссоциации объясняется не образованием молекул, а увеличением тормозящего действия ионной атмосферы. В связи с этим, определяемое по электрической проводимости (или другими методами) значение степени диссоциации сильных электролитов называется *кажущейся степенью диссоциации*.

Аналогично силы межионного притяжения и отталкивания влияют и на величину осмотического давления, которая, несмотря на полную диссоциацию, все же меньше, чем следовало бы ожидать при удвоенном, утроенном и большем числе частиц. Следовательно, все свойства раствора электролита, зависящие от концен-

трации ионов, проявляются так, как если бы число ионов в растворе было меньше, чем это соответствует полной диссоциации электролита.

Для оценки состояния ионов в растворе пользуются величиной, называемой активностью.

Под активностью иона понимают ту эффективную, условную концентрацию его, соответственно которой он действует при химических реакциях. Активность иона a равна его концентрации C, умноженной на коэффициент активности f:

$$a = fC$$

Коэффициенты активности различных ионов различны. Кроме того, они изменяются при изменении условий, в частности, при изменении концентрации раствора. В концентрированных растворах коэффициент активности обычно меньше единицы, а с разбавлением раствора он приближается к единице. Значение f, меньшее единицы, указывает на взаимодействие между ионами, приводящее к их взаимному связыванию. Если же коэффициент активности близок к единице, то это свидетельствует о слабом межионном взаимодействии. Действительно, в очень разбавленных растворах средние расстояния между ионами настолько велики, что действие межионных сил почти не проявляется.

В разбавленных растворах природа ионов мало влияет на значения их коэффициентов активности. Приближенно можно считать, что коэффициент активности данного иона зависит только от его заряда и от ионной силы раствора I, под которой понимают полусумму произведений концентраций всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда:

$$I = {}^1/_2 \left(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \ \ldots \ + C_n z_n^2\right)$$

Вычислим, например, ионную силу раствора, содержащего 0,1 моль/л хлорида натрия и 0,1 моль/л хлорида бария. Здесь концентрация ионов Na^+ (C_1) равна 0,1 моль/л, $z_1 = 1$; концентрация ионов Ba^{2+} (C_2) равна 0,1 моль/л, $z_2 = 2$; общая концентрация хлорид-ионов (C_3) составляет $0{,}1 + 0{,}1 \cdot 2 = 0{,}3$ моль/л, $z_3 = -1$. Таким образом

$$I = {}^1/_2 \left[0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 2^2 + 0{,}3\,(-1)^2\right] = {}^1/_2\,(0{,}1 + 0{,}4 + 0{,}3) = 0{,}4$$

Таблица 13. **Коэффициенты активности ионов f при различных ионных силах раствора**

Ионная сила раствора I	Заряд иона z			Ионная сила раствора I	Заряд иона z		
	±1	±2	±3		±1	±2	±3
0,05	0,84	0,50	0,21	0,3	0,81	0,42	0,14
0,1	0,81	0,44	0,16	0,4	0,82	0,45	0,17
0,2	0,80	0,41	0,14	0,5	0,84	0,50	0,21

В табл. 13 приведены значения коэффициентов активности для ионов разного заряда при различных ионных силах раствора. Пользуясь данными этой

таблицы, нетрудно, например, установить, что в упомянутом выше растворе коэффициенты активности однозарядных ионов Na^+ и Cl^- одинаковы и равны 0,82, а коэффициент активности двухзарядного иона Ba^{2+} равен 0,45.

Если пользоваться значениями активности, то законы химического равновесия можно применять и к сильным электролитам. В частности, при этом можно получить значения констант диссоциации сильных кислот. В выражении константы диссоциации вместо концентраций ионов и недиссоциированных молекул будут стоять их активности. Несмотря на некоторую формальность такого рода констант, они полезны, так как дают возможность сравнивать друг с другом свойства сильных кислот. В табл. 14 приведены константы диссоциации некоторых сильных кислот, выраженные через активности.

Таблица 14. **Константы диссоциации некоторых сильных кислот в водных растворах при 25 °С**

Кислота	Формула	Константа диссоциации K
Азотная	HNO_3	43,6
Бромоводород	HBr	10^9
Иодоводород	HI	10^{11}
Марганцовая	$HMnO_4$	200
Серная	H_2SO_4	$K_1 = 1000$; $K_2 = 10^{-2}$
Хлороводород	HCl	10^7

87. Свойства кислот, оснований и солей с точки зрения теории электролитической диссоциации. Рассмотрим в свете теории электролитической диссоциации свойства веществ, которые в водных растворах проявляют свойства электролитов.

Кислоты. Для кислот характерны следующие общие свойства:

а) способность взаимодействовать с основаниями с образованием солей;

б) способность взаимодействовать с некоторыми металлами с выделением водорода;

в) способность изменять цвета индикаторов, в частности, вызывать красную окраску лакмуса;

г) кислый вкус.

При диссоциации любой кислоты образуются ионы водорода. Поэтому все свойства, которые являются общими для водных растворов кислот, мы должны объяснить присутствием гидратированных ионов водорода. Это они вызывают красный цвет лакмуса, сообщают кислотам кислый вкус и т. д. С устранением ионов водорода, например при нейтрализации, исчезают и кислотные свойства. Поэтому теория электролитической диссоциации определяет *кислоты как электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием ионов водорода.*

У сильных кислот, диссоциирующих нацело, свойства кислот проявляются в большей степени, у слабых — в меньшей. Чем лучше кислота диссоциирует, т. е. чем больше ее константа диссоциации, тем она сильнее.

Сравнивая данные, приведенные в табл. 12 и 14, можно заметить, что величины констант диссоциации кислот изменяются в очень широких пределах. В частности, константа диссоциации циановодорода много меньше, чем уксусной кислоты. И хотя обе эти кислоты — слабые, все же уксусная кислота значительно сильнее циановодорода. Величины первой и второй констант диссоциации серной кислоты показывают, что в отношении первой ступени диссоциации H_2SO_4 — сильная кислота, а в отношении второй — слабая. Кислоты, константы диссоциации которых лежат в интервале $10^{-4} — 10^{-2}$, иногда называют кислотами средней силы. К ним, в частности, относятся ортофосфорная и сернистая кислоты (в отношении диссоциации по первой ступени).

Основания. Водные растворы оснований обладают следующими общими свойствами:

а) способностью взаимодействовать с кислотами с образованием солей;

б) способностью изменять цвета индикаторов иначе, чем их изменяют кислоты (например, они вызывают синюю окраску лакмуса);

в) своеобразным «мыльным» вкусом.

Поскольку общим для всех растворов оснований является присутствие в них гидроксид-ионов, то ясно, что носителем основных свойств является гидроксид-ион. Поэтому с точки зрения теории электролитической диссоциации *основания — это электролиты, диссоциирующие в растворах с отщеплением гидроксид-ионов.*

Сила оснований, как и сила кислот, зависит от величины константы диссоциации. *Чем больше константа диссоциации данного основания, тем оно сильнее.*

Существуют гидроксиды, способные вступать во взаимодействие и образовывать соли не только с кислотами, но и с основаниями. К таким гидроксидам принадлежит гидроксид цинка. При взаимодействии его, например, с соляной кислотой получается хлорид цинка

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$

а при взаимодействии с гидроксидом натрия — цинкат натрия:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Гидроксиды, обладающие этим свойством, называются амфотерными гидроксидами, или амфотерными электролитами. К таким гидроксидам кроме гидроксида цинка относятся гидроксиды алюминия, хрома и некоторые другие.

Явление амфотерности объясняется тем, что в молекулах амфотерных электролитов прочность связи между металлом и кислородом незначительно отличается от прочности связи между кислородом и водородом. Диссоциация таких молекул возможна, следовательно, по местам обеих этих связей. Если обозначить амфотерный электролит формулой ROH, то его диссоциацию можно выразить схемой:

$$H^+ + RO^- \rightleftarrows ROH \rightleftarrows R^+ + OH^-$$

Таким образом, в растворе амфотерного электролита существует сложное равновесие, в котором участвуют продукты диссоциации как по типу кислоты, так и по типу основания.

Явление амфотерности наблюдается также среди некоторых органических соединений. Важную роль оно играет в биологической химии; например, белки — амфотерные электролиты.

Соли. Соли можно определить как электролиты, которые при растворении в воде диссоциируют, отщепляя положительные ионы, отличные от ионов водорода, и отрицательные ионы, отличные от гидроксид-ионов. Таких ионов, которые были бы общими для водных растворов всех солей, нет; поэтому соли и не обладают общими свойствами. Как правило, соли хорошо диссоциируют, и тем лучше, чем меньше заряды ионов, образующих соль.

При растворении кислых солей в растворе образуются катионы металла, сложные анионы кислотного остатка, а также ионы, являющиеся продуктами диссоциации этого сложного кислотного остатка, в том числе ионы H^+. Например, при растворении гидрокарбоната натрия диссоциация протекает согласно следующим уравнениям:

$$NaHCO_3 = Na^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$$

При диссоциации основных солей образуются анионы кислоты и сложные катионы, состоящие из металла и гидроксогрупп. Эти сложные катионы также способны к диссоциации. Поэтому в растворе основной соли присутствуют ионы OH^-. Например, при растворении хлорида гидроксомагния диссоциация протекает согласно уравнениям:

$$MgOHCl = MgOH^+ + Cl^-$$

$$MgOH^+ = Mg^{2+} + OH^-$$

Таким образом, теория электролитической диссоциации объясняет общие свойства кислот присутствием в их растворах ионов водорода, а общие свойства оснований — присутствием в их растворах гидроксид-ионов. Это объяснение не является, однако, общим. Известны химические реакции, протекающие с участием кислот и оснований, к которым теория электролитической диссоциации неприменима. В частности, кислоты и основания могут

реагировать друг с другом, не будучи диссоциированы на ионы. Так, безводный хлороводород, состоящий только из молекул, легко реагирует с безводными основаниями. Кроме того, известны вещества, не имеющие в своем составе гидроксогрупп, но проявляющие свойства оснований. Например, аммиак взаимодействует с кислотами и образует соли (соли аммония), хотя в его составе нет групп OH. Так, с хлороводородом он образует типичную соль — хлорид аммония:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Изучение подобного рода реакций, а также реакций, протекающих в неводных средах, привело к созданию более общих представлений о кислотах и основаниях. К важнейшим из современных теорий кислот и оснований принадлежит протонная теория, выдвинутая в 1923 г.

Согласно протонной теории, кислотой является донор протона, т. е. частица (молекула или ион), которая способна отдавать ион водорода — протон, а основанием — акцептор протона, т. е. частица (молекула или ион), способная присоединять протон. Соотношение между кислотой и основанием определяется схемой:

$$\text{Основание} + \text{Протон} \rightleftarrows \text{Кислота}$$

Связанные этим соотношением основание и кислота называются сопряженными. Например, ион HSO_4^- является основанием, сопряженным кислоте H_2SO_4.

Реакцию между кислотой и основанием протонная теория представляет схемой:

$$(\text{Кислота})_1 + (\text{Основание})_2 = (\text{Кислота})_2 + (\text{Основание})_1$$

Например, в реакции

$$HCl + NH_3 = NH_4^+ + Cl^-$$

ион Cl^- — основание, сопряженное кислоте HCl, а ион NH_4^+ — кислота, сопряженная основанию NH_3.

Существенным в протонной теории является то положение, что вещество проявляет себя как кислота или как основание в зависимости от того, с каким другим веществом оно вступает в реакцию. Важнейшим фактором при этом является энергия связи вещества с протоном. Так, в ряду $NH_3 — H_2O — HF$ эта энергия максимальна для NH_3 и минимальна для HF. Поэтому в смеси с NH_3 вода функционирует как кислота, а в смеси с HF — как основание:

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-; \qquad HF + H_2O = F^- + H_3O^+$$

88. Ионно-молекулярные уравнения. При нейтрализации любой сильной кислоты любым сильным основанием на каждый моль образующейся воды выделяется около 57,6 кДж теплоты:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O \qquad +57{,}53 \text{ кДж}$$
$$HNO_3 + KOH = KNO_3 + H_2O \qquad +57{,}61 \text{ кДж}$$

Это говорит о том, что подобные реакции сводятся к одному процессу. Уравнение этого процесса мы получим, если рассмотрим подробнее одну из приведенных реакций, например, первую. Перепишем ее уравнение, записывая сильные электролиты в ионной форме, поскольку они существуют в растворе в виде ионов, а слабые — в молекулярной, поскольку они находятся в растворе преимущественно в виде молекул (вода — очень слабый электролит, см. § 90):

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = Na^+ + Cl^- + H_2O$$

Рассматривая получившееся уравнение, видим, что в ходе реакции ионы Na^+ и Cl^- не претерпели изменений. Поэтому перепишем уравнение еще раз, исключив эти ионы из обеих частей уравнения. Получим:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Таким образом, реакции нейтрализации любой сильной кислоты любым сильным основанием сводятся к одному и тому же процессу — к образованию молекул воды из ионов водорода и гидроксид-ионов. Ясно, что тепловые эффекты этих реакций тоже должны быть одинаковы.

Строго говоря, реакция образования воды из ионов обратима, что можно выразить уравнением

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

Однако, как мы увидим ниже, вода — очень слабый электролит и диссоциирует лишь в ничтожно малой степени. Иначе говоря, равновесие между молекулами воды и ионами сильно смещено в сторону образования молекул. Поэтому практически реакция нейтрализации сильной кислоты сильным основанием протекает до конца.

При смешивании раствора какой-либо соли серебра с соляной кислотой или с раствором любой ее соли всегда образуется характерный белый творожистый осадок хлорида серебра:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$$
$$Ag_2SO_4 + CuCl_2 = 2AgCl\downarrow + CuSO_4$$

Подобные реакции также сводятся к одному процессу. Для того чтобы получить его ионно-молекулярное уравнение, перепишем, например, уравнение первой реакции, записывая сильные электролиты, как и в предыдущем примере, в ионной форме, а вещество, находящееся в осадке, в молекулярной:

$$Ag^+ + NO_3^- + H^+ + Cl^- = AgCl\downarrow + H^+ + NO_3^-$$

Как видно, ионы H^+ и NO_3^- не претерпевают изменений в ходе реакции. Поэтому исключим их и перепишем уравнение еще раз:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$$

Это и есть ионно-молекулярное уравнение рассматриваемого процесса.

Здесь также надо иметь в виду, что осадок хлорида серебра находится в равновесии с ионами Ag^+ и Cl^- в растворе, так что процесс, выраженный последним уравнением, обратим:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\downarrow$$

Однако, вследствие малой растворимости хлорида серебра, это равновесие очень сильно смещено вправо. Поэтому можно считать, что реакция образования AgCl из ионов практически доходит до конца.

Образование осадка AgCl будет наблюдаться всегда, когда в одном растворе окажутся в значительной концентрации ионы Ag^+ и Cl^-. Поэтому с помощью ионов серебра можно обнаружить присутствие в растворе ионов Cl^- и, наоборот, с помощью хлорид-ионов — присутствие ионов серебра; ион Cl^- может служить реактивом на ион Ag^+, а ион Ag^+ — реактивом на ион Cl^-.

В дальнейшем мы будем широко пользоваться ионно-молекулярной формой записи уравнений реакций с участием электролитов.

Для составления ионно-молекулярных уравнений надо знать, какие соли растворимы в воде и какие практически нерастворимы. Общая характеристика растворимости в воде важнейших солей приведена в табл. 15.

Таблица 15. Растворимость важнейших солей в воде

Анионы и катионы	Растворимость солей
NO_3^-	Растворимы все соли
Cl^-	Растворимы все соли, кроме AgCl, CuCl, $PbCl_2$ и Hg_2Cl_2
SO_4^{2-}	Растворимы все соли, кроме $BaSO_4$, $SrSO_4$ и $PbSO_4$; малорастворим $CaSO_4$
CO_3^{2-}	Из средних солей растворимы только соли натрия, калия и аммония
PO_4^{3-}	То же
Na^+, K^+, NH_4^+	Растворимы почти все соли

Ионно-молекулярные уравнения помогают понять особенности протекания реакций между электролитами. Рассмотрим в качестве примера несколько реакций, протекающих с участием слабых кислот и оснований.

Как уже говорилось, нейтрализация любой сильной кислоты любым сильным основанием сопровождается одним и тем же тепловым эффектом, так как она сводится к одному и тому же

процессу — образованию молекул воды из ионов водорода и гидроксид-иона. Однако при нейтрализации сильной кислоты слабым основанием, слабой кислоты сильным или слабым основанием тепловые эффекты различны. Напишем ионно-молекулярные уравнения подобных реакций.

Нейтрализация слабой кислоты (уксусной) сильным основанием (гидроксидом натрия):

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$

Здесь сильные электролиты — гидроксид натрия и образующаяся соль, а слабые — кислота и вода:

$$CH_3COOH + Na^+ + OH^- = CH_3COO^- + Na^+ + H_2O$$

Как видно, не претерпевают изменений в ходе реакции только ионы натрия. Поэтому ионно-молекулярное уравнение имеет вид:

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

Нейтрализация сильной кислоты (азотной) слабым основанием (гидроксидом аммония):

$$HNO_3 + NH_4OH = NH_4NO_3 + H_2O$$

Здесь в виде ионов мы должны записать кислоту и образующуюся соль, а в виде молекул — гидроксид аммония и воду:

$$H^+ + NO_3^- + NH_4OH = NH_4^+ + NO_3^- + H_2O$$

Не претерпевают изменений ионы NO_3^-. Опуская их, получаем ионно-молекулярное уравнение:

$$H^+ + NH_4OH = NH_4^+ + H_2O$$

Нейтрализация слабой кислоты (уксусной) слабым основанием (гидроксидом аммония):

$$CH_3COOH + NH_4OH = CH_3COONH_4 + H_2O$$

В этой реакции все вещества, кроме образующейся соли, — слабые электролиты. Поэтому ионно-молекулярная форма уравнения имеет вид:

$$CH_3COOH + NH_4OH = CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O$$

Сравнивая между собой полученные ионно-молекулярные уравнения, видим, что все они различны. Поэтому понятно, что неодинаковы и теплоты рассмотренных реакций.

Как уже указывалось, реакции нейтрализации сильных кислот сильными основаниями, в ходе которых ионы водорода и гидроксид-ионы соединяются в молекулу воды, протекают практически до конца. Реакции же нейтрализации, в которых хотя бы одно из исходных веществ — слабый электролит и при которых молекулы малодиссоциирующих веществ имеются не только в правой, но и

в левой части ионно-молекулярного уравнения, протекают не до конца. Они доходят до состояния равновесия, при котором соль сосуществует с кислотой и основанием, от которых она образована. Поэтому уравнения подобных реакций правильнее записывать как обратимые реакции:

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + H_2O$$

$$H^+ + NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + H_2O$$

$$CH_3COOH + NH_4OH \rightleftarrows CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O$$

89. Произведение растворимости. Мы знаем (§ 73), что при растворении твердого тела в воде растворение прекращается, когда получается насыщенный раствор, т. е. когда между растворяемым веществом и находящимися в растворе молекулами того же вещества установится равновесие. При растворении электролита, например соли, в раствор переходят не молекулы, а ионы; следовательно, и равновесие в насыщенном растворе устанавливается между твердой солью и перешедшими в раствор ионами. Например, в насыщенном растворе сульфата кальция устанавливается равновесие

$$\underset{\text{твердая соль}}{CaSO_4} \rightleftarrows \underset{\text{ионы в растворе}}{Ca^{2+} + SO_4^{2-}}$$

Константа равновесия для этого процесса выразится уравнением:

$$K = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4]}$$

Знаменатель дроби — концентрация твердой соли — представляет собою постоянную величину, которую можно ввести в константу. Тогда, обозначая $K[CaSO_4] = K'$, получим:

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = K'$$

Таким образом, *в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре.* Эта величина количественно характеризует способность электролита растворяться; ее называют произведением растворимости электролита и обозначают буквами ПР.

Заменив величину K' на $ПР_{CaSO_4}$, получим:

$$ПР_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Численное значение произведения растворимости электролита нетрудно найти, зная его растворимость. Например, растворимость сульфата кальция при 20 °С равна $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Это значит, что в насыщенном растворе концентрация каждого из ионов Ca^{2+} и

SO_4^{2-} равна $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Следовательно, произведение растворимости этой соли

$$ПР_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = (1{,}5 \cdot 10^{-2})^2 = 2{,}25 \cdot 10^{-4}$$

Приведенный расчет, сделанный на основе классической теории электролитической диссоциации, не вполне точен, так как здесь не учтено влияние на растворимость электролита электростатических сил, действующих между ионами. Если учесть это влияние, т. е. если вместо концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} перемножить их активности в насыщенном растворе $CaSO_4$, то величина произведения растворимости несколько уменьшится; уточненное значение $ПР_{CaSO_4}$ равно $1{,}3 \cdot 10^{-4}$.

В случае очень мало растворимых электролитов влияние указанных сил можно не принимать во внимание.

В тех случаях, когда электролит содержит два или несколько одинаковых ионов, концентрации этих ионов при вычислении произведения растворимости должны быть возведены в соответствующие степени. Например:

$$ПР_{PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

Знание произведения растворимости позволяет решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях, что особенно важно для аналитической химии. Надо, однако, иметь в виду, что *произведение растворимости, вычисленное без учета коэффициентов активности, является постоянной величиной только для малорастворимых электролитов* и при условии, что концентрации других находящихся в растворе ионов невелики. Это объясняется тем, что коэффициенты активности близки к единице только в очень разбавленных растворах (см. стр. 233). Для хорошо растворимых электролитов значение произведения концентраций ионов в насыщенном растворе может сильно изменяться в присутствии других веществ. Это происходит вследствие изменения коэффициентов активности ионов. Поэтому расчеты, производимые по произведению растворимости без учета коэффициентов активности, приводят в этих случаях к неверным результатам.

Таблица 16. **Произведения растворимости некоторых веществ при 25 °С**

Соединение	Произведение растворимости	Соединение	Произведение растворимости	Соединение	Произведение растворимости
AgCl	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$	$BaSO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	$CaSO_4$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	HgS	10^{-52}
AgI	$1 \cdot 10^{-16}$	$CaCO_3$	$5 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$
$Cu(OH)_2$	$2{,}2 \cdot 10^{-20}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$	ZnS	10^{-23}
$Zn(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-17}$	Cu_2S	$1 \cdot 10^{-48}$		

В табл. 16 приведены величины произведения растворимости некоторых малорастворимых соединений в воде.

90. Диссоциация воды. Водородный показатель. Чистая вода очень плохо проводит электрический ток, но все же обладает измеримой электрической проводимостью, которая объясняется небольшой диссоциацией воды на ионы водорода и гидроксид-ионы:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

По величине электрической проводимости чистой воды можно вычислить концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в воде. При 25 °С она равна 10^{-7} моль/л.

Напишем выражение для константы диссоциации воды:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Перепишем это уравнение следующим образом:

$$[H^+][OH^-] = [H_2O]\,K$$

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то концентрация недиссоциированных молекул H_2O в воде практически равна общей концентрации воды, т. е. 55,55 моль/л (1 л содержит 1000 г воды, т. е. 1000 : 18,02 = 55,55 моль). В разбавленных водных растворах концентрацию воды можно считать такой же. Поэтому, заменив в последнем уравнении произведение $[H_2O]\,K$ новой константой K_{H_2O}, будем иметь:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$$

Полученное уравнение показывает, что *для воды и разбавленных водных растворов при неизменной температуре произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная.* Эта постоянная величина называется ионным произведением воды. Численное значение ее нетрудно получить, подставив в последнее уравнение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов. В чистой воде при 25 °С $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Поэтому для указанной температуры *:

$$K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы, называются нейтральными растворами. При 25 °С, как уже сказано, в нейтральных растворах концентрация как ионов водорода, так и гидроксид-ионов равна 10^{-7} моль/л. В кислых растворах больше концентрация ионов водорода, в щелочных — концентрация гидроксид-ионов. Но какова бы ни была реакция раствора, произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов остается постоянным.

* При увеличении температуры значение ионного произведения воды возрастает. При 100 °С оно достигает $5{,}5 \cdot 10^{-13}$.

Если, например, к чистой воде добавить столько кислоты, чтобы концентрация ионов водорода повысилась до 10^{-3} моль/л, то концентрация гидроксид-ионов понизится так, что произведение $[H^+]\,[OH^-]$ останется равным 10^{-14}. Следовательно, в этом растворе концентрация гидроксид-ионов будет:

$$[OH^-] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Наоборот, если добавить к воде щелочи и тем повысить концентрацию гидроксид-ионов, например, до 10^{-5} моль/л, то концентрация ионов водорода составит:

$$[H^+] = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9} \text{ моль/л}$$

Эти примеры показывают, что если концентрация ионов водорода в водном растворе известна, то тем самым определена и концентрация гидроксид-ионов. Поэтому как степень кислотности, так и степень щелочности раствора можно количественно охарактеризовать концентрацией ионов водорода:

Нейтральный раствор	$[H^+] = 10^{-7}$ моль/л
Кислый »	$[H^+] > 10^{-7}$ моль/л
Щелочной »	$[H^+] < 10^{-7}$ моль/л

Кислотность или щелочность раствора можно выразить другим, более удобным способом: вместо концентрации ионов водорода указывают ее десятичный логарифм, взятый с обратным знаком. Последняя величина называется водородным показателем и обозначается через pH:

$$pH = -\lg [H^+]$$

Например, если $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л, то $pH = 5$; если $[H^+] = 10^{-9}$ моль/л, то $pH = 9$ и т. д. Отсюда ясно, что в нейтральном растворе ($[H^+] = 10^{-7}$ моль/л) $pH = 7$. В кислых растворах $pH < 7$, и тем меньше, чем кислее раствор. Наоборот, в щелочных растворах $pH > 7$, и тем больше, чем больше щелочность раствора.

Для измерения pH существуют различные методы. Приближенно реакцию раствора можно определить с помощью специальных реактивов, называемых индикаторами, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода. Наиболее распространенные индикаторы — метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин. В табл. 17 дана характеристика некоторых индикаторов.

Для многих процессов значение pH играет важную роль. Так, pH крови человека и животных имеет строго постоянное значение. Растения могут нормально произрастать лишь при значениях pH почвенного раствора, лежащих в определенном интервале, характерном для данного вида растения. Свойства природных вод, в частности их коррозионная активность, сильно зависят от их pH.

Таблица 17. **Важнейшие индикаторы**

Название индикатора	Цвет индикатора в различных средах		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной
Метиловый оранжевый	Красный ($pH < 3,1$)	Оранжевый ($3,1 < pH < 4,4$)	Желтый ($pH > 4,4$)
Метиловый красный	Красный ($pH < 4,2$)	Оранжевый ($4,2 < pH < 6,3$)	Желтый ($pH > 6,3$)
Фенолфталеин	Бесцветный ($pH < 8,0$)	Бледно-малиновый ($8,0 < pH < 9,8$)	Малиновый ($pH > 9,8$)
Лакмус	Красный ($pH < 5$)	Фиолетовый ($5 < pH < 8$)	Синий ($pH > 8$)

91. Смещение ионных равновесий. Равновесие в растворах электролитов, как и всякое химическое равновесие, сохраняется неизменным, пока определяющие его условия не меняются; изменение условий влечет за собой нарушение равновесия.

Так, равновесие нарушается при изменении концентрации одного из участвующих в этом равновесии ионов: при ее увеличении происходит процесс, в ходе которого эти ионы связываются. Например, если в раствор уксусной кислоты, диссоциирующей согласно уравнению

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

ввести какую-либо соль этой кислоты и тем самым увеличить концентрацию ионов CH_3COO^-, то, в соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие смещается влево, т. е. степень диссоциации уксусной кислоты уменьшается. Отсюда следует, что *введение в раствор слабого электролита одноименных ионов* (т. е. ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) *уменьшает степень диссоциации этого электролита.* Наоборот, уменьшение концентрации одного из ионов вызывает диссоциацию нового количества молекул. Например, при введении в раствор указанной кислоты гидроксид-ионов, связывающих ионы водорода, диссоциация кислоты возрастает.

Аналогично нарушается равновесие в случае малорастворимого электролита: всякий раз, как только произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в растворе превысит величину произведения растворимости, образуется осадок. Так, если к насыщенному раствору сульфата кальция добавить другой, хорошо растворимый электролит, содержащий общий с сульфатом кальция ион, например, сульфат калия, то вследствие увеличения концентрации ионов SO_4^{2-} равновесие сместится в сторону образования кристаллов $CaSO_4$; ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} будут удаляться из раствора, образуя осадок. Процесс будет идти до тех пор, пока

произведение концентраций этих ионов станет равно произведению растворимости $CaSO_4$. В итоге количество сульфата кальция в растворе уменьшится.

Таким образом, *растворимость электролита уменьшается от введения в раствор одноименных ионов.* Исключением являются те случаи, когда происходит связывание одного из находящихся в растворе ионов с вводимыми ионами в более сложные (комплексные) ионы (см. гл. XVIII).

На основании рассмотренных примеров можно сделать общий вывод.

Обязательным условием течения реакций между электролитами является удаление из раствора тех или иных ионов — например, вследствие образования слабо диссоциирующих веществ или веществ, выделяющихся из раствора в виде осадка или газа. Иначе говоря, реакции в растворах электролитов всегда идут в сторону образования наименее диссоциированных или наименее растворимых веществ.

Из этого, в частности, следует, что сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей. Например, при взаимодействии ацетата натрия с соляной кислотой реакция практически нацело протекает с образованием уксусной кислоты

$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$$

Аналогично протекают реакции между сильными основаниями и солями слабых оснований. Например, при действии гидроксида натрия на сульфат железа(II) выделяется гидроксид железа(II)

$$FeSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Fe(OH)_2\downarrow$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2\downarrow$$

Последняя реакция служит примером образования не только слабого, но и малорастворимого электролита.

С рассмотренной точки зрения становится ясным различие между реакциями нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и случаями нейтрализации, когда хотя бы одно из исходных веществ — слабый электролит. При нейтрализации сильной кислоты сильным основанием в растворе образуется только один слабый электролит — вода. При этом равновесие

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

сильно смещено вправо и реакция в этом случае доходит практически до конца. При нейтрализации же слабой кислоты или слабого основания в растворе существуют, по крайней мере, два сла-

бых электролита — вода и слабая кислота или слабое основание. Например, при нейтрализации уксусной кислоты сильным основанием в растворе устанавливаются два равновесия:

$$H^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH \quad \text{и} \quad H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

Ион водорода может, таким образом, связаться в молекулу уксусной кислоты или в молекулу воды. Ионы CH_3COO^- и OH^- как бы «конкурируют» друг с другом в связывании иона водорода. Поэтому в данном случае реакция нейтрализации доходит не до конца, а до состояния равновесия:

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + H_2O$$

Однако это равновесие сильно смещено вправо, поскольку вода — значительно более слабый электролит, чем уксусная кислота, так что связывание ионов H^+ в молекулы воды происходит полнее, чем в молекулы уксусной кислоты.

При нейтрализации слабого основания — гидроксида аммония — сильной кислотой в растворе тоже устанавливаются два равновесия:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH \quad \text{и} \quad H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

Здесь конкурируют ионы NH_4^+ и H^+, связывающие гидроксид-ионы в недиссоциированные молекулы. В результате и эта реакция доходит не до конца, а до состояния равновесия:

$$H^+ + NH_4OH^- \rightleftarrows NH_4^+ + H_2O$$

Но поскольку вода — значительно более слабый электролит, чем NH_4OH, равновесие сильно смещено вправо.

Подобные процессы происходят и при реакциях, в ходе которых малорастворимое вещество превращается в растворимый, но слабо диссоциирующий продукт. К таким реакциям относится, например, растворение сульфидов некоторых металлов в соляной кислоте. Так, взаимодействие сульфида марганца с соляной кислотой выражается уравнением

$$MnS\ (к) + 2HCl = MnCl_2 + H_2S \quad \text{или} \quad MnS\ (к) + 2H^+ = Mn^{2+} + H_2S$$

Присутствие в числе исходных веществ малорастворимого электролита (MnS), при образовании которого связываются ионы S^{2-}, обусловливает протекание реакции влево. С другой стороны, при образовании слабого электролита (H_2S) также связываются ионы S^{2-}, что способствует протеканию реакции вправо. Таким образом, ионы S^{2-} участвуют в двух конкурирующих процессах, приводящих к установлению двух равновесий:

$$S^{2-} + Mn^{2+} \rightleftarrows MnS\ (к) \quad \text{и} \quad S^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2S$$

Направление рассматриваемой реакции зависит от того, какое из двух веществ — H_2S или MnS — в большей степени связывает ионы S^{2-}. Суммарная константа диссоциации сероводорода

$K = K_1K_2 = 6 \cdot 10^{-22}$ (см. табл. 12); произведение же растворимости MnS равно $2{,}5 \cdot 10^{-10}$ (см. табл. 16). Отсюда ясно, что связывание ионов S^{2-} в молекулы сероводорода происходит полнее, чем в MnS. Поэтому рассматриваемая реакция протекает вправо — сульфид марганца растворяется в соляной кислоте.

Аналогичные два равновесия устанавливаются в системе соляная кислота — сульфид меди(II). Но произведение растворимости CuS очень мало, оно равно $6 \cdot 10^{-36}$ (см. табл. 16). Поэтому связывание ионов S^{2-} в CuS происходит полнее, чем в молекулы сероводорода, и равновесие в системе

$$CuS\ (к) + 2HCl \rightleftarrows CuCl_2 + H_2S$$

смещено влево; сульфид меди(II) нерастворим в соляной кислоте.

Рассмотренные закономерности позволяют понять поведение амфотерных гидроксидов. Так, равновесие между осадком гидроксида цинка и раствором нарушается при добавлении как кислоты, так и щелочи. В этом случае равновесие можно записать в форме *:

$$2H^+ + ZnO_2^{2-} \rightleftarrows Zn(OH)_2\ (\text{раствор}) \rightleftarrows Zn^{2+} + 2OH^-$$
$$\Updownarrow$$
$$Zn(OH)_2\ (\text{осадок})$$

При добавлении к гидроксиду цинка кислоты возрастает концентрация ионов водорода. Произведение $[H^+][OH^-]$ становится больше ионного произведения воды — идет процесс образования молекул H_2O из ионов; при этом нарушается равновесие и в системе $Zn(OH)_2$. Согласно принципу Ле Шателье, вследствие возрастания концентрации ионов H^+ и расхода ионов OH^-, диссоциация $Zn(OH_2)$ по типу кислоты подавляется, а по типу основания усиливается. В итоге осадок $Zn(OH)_2$ растворяется и образуется соль, в которой цинк является катионом. Например, в случае соляной кислоты пойдет реакция:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$

При добавлении к гидроксиду цинка щелочи возрастает концентрация ионов OH^-: в этом случае процесс идет в направлении связывания ионов водорода. Равновесие в системе нарушается, но теперь преобладает диссоциация $Zn(OH)_2$ по типу кислоты. В итоге осадок $Zn(OH)_2$ растворяется и образуется соль, в которой цинк входит в состав аниона. Например, при добавлении NaOH идет реакция:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

* В действительности рассматриваемое равновесие является более сложным. Во-первых, диссоциация протекает ступенчато, а во-вторых, кроме простых ионов образуются также комплексные (см. стр. 603). Однако строгое рассмотрение этих процессов не меняет выводов, получаемых на основании упрощенной схемы.

В обоих случаях процесс возможен и протекает потому, что связывание ионов H^+ и OH^- в молекулы воды происходит в большей степени, чем в молекулы $Zn(OH)_2$.

92. Гидролиз солей. *Гидролизом* называется взаимодействие вещества с водой, при котором составные части вещества соединяются с составными частями воды.* Примером гидролиза может служить взаимодействие хлорида фосфора(III) PCl_3 с водой. В результате этой реакции образуются фосфористая кислота H_3PO_3 и соляная кислота:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

Гидролизу подвержены соединения различных классов. В настоящем параграфе рассматривается один из важнейших его случаев — гидролиз солей.

Мы уже говорили, что в случае реакций нейтрализации, в которых участвуют слабые кислоты и основания, реакции протекают не до конца. Значит при этом в той или иной степени протекает и обратная реакция (взаимодействие соли с водой), приводящая к образованию кислоты и основания. Это и есть гидролиз соли.

В реакции гидролиза вступают соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием, или слабой кислотой и сильным основанием, или слабым основанием и сильной кислотой. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются; нейтрализация в этом случае сводится к процессу

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

а обратная реакция — диссоциация молекулы воды на ионы — протекает в ничтожно малой степени.

Рассмотрим гидролиз соли, образованной одноосновной кислотой и одновалентным металлом. В качестве примера возьмем ацетат натрия — соль слабой кислоты и сильного основания. Уравнение гидролиза этой соли имеет вид

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Уравнение показывает, что в данном случае гидролизу подвергается анион соли и что реакция сопровождается образованием ионов OH^-. Но поскольку ионное произведение воды $[H^+]\,[OH^-]$ — величина постоянная, то при накоплении ионов OH^- концентрация ионов водорода уменьшается. Следовательно, *растворы солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, имеют щелочную реакцию.*

* Гидролиз в переводе означает «разложение водой».

Аналогично в случае соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, гидролизу подвергается катион соли и реакция сопровождается образованием ионов H^+, например

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl$$

или

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

Накопление ионов H^+ приводит к уменьшению концентрации ионов OH^-. Таким образом, *растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, имеют кислую реакцию.*

В рассмотренных случаях гидролизу подвергается не все количество находящейся в растворе соли, а только часть его. Иначе говоря, в растворе устанавливается равновесие между солью и образующими ее кислотой и основанием. Доля вещества, подвергающаяся гидролизу, — степень гидролиза — зависит от константы этого равновесия, а также от температуры и от концентрации соли.

Запишем уравнение гидролиза в общем виде. Пусть HA — кислота, MOH — основание, MA — образованная ими соль. Тогда уравнение гидролиза будет иметь вид:

$$MA + H_2O \rightleftarrows HA + MOH$$

Этому равновесию отвечает константа:

$$K = \frac{[HA]\,[MOH]}{[MA]\,[H_2O]}$$

Концентрация воды в разбавленных растворах представляет собою практически постоянную величину. Обозначая

$$K\,[H_2O] = K_г$$

получим:

$$K_г = \frac{[HA]\,[MOH]}{[MA]}$$

Величина $K_г$ называется константой гидролиза соли. Ее значение характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу; чем больше $K_г$, тем в большей степени (при одинаковых температуре и концентрации соли) протекает гидролиз.

Для случая соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, константа гидролиза связана с константой диссоциации кислоты $K_{кисл}$ зависимостью:

$$K_г = K_{H_2O}/K_{кисл}$$

Это уравнение показывает, что $K_г$ тем больше, чем меньше $K_{кисл}$. Иными словами, *чем слабее кислота, тем в большей степени подвергаются гидролизу ее соли.*

Для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, аналогичное соотношение связывает константу гидролиза с константой диссоциации основания $K_{осн}$:

$$K_г = K_{H_2O}/K_{осн}$$

Поэтому, *чем слабее основание, тем в большей степени подвергаются гидролизу образованные им соли.*

Для солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, константа гидролиза связана с константами диссоциации кислоты и основания следующим соотношением:

$$K_г = K_{H_2O}/(K_{кисл}K_{осн})$$

Соотношения, связывающие константу гидролиза с константами диссоциации кислоты и основания, легко получить из выражения константы гидролиза. Выведем первое из них, относящееся к случаю слабой кислоты и сильного основания. Для этого учтем, что основание MOH, от которого образована соль MA, — сильное, т. е. диссоциирует нацело. Поэтому

$$[MOH] = [OH^-]$$

Сама соль также диссоциирует нацело. Следовательно:

$$[MA] = [A^-]$$

Концентрацию кислоты, пренебрегая диссоциированной ее частью, выразим через константу диссоциации кислоты $K_{кисл}$:

$$K_{кисл} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad \text{или} \qquad [HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_{кисл}}$$

Подставляем найденные значения концентраций MOH, MA и HA в выражение константы гидролиза:

$$K_г = \frac{[HA][MOH]}{[MA]} = \frac{[H^+][A^-][OH^-]}{K_{кисл}[A^-]} = \frac{[H^+][OH^-]}{K_{кисл}}$$

Учитывая, что $[H^+][OH^-]$ — ионное произведение воды, окончательно получим:

$$K_г = K_{H_2O}/K_{кисл}$$

Степень гидролиза определяется природой соли, ее концентрацией и температурой. Природа соли проявляется в величине константы гидролиза. Зависимость от концентрации выражается в том, что с разбавлением раствора степень гидролиза увеличивается. В самом деле, пусть мы имеем, например, раствор цианида калия. В нем устанавливается равновесие

$$KCN + H_2O \rightleftarrows HCN + KOH$$

которому отвечает константа:

$$K_г = \frac{[HCN][KOH]}{[KCN]}$$

Разбавим раствор в 10 раз. В первый момент концентрации всех веществ — KCN, HCN и KOH — уменьшаются в 10 раз,

Вследствие этого числитель правой части уравнения константы гидролиза уменьшится в 100 раз, а знаменатель только в 10 раз. Но константа гидролиза, как всякая константа равновесия, не зависит от концентраций веществ. Поэтому равновесие в растворе нарушится. Для того чтобы оно вновь установилось, числитель дроби должен возрасти, а знаменатель — уменьшиться, т. е. некоторое количество соли должно дополнительно гидролизоваться. В результате этого концентрации HCN и KOH возрастут, а концентрация KCN — уменьшится. Таким образом, степень гидролиза соли увеличится.

Влияние температуры на степень гидролиза вытекает из принципа Ле Шателье. Все реакции нейтрализации протекают с выделением теплоты (§ 88), а гидролиз — с поглощением теплоты. Поскольку выход эндотермических реакций с ростом температуры увеличивается, то и степень гидролиза растет с повышением температуры.

Из сказанного ясно, что для ослабления гидролиза растворы следует хранить концентрированными и при низких температурах. Кроме того, подавлению гидролиза способствует подкисление (в случае солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием) или подщелачивание (для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой) раствора.

Рассмотрим теперь гидролиз солей, образованных слабой многоосновной кислотой или слабым основанием многовалентного металла. Гидролиз таких солей протекает ступенчато. Так, первая ступень гидролиза карбоната натрия протекает согласно уравнению

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

Образовавшаяся кислая соль в свою очередь подвергается гидролизу (вторая ступень гидролиза)

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + NaOH$$

или

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

Как видно, при гидролизе по первой ступени образуется ион HCO_3^-, диссоциация которого характеризуется второй константой диссоциации угольной кислоты, а при гидролизе по второй ступени образуется угольная кислота, диссоциацию которой характеризует первая константа ее диссоциации. Поэтому константа гидролиза по первой ступени $K_{г,1}$ связана со второй константой диссоциации кислоты, а константа гидролиза по второй ступени $K_{г,2}$ — с первой

константой диссоциации кислоты. Эта связь выражается соотношениями:

$$K_{г,1} = \frac{K_{H_2O}}{K_{2,\text{кисл}}}; \qquad K_{г,2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{1,\text{кисл}}}$$

Поскольку первая константа диссоциации кислоты всегда больше второй, то константа гидролиза по первой ступени всегда больше, чем константа гидролиза по второй ступени:

$$K_{г,1} > K_{г,2}$$

По той причине гидролиз по первой ступени всегда протекает в большей степени, чем по второй. Кроме того, ионы, образующиеся при гидролизе по первой ступени (в рассмотренном примере — ионы OH^-), способствуют смещению равновесия второй ступени влево, т. е. также подавляют гидролиз по второй ступени.

Аналогично проходит гидролиз солей, образованных слабым основанием многовалентного металла. Например, гидролиз хлорида меди(II) протекает по первой ступени с образованием хлорида гидроксомеди

$$CuCl_2 + H_2O \rightleftarrows CuOHCl + HCl$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$Cu^{2+} + H_2O \rightleftarrows CuOH^+ + H^+$$

Гидролиз по второй ступени происходит в ничтожно малой степени:

$$CuOHCl + H_2O \rightleftarrows Cu(OH)_2 + HCl$$

или

$$CuOH^+ + H_2O \rightleftarrows Cu(OH)_2 + H^+$$

Особенно глубоко протекает гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием. Согласно вышеприведенному выражению, константа гидролиза в этом случае обратно пропорциональна произведению констант диссоциации кислоты и основания, т. е. ее значение особенно велико. Примером этого случая может служить гидролиз ацетата алюминия, протекающий до основных солей — ацетатов гидроксо- и дигидроксоалюминия:

$$Al(CH_3COO)_3 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)(CH_3COO)_2 + CH_3COOH$$
$$Al(OH)(CH_3COO)_2 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2(CH_3COO) + CH_3COOH$$

Рассмотрим для данного случая отдельно гидролиз катиона и гидролиз аниона. Эти процессы выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Итак, при гидролизе катиона образуются ионы H^+, а при гидролизе аниона — ионы OH^-. Эти ионы не могут в значительных концентрациях сосуществовать; они соединяются, образуя молекулы воды. Это приводит к смещению обоих равновесий вправо. Иначе говоря, гидролиз катиона и гидролиз аниона в этом случае усиливают друг друга.

Реакция растворов солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, зависит от соотношения констант диссоциации кислоты и основания, образующих соль. Если константа диссоциации кислоты больше константы диссоциации основания, то раствор имеет слабокислую реакцию, при обратном соотношении констант диссоциации — слабощелочную.

Если кислота и основание, образующие соль, не только слабые электролиты, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих продуктов, то гидролиз соли часто протекает необратимо, т. е. сопровождается полным разложением соли. Так, при взаимодействии в растворе соли алюминия, например $AlCl_3$, с карбонатом натрия выпадает осадок гидроксида алюминия и выделяется диоксид углерода

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$

или

$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\downarrow$$

Кислые соли слабых кислот также подвергаются гидролизу. Однако здесь наряду с гидролизом происходит и диссоциация аниона кислой соли. Так, в растворе гидрокарбоната натрия одновременно протекают гидролиз иона HCO_3^-, приводящий к накоплению ионов OH^-

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

и диссоциация иона HCO_3^-, в результате которой образуются ионы H^+:

$$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+$$

Таким образом, реакция раствора кислой соли может быть как щелочной (если гидролиз аниона преобладает над его диссоциацией), так и кислой (в обратном случае). Это определяется соотношением константы гидролиза соли и соответствующей константы диссоциации кислоты. В рассмотренном примере константа гидролиза аниона превышает соответствующую константу диссоциации кислоты, поэтому раствор имеет слабо щелочную реакцию. При обратном соотношении (например, при гидролизе $NaHSO_3$) реакция раствора кислая.

Протонная теория кислот и оснований рассматривает гидролиз как частный случай кислотно-основного равновесия: протон переходит от молекулы воды к данному иону или от данного иона

к молекуле воды. Например, гидролиз иона аммония можно выразить уравнением:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$

Глава IX ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

93. Окисленность элементов. Когда элемент находится в свободном состоянии — образует простое вещество, тогда движение электронов около всех атомов этого вещества происходит одинаково. Это справедливо для всех простых веществ, независимо от их структуры. Например, в молекуле водорода электроны в равной мере движутся около обоих атомов: молекула H_2 неполярна. В случае кристаллов с ковалентной связью химические связи между атомами также симметричны относительно связуемых атомов. В случае металлов распределение как связанных, так и свободных электронов в среднем также является равномерным.

Иначе обстоит дело в сложных веществах. Химические связи между атомами различных элементов несимметричны; в молекулах сложных веществ осуществляются, как правило, полярные ковалентные связи. В ионных соединениях эта неравномерность распределения электронов максимальна — при образовании веществ с ионной связью валентные электроны практически полностью переходят от атома одного элемента к атому другого.

Неравномерность распределения электронов между атомами в соединениях получила название *окисленности*. При этом элемент, электроны которого смещаются к атомам другого элемента (полностью в случае ионной связи или частично в случае полярной), проявляет *положительную окисленность*. Элемент, к атомам которого смещаются электроны атома другого элемента, проявляет *отрицательную окисленность*.

Число электронов, смещенных от одного атома данного элемента (при положительной окисленности) или к одному атому данного элемента (при отрицательной окисленности), называется *степенью окисленности элемента* *.

В простых веществах степень окисленности элемента всегда равна нулю. В соединениях некоторые элементы проявляют всегда одну и ту же степень окисленности, но для большинства элементов она в различных соединениях различна.

Постоянную степень окисленности имеют щелочные металлы (+1), щелочноземельные металлы (+2), фтор (−1). Для водорода в большинстве соединений характерна степень окисленности +1,

* Эту величину называют также *степенью окисления* или *окислительным числом* элемента.

а в гидридах металлов (§ 116) и в некоторых других соединениях она равна —1. Степень окисленности кислорода, как правило, равна —2; к важнейшим исключениям относятся пероксидные соединения, где она равна —1, и фторид кислорода OF_2, в котором степень окисленности кислорода равна +2. Для элементов с непостоянной степенью окисленности ее значение всегда нетрудно подсчитать, зная формулу соединения и учитывая, что сумма степеней окисленности всех атомов в молекуле равна нулю.

Определим в качестве примера степень окисленности углерода в CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_5OH. Обозначим ее через x. Тогда, помня, что степень окисленности водорода равна +1, а кислорода —2, получим:

CO	$x + (-2) = 0$	$x = +2$
CO_2	$x + 2(-2) = 0$	$x = +4$
CH_4	$x + 4(+1) = 0$	$x = -4$
C_2H_6	$2x + 6(+1) = 0$	$x = -3$
C_2H_5OH	$2x + 6(+1) + (-2) = 0$	$x = -2$

Для установления степени окисленности элементов в соединениях можно пользоваться таблицей электроотрицательностей элементов (табл. 6). При этом следует иметь в виду, что при образовании химической связи электроны смещаются к атому более электроотрицательного элемента. Так, относительная электроотрицательность фосфора равна 2,2, а иода 2,6. Поэтому в соединении PI_3 общие электроны смещены к атомам иода и степени окисленности фосфора и иода равны соответственно +3 и —1. Однако в нитриде иода NI_3 степени окисленности азота и иода равны —3 и +1, поскольку электроотрицательность азота (3,07) выше электроотрицательности иода.

94. Окислительно-восстановительные реакции. Все химические реакции можно разбить на две группы. В реакциях первой группы окисленность всех элементов, входящих в состав реагирующих веществ, остается неизменной, а в реакциях второй группы окисленность одного или нескольких элементов изменяется.

В качестве примера реакций первой группы можно привести реакцию нейтрализации:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

Примером реакции второй группы может служить взаимодействие металла с кислотой:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

Если при реакции нейтрализации ни один элемент не изменяет степень своей окисленности, то во втором примере степень окисленности цинка изменяется от 0 до +2, а водорода — от +1 до 0.

Реакции, в результате которых изменяются степени окисленности элементов, называются окислительно-восстановительными.

Окислительно-восстановительные реакции имеют очень большое значение в биологических системах. Фотосинтез, дыхание, пищеварение — все это цепи окислительно-восстановительных реакций. В технике значение окислительно-восстановительных реакций также очень велико. Так, вся металлургическая промышленность основана на окислительно-восстановительных процессах, в ходе которых металлы выделяются из природных соединений.

Простым примером окислительно-восстановительной реакции может служить реакция образования ионного соединения из простых веществ, например, взаимодействие натрия с хлором:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

Эта реакция, как всякая гетерогенная реакция, протекает в несколько стадий. В ходе одной из них атомы натрия превращаются в положительно заряженные ионы; степень окисленности натрия изменяется от 0 до +1:

$$Na = Na^+ + e^-$$

Такой процесс — *отдача электронов, сопровождающаяся повышением степени окисленности элемента,— называется окислением.*

Электроны, отдаваемые натрием, принимаются атомами хлора, которые превращаются при этом в отрицательно заряженные ионы; степень окисленности хлора изменяется от 0 до —1:

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$$

Присоединение электронов, сопровождающееся понижением степени окисленности элемента, называется восстановлением.

Таким образом, в рассматриваемой реакции натрий окисляется, а хлор восстанавливается.

Вещество, в состав которого входит окисляющийся элемент, называется восстановителем, а вещество, содержащее восстанавливающийся элемент, окислителем. Следовательно, в данном примере натрий — восстановитель, а хлор — окислитель.

Из уравнений процессов восстановления и окисления видно, что одна молекула хлора, восстанавливаясь, присоединяет два электрона, а окисление одного атома натрия сопровождается отдачей одного электрона. Общее число электронов в системе при химических реакциях не изменяется: *число электронов, отдаваемых молекулами (атомами, ионами) восстановителя, равно числу электронов, присоединяемых молекулами (атомами, ионами) окислителя.* Поэтому одна молекула хлора может окислить два атома натрия.

95. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. В § 94 мы рассмотрели простейший пример окислительно-восстановительной реакции — образование соединения из двух простых веществ. Обычно уравнения окислительно-восстановительных реакций носят более сложный характер и расстановка коэффициентов в них часто представляет довольно трудную задачу; приведем несколько примеров.

Пример 1. Взаимодействие между иодоводородом и концентрированной серной кислотой. Эта реакция протекает согласно схеме:

$$HI + H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + H_2S + H_2O$$

Если мы подсчитаем степень окисленности каждого элемента в исходных веществах и в продуктах реакции, то увидим, что она изменяется у иода и у серы. У иода в HI она равна -1, а в свободном иоде 0. Степень же окисленности серы изменяется от $+6$ (в H_2SO_4) до -2 (в H_2S). Таким образом, степень окисленности иода повышается, а серы — понижается. Следовательно, иод окисляется, а сера восстанавливается.

Уравнение процесса окисления иода имеет простой вид:

$$2I^- = I_2 + 2e^- \text{ (окисление)}$$

Уравнение восстановления серы более сложно, так как и исходное вещество (H_2SO_4 или SO_4^{2-}), и продукт реакции (H_2S) кроме серы содержат другие элементы. При составлении этого уравнения будем исходить из того, что реакция протекает в кислой водной среде, а ион SO_4^{2-} превращается в молекулу H_2S:

$$SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S$$

Четыре атома кислорода, высвобождающиеся при этом процессе, должны связаться в четыре молекулы воды. Для этого понадобятся восемь ионов водорода. Кроме того, два иона водорода необходимы для образования молекулы H_2S. Следовательно, с ионом SO_4^{2-} должны взаимодействовать десять ионов водорода:

$$SO_4^{2-} + 10H^+ \longrightarrow H_2S + 4H_2O$$

Суммарный заряд ионов, находящихся в левой части этой схемы, равен восьми элементарным положительным зарядам, а в правой ее части имеются лишь незаряженные частицы. Поскольку суммарный заряд в ходе процесса не изменяется, то, следовательно, в процессе восстановления принимают участие также восемь электронов:

$$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O \text{ (восстановление)}$$

В рассматриваемом примере отношение числа электронов, принимаемых в процессе восстановления, к числу электронов, высвобождающихся при окислении, равно 4 : 1. Для получения суммарного уравнения реакции надо, складывая уравнения процессов восстановления и окисления, учесть это соотношение — умножить уравнение восстановления на 4. При этом в записи обычно справа от вертикальной черты проставляются необходимые множители:

$$\begin{array}{rl} & 2I^- = I_2 + 2e^- \quad \vert\, 4 \\ + & SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O \quad \vert\, 1 \\ \hline & SO_4^{2-} + 8I^- + 10H^+ = 4I_2 + H_2S + 4H_2O \end{array}$$

Полученное уравнение реакции может быть представлено и в молекулярной форме:

$$H_2SO_4 + 8HI = 4I_2 + H_2S + 4H_2O$$

Пример 2. Взаимодействие алюминия с нитратом калия в щелочной среде. Схема реакции:

$$KNO_3 + Al + KOH + H_2O \longrightarrow NH_3 + KAlO_2$$

Здесь степень окисленности изменяется у азота и алюминия. Металлический алюминий (степень окисленности равна 0) превращается в ион AlO_2^-, в котором степень окисленности алюминия равна +3. Для составления уравнения окисления будем исходить из схемы:

$$Al \longrightarrow AlO_2^-$$

В щелочной среде источником кислорода, необходимого для протекания этого процесса, служат ионы OH^-. Для связывания одного атома алюминия в ион AlO_2^- необходимо четыре гидроксид-иона:

$$Al + 4OH^- \longrightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

В левой части схемы имеются четыре отрицательных заряда, а в правой — один. Следовательно, в ходе процесса отдаются три электрона:

$$Al + 4OH^- = AlO_2^- + 2H_2O + 3e^- \text{ (окисление)}$$

Для получения уравнения восстановления будем исходить из схемы:

$$NO_3^- \longrightarrow NH_3$$

Здесь в ходе процесса атомы азота лишаются атомов кислорода и связываются с атомами водорода. В щелочной среде это возможно при участии молекул воды. Три молекулы воды понадобятся для связывания трех атомов кислорода и еще три молекулы воды — для образования молекулы NH_3:

$$NO_3^- + 6H_2O \longrightarrow NH_3 + 9OH^-$$

Суммарный заряд правой части схемы равен девяти отрицательным зарядам, а левой — одному. Следовательно, в процессе принимают участие восемь электронов:

$$NO_3^- + 6H_2O + 8e^- = NH_3 + 9OH^- \text{ (восстановление)}$$

Отношение числа электронов, высвобождающихся в процессе окисления, к числу электронов, принимаемых при восстановлении, в данном примере равно 3 : 8. Следовательно, для получения суммарного уравнения реакции необходимо сложить уравнения

процессов окисления и восстановления, умножив первое из них на 8, а второе на 3

$$\begin{array}{l} Al + 4OH^- = AlO_2^- + 2H_2O + 3e^- \quad | 8 \\ + \\ NO_3^- + 6H_2O + 8e^- = NH_3 + 9OH^- \quad | 3 \end{array}$$

$$8Al + 3NO_3^- + 5OH^- + 2H_2O = 8AlO_2^- + 3NH_3$$

или в молекулярной форме:

$$8Al + 3KNO_3 + 5KOH + 2H_2O = 8KAlO_2 + 3NH_3$$

Пример 3. Каталитическое окисление аммиака. Этой реакцией пользуются в производстве азотной кислоты (см. § 143). Ее осуществляют при температуре около 750 °С. Схема реакции:

$$NH_3 + O_2 \longrightarrow NO + H_2O$$

При 750 °С конденсация водяного пара невозможна. Поэтому мы не будем записывать уравнения процессов окисления и восстановления так, как это делалось для реакций, протекающих в водной среде — с участием молекул воды, ионов водорода или гидроксид-ионов. Подсчитаем лишь число электронов, принимающих участие в окислении и восстановлении. При этом учтем, что повышение степени окисленности элемента равно числу отданных, а понижение — числу принятых электронов.

Согласно схеме реакции, степень окисленности изменяется у азота и у кислорода. У азота она возрастает от —3 до +2, а у кислорода уменьшается от 0 до —2. Запишем эти изменения в виде схем, отмечая степени окисленности элементов над их символами. Во избежание путаницы с зарядом иона, будем при этом пользоваться римскими цифрами:

$$N^{-III} \longrightarrow N^{+II} + 5e^- \text{ (окисление)}$$

$$O_2^0 + 4e^- \longrightarrow 2O^{-II} \text{ (восстановление)}$$

Отношение числа электронов, принимаемых при восстановлении, к числу электронов, высвобождающихся при окислении, равно 4 : 5. Следовательно, пять молекул кислорода могут окислить четыре молекулы аммиака:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

Составление уравнений реакций в трех рассмотренных примерах проведено в определенном порядке. Его можно придерживаться и в других случаях при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций. Последовательность действий при этом следующая:

1. Составить схему реакции с указанием исходных и образующихся веществ.

2. Определить степень окисленности элементов в веществах правой и левой части схемы; отметить элементы, степень окисленности которых изменяется.

3. Составить уравнения процессов восстановления и окисления; найти отношение числа электронов, принимаемых при восстановлении и отдаваемых при окислении.

4. Сложить уравнения окисления и восстановления с учетом найденного отношения числа электронов (п. 3).

96. Важнейшие окислители и восстановители. Какие вещества могут проявлять свойства окислителей, а какие — восстановителей? Как уже говорилось, окислитель содержит в своем составе элемент, понижающий степень своей окисленности, а восстановитель содержит элемент, степень окисленности которого повышается в ходе реакции. Следовательно, окислителями могут быть прежде всего соединения высших, а восстановителями — низших степеней окисленности, присущих данному элементу.

Металлы проявляют в своих соединениях только положительную окисленность, и низшая их степень окисленности равна нулю. Иначе говоря, низшей степенью окисленности они обладают только в свободном состоянии. Действительно, все свободные металлы способны, хотя и в различной степени, проявлять только восстановительные свойства. На практике в качестве восстановителей применяют алюминий, магний, натрий, калий, цинк и некоторые другие металлы. Если металлу присущи несколько степеней окисленности, то те его соединения, в которых он проявляет низшую из них, также обычно являются восстановителями, например, соединения железа(II), олова(II), хрома(II), меди(I).

Окислителями могут быть те соединения металлов, в которых степень окисленности металла велика — равна номеру группы, в которой находится металл, или близка к нему. На практике применяют, в частности: аммиачный раствор оксида серебра, аммиачный раствор сульфата меди(II), хлорид ртути(II), диоксид свинца PbO_2, хлорид железа(III), хромат и дихромат калия (K_2CrO_4 и $K_2Cr_2O_7$), перманганат калия $KMnO_4$, диоксид марганца MnO_2.

Неметаллы проявляют как положительную, так и отрицательную окисленность. Естественно, что соединения, содержащие неметаллы в высших положительных степенях окисленности, могут быть окислителями, а соединения, в которых неметалл проявляет отрицательную окисленность, — восстановителями.

К широко применяемым в промышленности восстановителям относятся водород, углерод (в виде угля или кокса) и монооксид углерода CO.

К сильным окислителям принадлежат неметаллы верхней части VI и VII групп периодической системы. Сильные окислительные свойства этих веществ объясняются большой электроотрицательностью их атомов. Сильнее всего окислительные свойства выражены у фтора, но в практике чаще пользуются в качестве окислителей кислородом, хлором и бромом.

К соединениям, применяемым в качестве окислителей, относятся также кислоты. Наибольшее практическое значение имеют

соляная, серная и азотная кислоты. При этом элементом окислителем в соляной кислоте является водород, в азотной — азот, в разбавленной серной — водород, в концентрированной — сера. Поэтому уравнение процесса восстановления соляной и разбавленной серной кислот имеет вид:

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

Азотная кислота, в зависимости от ее концентрации, температуры и природы восстановителя, может восстанавливаться до различных степеней окисленности азота (см. § 142). Одним из обычных продуктов ее восстановления является оксид азота NO:

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$$

При восстановлении концентрированной серной кислоты также могут образовываться различные продукты (см. § 130). Одним из них может быть диоксид серы:

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = SO_2 + 2H_2O$$

Из других соединений неметаллов, применяемых в качестве окислителей, можно указать на пероксид водорода, соли кислот, в которых кислотообразующий элемент проявляет высокую степень окисленности — хлораты ($KClO_3$), перхлораты ($KClO_4$).

97. Окислительно-восстановительная двойственность. Внутримолекулярное окисление-восстановление. Соединения высшей степени окисленности, присущей данному элементу, могут в окислительно-восстановительных реакциях выступать только в качестве окислителей, степень окисленности элемента может в этом случае только понижаться. Соединения низшей степени окисленности могут быть, наоборот, только восстановителями; здесь степень окисленности элемента может только повышаться. Если же элемент находится в промежуточной степени окисленности, то его атомы могут, в зависимости от условий, как принимать, так и отдавать электроны. В первом случае степень окисленности элемента будет понижаться, во втором — повышаться. Поэтому соединения, содержащие элементы в промежуточных степенях окисленности, обладают окислительно-восстановительной двойственностью — способностью вступать в реакции как с окислителями, так и с восстановителями.

Так, азот образует соединения, в которых степень его окисленности изменяется от −3 (аммиак и соли аммония) до +5 (азотная кислота и ее соли). Азот, входящий в состав аммиака, может выступать только в качестве восстановителя, азот азотной кислоты — только в качестве окислителя. Азотистая же кислота HNO_2 и ее соли, где степень окисленности азота равна +3, вступают в реакции как с сильными окислителями, так и с сильными восстановителями. В первом случае HNO_2 окисляется до азотной кислоты, во втором — восстанавливается обычно до оксида азота NO_2

В качестве примеров окислительно-восстановительной двойственности азотистой кислоты можно привести реакции:

$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5KNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$2HNO_2 + H_2S = 2NO + S + 2H_2O$$

Кроме азотистой кислоты окислительно-восстановительной двойственностью обладают сера, иод, пероксид водорода и ряд других веществ.

Вещества, содержащие элемент в промежуточной степени окисленности, обладают в ряде случаев еще одним характерным свойством. Оно состоит в том, что в определенных условиях такое вещество претерпевает процесс, в ходе которого часть элемента окисляется, а часть — восстанавливается. Этот процесс называется самоокислением-самовосстановлением. Так, при взаимодействии хлора с водой получается смесь соляной и хлорноватистой (HClO) кислот:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$$

Здесь и окисление, и восстановление претерпевает хлор:

$$Cl_2 + 2H_2O = 2HClO + 2H^+ + 2e^- \text{ (окисление)}$$

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- \text{ (восстановление)}$$

Самоокисление-самовосстановление называют также диспропорционированием.

Некоторые сложные вещества в определенных условиях (обычно при нагревании) претерпевают внутримолекулярное окисление-восстановление. При этом процессе одна составная часть вещества служит окислителем, а другая — восстановителем. Примерами внутримолекулярного окисления-восстановления могут служить многие процессы термической диссоциации. Так, в ходе термической диссоциации водяного пара

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

кислород окисляется (его степень окисленности возрастает от —2 до 0), а водород восстанавливается (его степень окисленности уменьшается от +1 до 0).

Другим примером может служить реакция разложения нитрита аммония, применяемая в лабораторной практике для получения чистого азота:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

Здесь ион NH_4^+ окисляется, а ион NO_2^- восстанавливается до свободного азота.

98. Химические источники электрической энергии. Мы уже знаем, что при любой окислительно-восстановительной реакции происходит переход электронов от восстановителя к окислителю.

Так, при опускании цинковой пластинки в раствор сульфата меди происходит реакция

$$Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$$

Здесь восстановитель — цинк — отдает электроны. Эта полуреакция выражается уравнением:

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

Окислитель — ион меди — принимает электроны. Уравнение этой полуреакции имеет вид:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$

В рассматриваемом примере обе полуреакции протекают в месте соприкосновения цинка с раствором, так что электроны непосредственно переходят от атомов цинка к ионам меди. Можно, однако, осуществить эту реакцию таким способом, что окислительная и восстановительная полуреакции окажутся пространственно разделенными, а электроны будут переходить от восстановителя к окислителю не непосредственно, а по проводнику электрического тока — по внешней цепи. Этот направленный поток электронов представляет собою электрический ток. При таком осуществлении окислительно-восстановительной реакции ее энергия будет превращена в электрическую энергию, которую можно использовать, включив во внешнюю цепь устройство, потребляющее электрическую энергию (например, электронагревательный прибор, электрическую лампу и т. п.).

Устройства, которые применяют для непосредственного преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию, называются гальваническими элементами. Их называют также химическими источниками электрической энергии (сокращенно ХИЭЭ) или химическими источниками тока.

В технике гальваническими элементами принято называть только ХИЭЭ, в которых протекают практически необратимые реакции. Такие ХИЭЭ обычно нельзя перезаряжать: они предназначены для однократного использования (в один или несколько приемов). ХИЭЭ, в которых протекают практически обратимые реакции, называют аккумуляторами: их можно перезаряжать и использовать многократно.

Действие любого гальванического элемента основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции. В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух пластин или стержней, изготовленных из различных металлов и погруженных в раствор электролита. Такая система делает возможным пространственное разделение окислительно-восстановительной реакции: окисление протекает на одном металле, а восстановление — на другом. Таким образом, электроны передаются от восстановителя к окислителю по внешней цепи.

Рассмотрим в качестве примера медно-цинковый гальванический элемент, работающий за счет энергии приведенной выше реакции между цинком и сульфатом меди (рис. 82). Этот элемент (элемент Якоби — Даниэля) состоит из медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди (медный электрод), и цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка (цинковый электрод). Оба раствора соприкасаются друг с другом, но для предупреждения смешивания они разделены перегородкой, изготовленной из пористого материала.

При работе элемента, т. е. при замкнутой цепи, цинк окисляется: на поверхности его соприкосновения с раствором атомы цинка превращаются в ионы и, гидратируясь, переходят в раствор. Высвобождающиеся при этом электроны движутся по внешней цепи к медному электроду. Вся совокупность этих процессов схематически изображается уравнением полуреакции, или электрохимическим уравнением:

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

На медном электроде протекает восстановление ионов меди. Электроны, приходящие сюда от цинкового электрода, соединяются с выходящими из раствора дегидратирующимися ионами меди; образуются атомы меди, выделяющиеся в виде металла. Соответствующее электрохимическое уравнение имеет вид:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$

Суммарное уравнение реакции, протекающей в элементе, получится при сложении уравнений обеих полуреакций. Таким образом, при работе гальванического элемента электроны от восстановителя переходят к окислителю по внешней цепи, на электродах идут электрохимические процессы, в растворе наблюдается направленное движение ионов.

Направление движения ионов в растворе обусловлено протекающими у электродов электрохимическими процессами. Как уже сказано, у цинкового электрода катионы выходят в раствор, создавая в нем избыточный положительный заряд, а у медного электрода раствор, наоборот, все время обедняется катионами, так что здесь раствор заряжается отрицательно. В результате этого создается электрическое поле, в котором катионы, находящиеся в растворе (Cu^{2+} и Zn^{2+}), движутся от цинкового электрода к медному, а анионы SO_4^{2-} — в обратном направлении. В итоге жидкость у обоих электродов остается электронейтральной. Схема движения электронов и ионов при работе медно-цинкового элемента показана на рис. 83.

Электрод, на котором протекает окисление, называется анодом. Электрод, на котором протекает восстановление, называется катодом. В медно-цинковом элементе цинковый электрод является анодом, а медный — катодом.

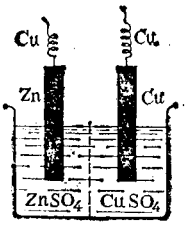


Рис. 82. Схема медно-цинкового гальванического элемента.

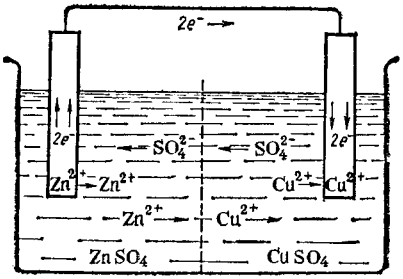


Рис. 83. Схема движения ионов и электронов при работе медно-цинкового гальванического элемента.

Протекающая в гальваническом элементе окислительно-восстановительная реакция представляет собой сложный процесс. Она включает собственно электрохимические стадии (превращения атомов, ионов или молекул на электродах), перенос электронов, перенос ионов. Все эти стадии сопряжены между собой и протекают с одной и той же скоростью; число электронов, которые за единицу времени отдает цинк, равно числу электронов, принимаемых за это же время ионами меди. Поэтому скорость реакции, протекающей в гальваническом элементе, пропорциональна количеству электричества, перенесенного по цепи в единицу времени, т. е. силе тока в цепи.

Электрический ток, протекающий по внешней цепи гальванического элемента, может производить полезную работу. Но работа, которую можно выполнить за счет энергии химической реакции, зависит от ее скорости: она максимальна при бесконечно медленном — обратимом — проведении реакции (см. § 67). Следовательно, работа, которую можно произвести за счет реакции, протекающей в гальваническом элементе, зависит от величины отбираемого от него тока. Если, увеличивая сопротивление внешней цепи, уменьшать ток до бесконечно малого значения, то и скорость реакции в элементе тоже будет бесконечно малой, а работа — максимальной. Теплота, выделяемая во внутренней цепи элемента, будет при этом, наоборот, минимальна.

Работа электрического тока выражается произведением количества прошедшего по цепи электричества на напряжение. В медно-цинковом элементе при окислении одного эквивалента цинка и одновременном восстановлении одного эквивалента ионов меди по цепи пройдет количество электричества, численно равное одному фарадею ($F = 96\,485$ Кл/моль), так что полезная работа A', ко-

* В расчетах будем пользоваться приближенным значением этой величины (96 500 Кл/моль).

торую ток может совершить, будет равна

$$A' = FV$$

где V — напряжение между полюсами элемента.

Но поскольку эта работа зависит от силы тока, то и напряжение между полюсами элемента тоже зависит от силы тока (F — величина постоянная). В предельном случае, отвечающем обратимому протеканию реакции, напряжение будет максимальным. Максимальное значение напряжения гальванического элемента, соответствующее обратимому протеканию реакции, называется электродвижущей силой (э.д.с.) данного элемента.

Для этого предельного случая полезная работа, производимая электрическим током в медно-цинковом элементе при взаимодействии одного эквивалента цинка с одним эквивалентом ионов меди, выразится уравнением

$$A'_{\text{макс}} = FV_{\text{макс}} = FE$$

где $E \equiv V_{\text{макс}}$ — э.д.с. элемента.

Ясно, что при взаимодействии одного моля атомов цинка с одним молем ионов меди уравнение примет вид:

$$A_{\text{макс}} = 2A'_{\text{макс}} = 2FE$$

В общем случае при растворении (или выделении) одного моля вещества, ионы которого имеют заряд, равный z, максимальная полезная работа связана с э.д.с. уравнением:

$$A_{\text{макс}} = zFE$$

При постоянных температуре и давлении максимальная полезная работа реакции равна взятому с обратным знаком изменению энергии Гиббса ΔG (см. § 67). Отсюда:

$$\Delta G = -zFE$$

Если концентрации (точнее говоря, активности) веществ, участвующих в реакции, равны единице, т. е. если соблюдаются стандартные условия, то э.д.с. элемента называется его стандартной электродвижущей силой и обозначается E°. При этом последнее уравнение принимает вид:

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ$$

Учитывая, что стандартное изменение энергии Гиббса реакции связано с ее константой равновесия (см. § 68) соотношением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

получим уравнение, связывающее стандартную э.д.с. с константой равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$RT \ln K = zFE^\circ$$

Измерения электродвижущих сил можно производить с высокой точностью. Эти измерения представляют собой один из наиболее точных методов определения стандартных энергий Гиббса, а следовательно, и констант равновесия окислительно-восстановительных реакций в растворах.

Окислительно-восстановительная реакция протекает в гальваническом элементе несмотря на то, что окислитель и восстановитель непосредственно друг с другом не соприкасаются. Для того чтобы понять, как это происходит, как возникает электродвижущая сила при пространственном разделении процессов окисления и восстановления, рассмотрим более детально явления, происходящие на границах раздела фаз в гальваническом элементе.

Прямые опыты с применением радиоактивных индикаторов показывают, что если привести металл (M) в контакт с раствором его соли, то ионы металла (M^{z+}) переходят из металлической фазы в раствор и из раствора в металл. Поскольку энергетическое состояние ионов в этих фазах неодинаково, то в первый момент после установления контакта ионы металла переходят из металла в раствор и в обратном направлении с различной скоростью. Если преобладает переход ионов из металлической фазы в раствор, то раствор приобретает положительный заряд, а металлический электрод заряжается отрицательно. По мере увеличения этих зарядов переход катионов в одноименно заряженный раствор затрудняется, так что скорость этого процесса уменьшается, скорость же перехода катионов из раствора на отрицательно заряженный электрод возрастает. В результате скорости обоих процессов выравниваются и между металлом и раствором устанавливается равновесие:

$$M^{z+}\ (\text{металл}) \rightleftarrows M^{z+}\ (\text{раствор})$$

При этом металлический электрод оказывается заряженным отрицательно, а раствор — положительно. Если при установлении контакта металл — раствор скорость перехода катионов из металла в раствор была меньше, чем скорость их перехода в обратном направлении, то между электродом и раствором также устанавливается равновесие; но в этом случае электрод заряжается положительно, а раствор — отрицательно.

В элементе Якоби — Даниэля соответствующие равновесия устанавливаются между цинковым электродом и раствором сульфата цинка

$$Zn^{2+}\ (\text{металл}) \rightleftarrows Zn^{2+}\ (\text{раствор } ZnSO_4)$$

а также между медным электродом и раствором сульфата меди:

$$Cu^{2+}\ (\text{металл}) \rightleftarrows Cu^{2+}\ (\text{раствор } CuSO_4)$$

В этом элементе имеются еще две границы раздела фаз: между растворами сульфатов цинка и меди, а также медью и цинком (см. рис. 82). Граница между растворами не оказывает существен-

ного влияния ни на величину э. д. с., ни на протекание реакции при работе элемента. Что же касается границы между металлами, то через нее могут проходить не ионы, как в случае границы металл — раствор, а электроны *. И здесь вследствие неодинакового энергетического состояния электронов в меди и в цинке первоначальные скорости перехода электронов из одного металла в другой и в обратном направлении различны. Однако и в этом случае быстро устанавливается равновесие, при котором металлы также приобретают заряды противоположного знака:

$$e^-\ (\text{медь}) \rightleftarrows e^-\ (\text{цинк})$$

Таким образом, при разомкнутой цепи на трех имеющихся в элементе Якоби — Даниэля границах раздела фаз устанавливаются равновесия, причем фазы заряжаются. В результате энергетическое состояние электронов на концах разомкнутой цепи оказывается неодинаковым: на том медном проводнике, который соприкасается с цинковым электродом, энергия Гиббса электронов выше, а на том, который соединен с медным электродом, — ниже. Разность энергий Гиббса электронов на концах цепи и определяет, э. д. с. данного элемента.

При замыкании внешней цепи электроны перемещаются от цинкового электрода к медному. Поэтому равновесия на фазовых границах нарушаются; происходит направленный переход ионов цинка из металла в раствор, ионов меди — из раствора в металл, электронов — от цинка к меди: протекает окислительно-восстановительная реакция.

В принципе электрическую энергию может дать любая окислительно-восстановительная реакция. Однако число реакций, практически используемых в химических источниках электрической энергии, невелико. Это связано с тем, что не всякая окислительно-восстановительная реакция позволяет создать гальванический элемент, обладающий технически ценными свойствами (высокая и практически постоянная э. д. с., возможность отбирания больших токов, длительная сохранность и др.). Кроме того, многие окислительно-восстановительные реакции требуют расхода дорогостоящих веществ.

В отличие от медно-цинкового элемента, во всех современных гальванических элементах и аккумуляторах используют не два, а один электролит; такие источники тока значительно удобнее в эксплуатации. Например, в свинцовых аккумуляторах (см. § 189) электролитом служит раствор серной кислоты.

Почти во всех выпускаемых в настоящее время гальванических элементах анод изготовляется из цинка, а в качестве вещества для

* Диффузия атомов и ионов из металла в металл происходит много медленнее и практически не влияет на установление равновесия на границе между металлами.

катода обычно применяются оксиды менее активных металлов. Описание важнейших гальванических элементов см. § 214, аккумуляторов — §§ 189, 201, 244.

Химические источники электрической энергии применяются в различных отраслях техники. В средствах связи (радио, телефон, телеграф) и в электроизмерительной аппаратуре они служат источниками электропитания, на автомобилях, самолетах, тракторах применяются для приведения в действие стартеров и других устройств, на транспорте, в переносных фонарях с их помощью производится освещение.

Все обычные ХИЭЭ не свободны от двух недостатков. Во-первых, стоимость веществ, необходимых для их работы (например, свинца, кадмия), высока. Во-вторых, отношение количества энергии, которую может отдать элемент, к его массе мало. На протяжении последних десятилетий ведутся исследования, направленные на создание элементов, при работе которых расходовались бы дешевые вещества с малой плотностью, подобные жидкому или газообразному топливу (природный газ, керосин, водород и др.). Такие гальванические элементы называются топливными. Проблеме топливного элемента уделяется в настоящее время большое внимание и можно полагать, что в ближайшем будущем топливные элементы найдут широкое применение.

99. Электродные потенциалы. Каждая окислительно-восстановительная реакция слагается из полуреакций окисления и восстановления. Когда реакция протекает в гальваническом элементе или осуществляется путем электролиза, то каждая полуреакция протекает на соответствующем электроде; поэтому полуреакции называют также электродными процессами.

В § 98 было показано, что протекающей в гальваническом элементе окислительно-восстановительной реакции соответствует э. д. с. этого элемента E, связанная с изменением энергии Гиббса ΔG реакции уравнением:

$$\Delta G = -zFE$$

В соответствии с разделением окислительно-восстановительной реакции на две полуреакции, электродвижущие силы также принято представлять в виде разности двух величин, каждая из которых отвечает данной полуреакции. Эти величины называются электродными потенциалами.

Для медно-цинкового элемента реакция, протекающая при его работе

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

разбивается на полуреакции:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu; \qquad Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

Соответственно э. д. с. этого элемента (E) можно представить как разность электродных потенциалов ($\mathscr{E}$), один из которых ($\mathscr{E}_1$),

отвечает первой, а другой ($\mathscr{E}_2$) — второй из записанных полуреакций:

$$E = \mathscr{E}_1 - \mathscr{E}_2$$

При этом изменение энергии Гиббса ΔG_1, которое отвечает термодинамически обратимому восстановлению одного моля ионов меди, равно

$$\Delta G_1 = -2F\mathscr{E}_1$$

а изменение энергии Гиббса ΔG_2, отвечающее термодинамически обратимому окислению одного моля атомов цинка, равно

$$\Delta G_2 = -2F\mathscr{E}_2$$

В общем случае любому электродному процессу

$$\mathrm{Ox} + ze^- = \mathrm{Red}$$

соответствует электродный потенциал $\mathscr{E}$ и изменение энергии Гиббса ΔG, равное:

$$\Delta G = -zF\mathscr{E}$$

Здесь Red и Ox — сокращения латинских слов, обозначающие восстановленную и окисленную формы веществ, участвующих в электродном процессе.

В дальнейшем, говоря об электродных процессах, мы будем записывать их уравнения в сторону восстановления (за исключением, конечно, тех случаев, когда речь будет идти именно об окислении).

В результате изучения потенциалов различных электродных процессов установлено, что их величины зависят от следующих трех факторов: 1) от природы веществ — участников электродного процесса, 2) от соотношения между концентрациями * этих веществ и 3) от температуры системы. Эта зависимость выражается уравнением:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ + \frac{2{,}3RT}{zF} \lg \frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}$$

Здесь $\mathscr{E}^\circ$ — стандартный электродный потенциал данного процесса — константа, физический смысл которой рассмотрен ниже; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; z — число электронов, принимающих участие в процессе; F — постоянная Фарадея; [Ox] и [Red] — произведения концентраций веществ, участвующих в процессе в окисленной (Ox) и в восстановленной (Red) формах.

---

* Строго говоря, величина электродного потенциала зависит от соотношения не концентраций, а активностей (см. § 86) веществ; во всех рассматриваемых далее уравнениях вместо концентрации должна стоять активность. Но при невысоких концентрациях растворов погрешность, вносимая заменой активности на концентрацию, невелика.

Физический смысл величины $\mathscr{E}^\circ$ становится ясным при рассмотрении случая, когда концентрации (активности) всех веществ, участвующих в данном электродном процессе, равны единице. При этом условии второе слагаемое правой части уравнения обращается в нуль ($\lg 1 = 0$) и уравнение принимает вид:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ$$

Концентрации (активности), равные единице, называются стандартными концентрациями (активностями). Поэтому и потенциал, отвечающий этому случаю, называется стандартным потенциалом. Итак, *стандартный электродный потенциал — это потенциал данного электродного процесса при концентрациях* (точнее говоря, активностях) *всех участвующих в нем веществ, равных единице.*

Таким образом, в уравнении электродного потенциала первое слагаемое ($\mathscr{E}^\circ$) учитывает влияние на его величину природы веществ, а второе $\left(\frac{2{,}3RT}{zF}\lg\frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}\right)$ — их концентраций. Кроме того, оба члена изменяются с температурой.

Для обычной при электрохимических измерениях стандартной температуры (25 °C = 298 K), при подстановке значений постоянных величин [$R = 8{,}31$ Дж/(моль·K), $F = 96\,500$ Кл/моль] уравнение принимает вид:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ + \frac{2{,}3 \cdot 8{,}31 \cdot 298}{z \cdot 96\,500}\lg\frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]} = \mathscr{E}^\circ + \frac{0{,}059}{z}\lg\frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}$$

Для построения численной шкалы электродных потенциалов нужно потенциал какого-либо электродного процесса принять равным нулю. В качестве эталона для создания такой шкалы принят электродный процесс

$$2\mathrm{H}^+ + 2e^- = \mathrm{H}_2$$

Изменение энергии Гиббса, связанное с протеканием этой полуреакции при стандартных условиях, принимается равным нулю. В соответствии с этим и стандартный потенциал данного электродного процесса принят равным нулю. Все электродные потенциалы, приводимые в настоящей книге, а также в большинстве других современных изданий, выражены по этой, так называемой водородной шкале.

Приведенный выше электродный процесс осуществляется на водородном электроде. Последний представляет собой платиновую пластинку, электролитически покрытую губчатой платиной и погруженную в раствор кислоты, через который пропускается водород (рис. 84). Водород хорошо растворяется в платине; при этом молекулы водорода частично распадаются на атомы (пластина катализирует этот распад). На поверхности соприкосновения платины с раствором кислоты может протекать

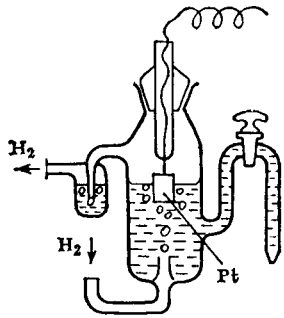


Рис. 84. Водородный электрод.

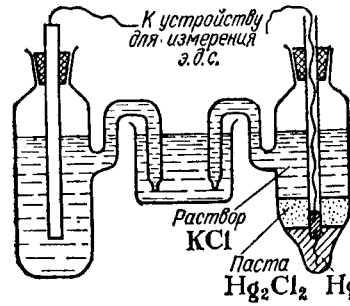


Рис. 85. Цепь для измерения электродного потенциала:
слева — электрод, потенциал которого нужно измерить; справа — каломельный электрод; в середине — соединительный сосуд.

окисление атомов или восстановление ионов водорода. Платина при этом практически не принимает участия в электродных реакциях и играет как бы роль губки, пропитанной атомарным водородом.

Потенциал водородного электрода воспроизводится с очень высокой точностью. Поэтому водородный электрод и принят в качестве эталона при создании шкалы электродных потенциалов.

Установим, какой вид принимает общее уравнение электродного потенциала для водородного электрода. В соответствии с уравнением электродного процесса (см. стр. 271) $z = 2$, $[Ox] = [H^+]^2$, $[Red] = [H_2]$. Концентрация растворенного в платине водорода пропорциональна его парциальному давлению p_{H_2}:

$$[H_2] = kp_{H_2}$$

где k — постоянная при данной температуре величина. Включая ее в значение $\mathscr{E}^\circ$, получим:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ + 0{,}059 \lg [H^+] - 0{,}030 \lg p_{H_2}$$

Обычно парциальное давление водорода p_{H_2} поддерживается равным нормальному атмосферному давлению, которое условно принимается за единицу. В этом случае последний член полученного уравнения обращается в нуль ($\lg 1 = 0$). Тогда

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ + 0{,}059 \lg [H^+]$$

Поскольку стандартный потенциал рассматриваемого процесса принят равным нулю, то

$$\mathscr{E} = 0{,}059 \lg [H^+]$$

или, учитывая, что $\lg [H^+] = -pH$, окончательно получаем:

$$\mathscr{E} = -0{,}059pH$$

Для определения потенциала того или иного электродного процесса нужно составить гальванический элемент из испытуемого и стандартного водородного электродов и измерить его э. д. с. Поскольку потенциал стандартного водородного электрода равен нулю, то измеренная э. д. с будет представлять собою потенциал данного электродного процесса.

Практически при измерениях потенциалов в качестве электрода сравнения пользуются не стандартным водородным, а другими электродами, более удобными в обращении, потенциалы которых по отношению к стандартному водородному электроду известны. При этом необходимо рассчитать э. д. с. элемента согласно уравнению:

$$E = |\mathscr{E}_{ср} - \mathscr{E}_x|$$

Здесь E — э. д. с. элемента; $\mathscr{E}_{ср}$ — известный потенциал электрода сравнения; $\mathscr{E}_x$ — потенциал испытуемого электрода.

Решая уравнение относительно $\mathscr{E}_x$, получаем:

для $\mathscr{E}_{ср} > \mathscr{E}_x$ $\quad \mathscr{E}_x = \mathscr{E}_{ср} - E$

для $\mathscr{E}_{ср} < \mathscr{E}_x$ $\quad \mathscr{E}_x = \mathscr{E}_{ср} + E$

В качестве электродов сравнения чаще всего применяют хлорсеребряный и каломельный электроды. Хлорсеребряный электрод — это серебряная проволочка, покрытая слоем AgCl и погруженная в раствор соляной кислоты или ее соли. При замкнутой цепи на нем протекает реакция:

$$AgCl + e^- = Ag^+ + Cl^-$$

Каломельный электрод представляет собой ртуть, покрытую взвесью каломели Hg_2Cl_2 в растворе KCl. Потенциалы этих электродов воспроизводятся с высокой точностью. На рис. 85 изображена цепь с каломельным электродом.

Для того чтобы найти значение электродного потенциала, необходимо измерить не напряжение работающего элемента, а именно его э. д. с. При измерениях э. д. с. сопротивление внешней цепи (т. е. измерительного устройства) очень велико. Реакция в элементе при этом практически не протекает. Таким образом, электродные потенциалы отвечают обратимому протеканию процессов или, что то же самое, состоянию электрохимического равновесия на электродах. Поэтому электродные потенциалы часто называют равновесными электродными потенциалами или просто равновесными потенциалами.

Рассмотрим теперь, какой вид принимает общее уравнение электродного потенциала в важнейших случаях.

1. Электродный процесс выражается уравнением

$$M^{z+} + ze^- = M$$

где M обозначает атомы какого-либо металла, M^{z+} — его z-зарядные ионы.

К этому случаю относятся оба электрода медно-цинкового элемента и вообще любой металлический электрод в растворе соли этого же металла. Здесь окисленной формой металла являются его ионы, а восстановленной — атомы. Следовательно, $[Ox] = [M^{z+}]$, а $[Red] = const$, так как концентрация атомов в металле при постоянной температуре — величина постоянная. Включая значение этой постоянной в величину $\mathscr{E}^\circ$, получим:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ + \frac{0{,}059}{z} \lg [M^{z+}]$$

Например, для процесса $Ag^+ + e^- = Ag$

$$\mathscr{E} = 0{,}799 + 0{,}059 \lg [Ag^+]$$

а для процесса $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$

$$\mathscr{E} = -0{,}763 + 0{,}030 \lg [Zn^{2+}]$$

2. Электродный процесс выражается уравнением:

$$M^{z_2+} + (z_2 - z_1)\, e^- = M^{z_1+}$$

В этом случае и окисленная (M^{z_2+}) и восстановленная (M^{z_1+}) формы металла находятся в растворе и их концентрации — величины переменные. Поэтому

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ + \frac{0{,}059}{z_2 - z_1} \lg \frac{[M^{z_2+}]}{[M^{z_1+}]}$$

Например, для процесса $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$:

$$\mathscr{E} = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

В этом и в рассматриваемых ниже случаях электрод, на котором протекает электродный процесс, изготовляется из инертного материала. Чаще всего в качестве такого материала применяют платину.

Мы рассмотрели примеры, когда в электродных процессах принимали участие только ионы, состоящие из одного элемента. Однако часто окисляющееся или восстанавливающееся вещество состоит не из одного, а из двух или большего числа элементов. Чаще всего в составе окислителя содержится кислород; при этом в электродном процессе обычно принимают участие также вода и продукты ее диссоциации — ионы водорода (в кислой среде) или гидроксид-ионы (в щелочной среде). Рассмотрим, как будут выглядеть в таких случаях уравнения потенциалов электродных процессов.

3. Электродный процесс выражается уравнением:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

Эта полуреакция (при протекании ее в сторону восстановления) играет очень большую роль при коррозии металлов (см. § 196). Кислород — самый распространенный окислитель, вызывающий коррозию металлов в водных средах.

В рассматриваемом электродном процессе в результате восстановления кислорода, протекающего с участием ионов водорода, образуется вода. Следовательно, $[Red] = [H_2O]^2$, а $[Ox] = [O_2][H^+]^4$. Концентрацию воды в разбавленных растворах можно считать постоянной. Концентрация кислорода в растворе пропорциональна его парциальному давлению над раствором ($[O_2] = kp_{O_2}$). Выполнив необходимые преобразования и обозначив сумму постоянных величин через $\mathscr{E}^\circ$, получим:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ + 0{,}059 \lg [H^+] + \frac{0{,}059}{4} \lg p_{O_2}$$

Для рассматриваемого процесса $\mathscr{E}^\circ = 1{,}228$ В; следовательно

$$\mathscr{E} = 1{,}228 - 0{,}059\text{pH} + 0{,}015 \lg p_{O_2}$$

При парциальном давлении кислорода, равном нормальному атмосферному давлению (которое условно принимается равным единице), $\lg p_{O_2} = 0$ и последнее уравнение принимает вид

$$\mathscr{E} = 1{,}228 - 0{,}059\text{pH}$$

4. Для электродных процессов, записываемых более сложными уравнениями, в выражениях для потенциалов содержится большее число переменных концентраций. Рассмотрим, например, электродный процесс:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

Эта полуреакция протекает (в сторону восстановления) при взаимодействии перманганата калия с большинством восстановителей в кислой среде.

Концентрации всех веществ, участвующих в рассматриваемом электродном процессе, кроме воды, — величины переменные. Для этого процесса $\mathscr{E}^\circ = 1{,}507$ В. Уравнение электродного потенциала имеет вид:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} + \frac{8 \cdot 0{,}059}{5} \lg [H^+] =$$

$$= 1{,}507 + 0{,}012 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 0{,}095\text{pH}$$

Примеры 3 и 4 показывают, что в случае электрохимических процессов, протекающих с участием воды, концентрация ионов водорода входит в числитель логарифмического члена уравнения потенциала. Поэтому электродные потенциалы таких процессов зависят от pH раствора и имеют тем бóльшую величину, чем кислее раствор.

Таблица 18. **Электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С и при парциальном давлении газов, равном нормальному атмосферному давлению**

Электродный процесс	Уравнение электродного потенциала
$Li^+ + e^- = Li$	$\mathscr{E} = -3{,}045 + 0{,}059 \lg [Li^+]$
$Rb^+ + e^- = Rb$	$\mathscr{E} = -2{,}925 + 0{,}059 \lg [Rb^+]$
$K^+ + e^- = K$	$\mathscr{E} = -2{,}925 + 0{,}059 \lg [K^+]$
$Cs^+ + e^- = Cs$	$\mathscr{E} = -2{,}923 + 0{,}059 \lg [Cs^+]$
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	$\mathscr{E} = -2{,}866 + 0{,}030 \lg [Ca^{2+}]$
$Na^+ + e^- = Na$	$\mathscr{E} = -2{,}714 + 0{,}059 \lg [Na^+]$
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	$\mathscr{E} = -2{,}363 + 0{,}030 \lg [Mg^{2+}]$
$H_2 + 2e^- = 2H^-$	$\mathscr{E} = -2{,}251 + 0{,}059 \lg [H^-]$
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	$\mathscr{E} = -1{,}662 + 0{,}020 \lg [Al^{3+}]$
$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	$\mathscr{E} = -1{,}628 + 0{,}030 \lg [Ti^{2+}]$
$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	$\mathscr{E} = -1{,}180 + 0{,}030 \lg [Mn^{2+}]$
$Cr^{2+} + 2e^- = Cr$	$\mathscr{E} = -0{,}913 + 0{,}030 \lg [Cr^{2+}]$
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	$\mathscr{E} = -0{,}763 + 0{,}030 \lg [Zn^{2+}]$
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	$\mathscr{E} = -0{,}744 + 0{,}020 \lg [Cr^{3+}]$
$[Au(CN)_2]^- + e^- = Au + 2CN^-$	$\mathscr{E} = -0{,}61 + 0{,}059 \lg \frac{[[Au(CN)_2]^-]}{[CN^-]^2}$
$2H^+ + 2e^- = H_2$	$\mathscr{E} = -0{,}059\ pH$
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	$\mathscr{E} = 0{,}337 + 0{,}030 \lg [Cu^{2+}]$
$I_2(к) + 2e^- = 2I^-$	$\mathscr{E} = 0{,}536 - 0{,}059 \lg [I^-]$
$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	$\mathscr{E} = 0{,}558 + 0{,}059 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[MnO_4^{2-}]}$
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	$\mathscr{E} = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$
$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2(г) + H_2O$	$\mathscr{E} = 0{,}80 + 0{,}059 \lg [NO_3^-] - 0{,}118\ pH$
$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	$\mathscr{E} = 0{,}788 + 0{,}030 \lg [Hg_2^{2+}]$
$Ag^+ + e^- = Ag$	$\mathscr{E} = 0{,}799 + 0{,}059 \lg [Ag^+]$
$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	$\mathscr{E} = 0{,}854 + 0{,}030 \lg [Hg^{2+}]$
$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$	$\mathscr{E} = 0{,}920 + 0{,}030 \lg \frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}]}$
$Br_2(ж) + 2e^- = 2Br^-$	$\mathscr{E} = 1{,}065 - 0{,}059 \lg [Br^-]$
$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	$\mathscr{E} = 1{,}2 + 0{,}030 \lg [Pt^{2+}]$
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	$\mathscr{E} = 1{,}229 - 0{,}059\ pH$

Продолжение табл. 18

Электродный процесс	Уравнение электродного потенциала
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$\mathscr{E} = 1{,}333 + 0{,}010 \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} - 0{,}138\ pH$
$Cl_2(г) + 2e^- = 2Cl^-$	$\mathscr{E} = 1{,}358 + 0{,}059 \lg [Cl^-]$
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	$\mathscr{E} = 1{,}455 + 0{,}030 \lg [Pb^{2+}] - 0{,}118\ pH$
$Au^{3+} + 3e^- = Au$	$\mathscr{E} = 1{,}498 + 0{,}020 \lg [Au^{3+}]$
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	$\mathscr{E} = 1{,}51 + 0{,}012 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 0{,}095\ pH$
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	$\mathscr{E} = 1{,}682 + 0{,}030 \lg [SO_4^{2-}] - 0{,}118\ pH$
$Au^+ + e^- = Au$	$\mathscr{E} = 1{,}691 + 0{,}059 \lg [Au^+]$
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	$\mathscr{E} = 1{,}695 + 0{,}020 \lg [MnO_4^-] - 0{,}079\ pH$
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	$\mathscr{E} = 1{,}776 + 0{,}030 \lg [H_2O_2] - 0{,}059\ pH$
$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	$\mathscr{E} = 2{,}01 + 0{,}030 \lg \frac{[S_2O_8^{2-}]}{[SO_4^{2-}]^2}$
$F_2(г) + 2e^- = 2F^-$	$\mathscr{E} = 2{,}866 - 0{,}059 \lg [F^-]$

Как уже сказано, зависимость электродного потенциала от природы веществ — участников электродного процесса учитывается величиной $\mathscr{E}^\circ$. В связи с этим все электродные процессы принято располагать в ряд по величине их стандартных потенциалов. В табл. 18 уравнения важнейших электродных процессов и соответствующие электродные потенциалы приведены в порядке возрастания величин $\mathscr{E}^\circ$.

Положение той или иной электрохимической системы в этом ряду характеризует ее окислительно-восстановительную способность. Под электрохимической системой здесь подразумевается совокупность всех веществ — участников данного электродного процесса.

Окислительно-восстановительная способность представляет собою понятие, характеризующее именно электрохимическую систему, но часто говорят и об окислительно-восстановительной способности того или иного вещества (или иона). При этом следует, однако, иметь в виду, что многие вещества могут окисляться или восстанавливаться до различных продуктов. Например, перманганат калия (ион MnO_4^-) может в зависимости от условий, прежде всего от pH раствора, восстанавливаться либо до иона Mn^{2+}, либо до MnO_2, либо до иона MnO_4^{2-}.

Соответствующие электродные процессы выражаются уравнениями:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$$

$$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$$

Поскольку стандартные потенциалы этих трех электродных процессов различны (см. табл. 18), то различно и положение этих трех систем в ряду $\mathscr{E}^\circ$. Таким образом, один и тот же окислитель (MnO_4^-) может занимать в ряду стандартных потенциалов несколько мест.

Элементы, проявляющие в своих соединениях только одну степень окисленности, имеют простые окислительно-восстановительные характеристики и занимают в ряду стандартных потенциалов мало мест. К их числу относятся в основном металлы главных подгрупп I—III групп периодической системы. Много же мест в ряду $\mathscr{E}^\circ$ занимают те элементы, которые образуют соединения различных степеней окисленности — неметаллы и многие металлы побочных подгрупп периодической системы.

Ряд стандартных электродных потенциалов позволяет решать вопрос о направлении самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций. Как и в общем случае любой химической реакции, определяющим фактором служит здесь знак изменения энергии Гиббса реакции. Если из двух электрохимических систем составить гальванический элемент, то при его работе электроны будут самопроизвольно переходить от отрицательного полюса элемента к положительному, т. е. от электрохимической системы с более низким значением электродного потенциала к системе с более высоким его значением. Но это означает, что первая из этих систем будет выступать в качестве восстановителя, а вторая — в качестве окислителя. Следовательно, в гальваническом элементе *окислительно-восстановительная реакция может самопроизвольно протекать в таком направлении, при котором электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя, т. е. восстанавливается.* При непосредственном взаимодействии веществ возможное направление реакции будет, конечно, таким же, как и при ее осуществлении в гальваническом элементе.

Если окислитель и восстановитель расположены далеко друг от друга в ряду $\mathscr{E}^\circ$, то направление реакции практически полностью определяется их взаимным положением в этом ряду. Например, цинк ($\mathscr{E}^\circ = -0{,}763$ В) будет вытеснять медь ($\mathscr{E}^\circ = +0{,}337$ В) из водного раствора ее соли при любой практически осуществимой концентрации этого раствора. Если же величины $\mathscr{E}^\circ$ для окислителя и восстановителя близки друг к другу, то при решении вопроса о направлении самопроизвольного протекания реакции необходимо учитывать влияние на электродные потенциалы также и концентраций соответствующих веществ. Например, реакция

$$Hg_2^{2+} + 2Fe^{2+} = 2Hg + 2Fe^{3+}$$

может самопроизвольно идти как слева направо, так и справа налево. Направление ее протекания определяется концентрациями ионов железа и ртути. В этой реакции участвуют две электрохимические системы:

$$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad (2)$$

Соответствующим электродным процессам отвечают потенциалы:

$$\mathscr{E}_1 = 0{,}788 + 0{,}030 \lg [Hg_2^{2+}]$$

$$\mathscr{E}_2 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Подсчитаем величины $\mathscr{E}_1$ и $\mathscr{E}_2$ при $[Hg_2^{2+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-1}$ и $[Fe^{3+}] = 10^{-4}$ моль/1000 г H_2O:

$$\mathscr{E}_1 = 0{,}788 + 0{,}030 \lg 10^{-1} = 0{,}788 - 0{,}030 \cong 0{,}76 \text{ В}$$

$$\mathscr{E}_2 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{10^{-4}}{10^{-1}} = 0{,}771 - 3 \cdot 0{,}059 \cong 0{,}59 \text{ В}$$

Таким образом, при взятом соотношении концентраций $\mathscr{E}_1 > \mathscr{E}_2$ и реакция протекает слева направо.

Теперь подсчитаем $\mathscr{E}_1$ и $\mathscr{E}_2$ при обратном соотношении концентраций. Пусть $[Hg_2^{2+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-4}$, а $[Fe^{3+}] = 10^{-1}$ моль/1000 г H_2O

$$\mathscr{E}_1 = 0{,}788 + 0{,}030 \lg 10^{-4} = 0{,}788 - 4 \cdot 0{,}030 \cong 0{,}67 \text{ В}$$

$$\mathscr{E}_2 = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 0{,}771 + 3 \cdot 0{,}059 \cong 0{,}95 \text{ В}$$

Следовательно, при этих концентрациях $\mathscr{E}_2 > \mathscr{E}_1$ и реакция протекает справа налево.

Если окислительно-восстановительная реакция протекает с участием воды и ионов водорода или гидроксид-ионов, то необходимо учитывать также величину pH среды.

В табл. 18 включено 39 полуреакций; комбинируя их друг с другом, можно решить вопрос о направлении самопроизвольного протекания $39 \cdot 38/2 = 741$ реакции.

Пример. Установить направление возможного протекания реакции:

$$2KBr + PbO_2 + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + Br_2 + 2KNO_3 + 2H_2O$$

Запишем уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:

$$2Br^- + PbO_2 + 4H^+ = Pb^{2+} + Br_2 + 2H_2O$$

В табл. 18 находим стандартные электродные потенциалы электрохимических систем, участвующих в реакции:

$$Br_2 + 2e^- = 2Br^- \qquad \mathscr{E}_1^\circ = 1{,}065 \text{ В}$$

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 4H_2O \qquad \mathscr{E}_2^\circ = 1{,}455 \text{ В}$$

Окислителем всегда служит электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала. Поскольку здесь $\mathscr{E}_2^\circ$ значительно больше, чем $\mathscr{E}_1^\circ$, то практически при любых концентрациях взаимодействующих веществ бромид-ион будет служить восстановителем и окисляться диоксидом свинца; реакция будет самопроизвольно протекать слева направо.

Чем дальше находится та или иная система в ряду стандартных потенциалов, т. е. чем больше ее стандартный потенциал, тем

более сильным окислителем является ее окисленная форма. И, наоборот, чем раньше расположена система в ряду, т. е. чем меньше значение $\mathscr{E}^\circ$, тем более сильный восстановитель ее восстановленная форма. Действительно, среди окисленных форм систем конца ряда мы находим такие сильные окислители, как F_2, H_2O_2, MnO_4^-. Самые же сильные восстановители — восстановленные формы систем начала ряда: щелочные и щелочноземельные металлы.

При протекании окислительно-восстановительных реакций концентрации исходных веществ падают, а продуктов реакции — возрастают. Это приводит к изменению величин потенциалов обеих полуреакций: электродный потенциал окислителя падает, а электродный потенциал восстановителя возрастает. Когда потенциалы обоих процессов становятся равными друг другу, реакция заканчивается — наступает состояние химического равновесия.

100. Ряд напряжений металлов. Если из всего ряда стандартных электродных потенциалов выделить только те электродные процессы, которые отвечают общему уравнению

$$M^{z+} + ze^- = M$$

то получим ряд напряжений металлов. В этот ряд всегда помещают, кроме металлов, также водород, что позволяет видеть,

Таблица 19. **Ряд напряжений металлов**

Уравнение электродного процесса	Стандартный потенциал $\mathscr{E}^\circ$ при 25 °С, В	Уравнение электродного процесса	Стандартный потенциал $\mathscr{E}^\circ$ при 25 °С, В
$Li^+ + e^- = Li$	−3,045	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	−0,277
$Rb^+ + e^- = Rb$	−2,925	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	−0,250
$K^+ + e^- = K$	−2,925	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	−0,136
$Cs^+ + e^- = Cs$	−2,923	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	−0,126
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	−2,866	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	−0,036
$Na^+ + e^- = Na$	−2,714	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	−2,363	$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	0,215
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	−1,662	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,337
$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	−1,628	$Cu^+ + e^- = Cu$	0,521
$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	−1,180	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	0,788
$Cr^{2+} + 2e^- = Cr$	−0,913	$Ag^+ + e^- = Ag$	0,799
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0,763	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	0,854
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	−0,744	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	1,2
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	−0,440	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1,498
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	−0,403	$Au^+ + e^- = Au$	1,691

какие металлы способны вытеснять водород из водных растворов кислот. Ряд напряжений для важнейших металлов приведен в табл. 19. Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его способность к окислительно-восстановительным взаимодействиям в водных растворах при стандартных условиях. Ионы металлов являются окислителями, а металлы в виде простых веществ — восстановителями. При этом, чем дальше расположен металл в ряду напряжений, тем более сильным окислителем в водном растворе являются его ионы, и наоборот, чем ближе металл к началу ряда, тем более сильные восстановительные свойства проявляет простое вещество — металл.

Потенциал электродного процесса

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

в нейтральной среде (pH = 7) равен $-0{,}059 \cdot 7 = -0{,}41$ В (см. стр. 273). Активные металлы начала ряда, имеющие потенциал, значительно более отрицательный, чем —0,41 В, вытесняют водород из воды. Магний вытесняет водород только из горячей воды. Металлы, расположенные между магнием и кадмием, обычно не вытесняют водород из воды. На поверхности этих металлов образуются оксидные пленки, обладающие защитным действием *.

Металлы, расположенные между магнием и водородом, вытесняют водород из растворов кислот. При этом на поверхности некоторых металлов также образуются защитные пленки, тормозящие реакцию. Так, оксидная пленка на алюминии делает этот металл стойким не только в воде, но и в растворах некоторых кислот. Свинец не растворяется в серной кислоте при ее концентрации ниже 80 %, так как образующаяся при взаимодействии свинца с серной кислотой соль $PbSO_4$ нерастворима и создает на поверхности металла защитную пленку. Явление глубокого торможения окисления металла, обусловленное наличием на его поверхности защитных оксидных или солевых пленок, называется пассивностью, а состояние металла при этом — пассивным состоянием.

Металлы способны вытеснять друг друга из растворов солей. Направление реакции определяется при этом их взаимным положением в ряду напряжений. Рассматривая конкретные случаи таких реакций, следует помнить, что активные металлы вытесняют водород не только из воды, но и из любого водного раствора. Поэтому взаимное вытеснение металлов из растворов их солей практически происходит лишь в случае металлов, расположенных в ряду после магния.

---

* Потенциалы металлов в воде, конечно, отличны от их потенциалов в стандартных условиях; в большинстве случаев они имеют более отрицательное значение. Но, как правило, это не сказывается на правильности выводов о способности металлов вытеснять водород из воды.

Вытеснение металлов из их соединений другими металлами впервые подробно изучал Бекетов*. В результате своих работ он расположил металлы по их химической активности в «вытеснительный ряд», являющийся прототипом ряда напряжений металлов.

Взаимное положение некоторых металлов в ряду напряжений и в периодической системе на первый взгляд не соответствует друг другу. Например, согласно положению в периодической системе химическая активность калия должна быть больше, чем натрия, а натрия — больше, чем лития. В ряду же напряжений наиболее активным оказывается литий, а калий занимает среднее положение между литием и натрием. Цинк и медь по их положению в периодической системе должны иметь приблизительно равную химическую активность, но в ряду напряжений цинк расположен значительно раньше меди. Причина такого рода несоответствий состоит в следующем.

При сравнении металлов, занимающих то или иное положение в периодической системе, за меру их химической активности — восстановительной способности — принимается величина энергии ионизации свободных атомов. Действительно, при переходе, например, сверху вниз по главной подгруппе I группы периодической системы энергия ионизации атомов уменьшается, что связано с увеличением их радиусов (т. е. с бóльшим удалением внешних электронов от ядра) и с возрастающим экранированием положительного заряда ядра промежуточными электронными слоями (см. § 31). Поэтому атомы калия проявляют бóльшую химическую активность — обладают более сильными восстановительными свойствами, — чем атомы натрия, а атомы натрия — бóльшую активность, чем атомы лития.

При сравнении же металлов в ряду напряжений за меру химической активности принимается работа превращения металла, находящегося в твердом состоянии, в гидратированные ионы в водном растворе. Эту работу можно представить как сумму трех слагаемых: энергии *атомизации* — превращения кристалла металла в изолированные атомы, энергии *ионизации* свободных атомов металла и энергии *гидратации* образующихся ионов. Энергия атомизации характеризует прочность кристаллической решетки данного металла. Энергия ионизации атомов — отрыва от них валентных электронов — непосредственно определяется положением металла в периодической системе. Энергия, выделяющаяся при гидратации, зависит от электронной структуры иона, его

* Николай Николаевич Бекетов (1826—1911) — крупный русский ученый — физико-химик. Выдающимся трудом Бекетова являются его «Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими», опубликованные в 1865 г. Он открыл свойство алюминия вытеснять при высокой температуре металлы из их оксидов. Это открытие впоследствии легло в основу металлотермии (см. § 192), получившей широкое применение в металлургии. Бекетов осуществил многочисленные термохимические измерения. Он впервые (с 1865 г.) ввел преподавание физической химии как учебной дисциплины.

заряда и радиуса. Ионы лития и калия, имеющие одинаковый заряд, но различные радиусы, будут создавать около себя неодинаковые электрические поля. Поле, возникающее вблизи маленьких ионов лития, будет более сильным, чем поле около больших ионов калия. Отсюда ясно, что ионы лития будут гидратироваться с выделением большей энергии, чем ионы калия.

Таким образом, в ходе рассматриваемого превращения затрачивается энергия на атомизацию и ионизацию и выделяется энергия при гидратации. Чем меньше будет суммарная затрата энергии, тем легче будет осуществляться весь процесс и тем ближе к началу ряда напряжений будет располагаться данный металл. Но из трех слагаемых общего баланса энергии только одно — энергия ионизации — непосредственно определяется положением металла в периодической системе. Следовательно, нет оснований ожидать, что взаимное положение тех или иных металлов в ряду напряжений всегда будет соответствовать их положению в периодической системе. Так, для лития суммарная затрата энергии оказывается меньшей, чем для калия, в соответствии с чем литий стоит в ряду напряжений раньше калия.

Для меди и цинка затрата энергии на ионизацию свободных атомов и выигрыш ее при гидратации ионов близки. Но металлическая медь образует более прочную кристаллическую решетку, чем цинк, что видно из сопоставления температур плавления этих металлов: цинк плавится при 419,5 °С, а медь только при 1083 °С. Поэтому энергия, затрачиваемая на атомизацию этих металлов, существенно различна, вследствие чего суммарные энергетические затраты на весь процесс в случае меди гораздо больше, чем в случае цинка, что и объясняет взаимное положение этих металлов в ряду напряжений.

При переходе от воды к неводным растворителям взаимное положение металлов в ряду напряжений может изменяться. Причина этого лежит в том, что энергия сольватации ионов различных металлов по-разному изменяется при переходе от одного растворителя к другому.

В частности, ион меди весьма энергично сольватируется в некоторых органических растворителях; это приводит к тому, что в таких растворителях медь располагается в ряду напряжений до водорода и вытесняет его из растворов кислот.

Таким образом, в отличие от периодической системы элементов, ряд напряжений металлов не является отражением общей закономерности, на основе которой можно давать разностороннюю характеристику химических свойств металлов. Ряд напряжений характеризует лишь окислительно-восстановительную способность электрохимической системы «металл — ион металла» в строго определенных условиях: приведенные в нем величины относятся к водному раствору, температуре 25 °С и единичной концентрации (активности) ионов металла.

101. Электролиз. Электролизом называется совокупность процессов, происходящих при прохождении постоянного электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита.

Примером электролиза может служить электролиз расплава хлорида магния. При прохождении тока через расплав $MgCl_2$ катионы магния под действием электрического поля движутся к отрицательному электроду. Здесь, взаимодействуя с приходящими по внешней цепи электронами, они восстанавливаются

$$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$$

Анионы хлора перемещаются к положительному электроду и, отдавая избыточные электроны, окисляются. При этом первичным процессом является собственно электрохимическая стадия — окисление ионов хлора

$$2Cl^- = 2Cl + 2e^-$$

а вторичным — связывание образующихся атомов хлора в молекулы:

$$2Cl = Cl_2$$

Складывая уравнения процессов, протекающих у электродов, получим суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, происходящей при электролизе расплава $MgCl_2$:

$$Mg^{2+} + 2Cl^- = Mg + Cl_2$$

Эта реакция не может протекать самопроизвольно; энергия, необходимая для ее осуществления, поступает от внешнего источника тока.

Как и в случае химического источника электрической энергии, электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом; электрод, на котором происходит окисление, называется анодом. Но при электролизе катод заряжен отрицательно, а анод — положительно, т. е. распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое имеется при работе гальванического элемента. Причина этого заключается в том, что процессы, протекающие при электролизе, в принципе обратны процессам, идущим при работе гальванического элемента. *При электролизе химическая реакция осуществляется за счет энергии электрического тока, подводимой извне, в то время как при работе гальванического элемента энергия самопроизвольно протекающей в нем химической реакции превращается в электрическую энергию.*

При рассмотрении электролиза водных растворов нельзя упускать из виду, что, кроме ионов электролита, во всяком водном растворе имеются еще ионы, являющиеся продуктами диссоциации воды — H^+ и OH^-. В электрическом поле ионы водорода перемещаются к катоду, а ионы OH^- — к аноду. Таким образом, у катода могут разряжаться как катионы электролита, так и катионы

водорода. Аналогично у анода может происходить разряд как анионов электролита, так и гидроксид-ионов. Кроме того, молекулы воды также могут подвергаться электрохимическому окислению или восстановлению.

Какие именно электрохимические процессы будут протекать у электродов при электролизе, прежде всего будет зависеть от относительных значений электродных потенциалов соответствующих электрохимических систем. Из нескольких возможных процессов будет протекать тот, осуществление которого сопряжено с минимальной затратой энергии. Это означает, что на катоде будут восстанавливаться окисленные формы электрохимических систем, имеющих наибольший электродный потенциал, а на аноде будут окисляться восстановленные формы систем с наименьшим электродным потенциалом. На протекание некоторых электрохимических процессов оказывает тормозящее действие материал электрода; такие случаи оговорены ниже.

Рассматривая катодные процессы, протекающие при электролизе водных растворов, ограничимся важнейшим случаем — катодным восстановлением, приводящим к выделению элементов в свободном состоянии. Здесь нужно учитывать величину потенциала процесса восстановления ионов водорода. Этот потенциал зависит от концентрации ионов водорода (см. стр. 273) и в случае нейтральных растворов (pH = 7) имеет значение $\mathscr{E} = -0{,}059 \cdot 7 = -0{,}41$ В. Поэтому, если катионом электролита является металл, электродный потенциал которого значительно положительнее, чем —0,41 В, то из нейтрального раствора такого электролита на катоде будет выделяться металл. Такие металлы находятся в ряду напряжений вблизи водорода (начиная приблизительно от олова) и после него. Наоборот, если катионом электролита является металл, имеющий потенциал значительно более отрицательный, чем —0,41 В, металл восстанавливаться не будет, а произойдет выделение водорода. К таким металлам относятся металлы начала ряда напряжений — приблизительно до титана. Наконец, если потенциал металла близок к значению —0,41 В (металлы средней части ряда — Zn, Cr, Fe, Cd, Ni), то в зависимости от концентрации раствора и условий электролиза * возможно как восстановление металла, так и выделение водорода; нередко наблюдается совместное выделение металла и водорода.

Электрохимическое выделение водорода из кислых растворов происходит вследствие разряда ионов водорода. В случае же нейтральных или щелочных сред оно является результатом электрохимического восстановления воды:

$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$$

* К важнейшим условиям электролиза относятся плотность тока, температура, состав раствора. Плотностью тока называется отношение силы тока к рабочей площади электрода.

Таким образом, характер катодного процесса при электролизе водных растворов определяется прежде всего положением соответствующего металла в ряду напряжений. В ряде случаев большое значение имеют pH раствора, концентрация ионов металла и другие условия электролиза.

При рассмотрении анодных процессов следует иметь в виду, что материал анода в ходе электролиза может окисляться. В связи с этим различают электролиз с инертным анодом и электролиз с активным анодом. Инертным называется анод, материал которого не претерпевает окисления в ходе электролиза. Активным называется анод, материал которого может окисляться в ходе электролиза. В качестве материалов для инертных анодов чаще всего применяют графит, уголь, платину.

На инертном аноде при электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, а также фтороводорода и фторидов происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода. В зависимости от pH раствора этот процесс протекает по-разному и может быть записан различными уравнениями. В щелочной среде уравнение имеет вид

$$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e^-$$

а в кислой или нейтральной:

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

В рассматриваемых случаях электрохимическое окисление воды является энергетически наиболее выгодным процессом. Кислородсодержащие анионы или не способны окисляться, или их окисление происходит при очень высоких потенциалах. Например, стандартный потенциал окисления иона SO_4^{2-}

$$2SO_4^{2-} = S_2O_8^{2-} + 2e^-$$

равен 2,01 В, что значительно превышает стандартный потенциал окисления воды (1,229 В). Стандартный потенциал окисления иона F^- имеет еще большее значение (2,866 В).

При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме HF и фторидов) у анода разряжаются анионы. В частности, при электролизе растворов HI, HBr, HCl и их солей у анода выделяется соответствующий галоген. Отметим, что выделение хлора при электролизе HCl и ее солей противоречит взаимному положению систем

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- \qquad (\mathscr{E}^\circ = 1{,}358\text{В})$$

и

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O \qquad (\mathscr{E}^\circ = 1{,}229\text{В})$$

в ряду стандартных электродных потенциалов. Эта аномалия связана со значительным перенапряжением (см. § 104) второго и

этих двух электродных процессов — материал анода оказывает тормозящее действие на процесс выделения кислорода.

В случае *активного анода* число конкурирующих окислительных процессов возрастает до трех: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, разряд аниона (т. е. его окисление) и электрохимическое окисление металла анода (так называемое *анодное растворение* металла). Из этих возможных процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгоден. Если металл анода расположен в ряду стандартных потенциалов раньше обеих других электрохимических систем, то будет наблюдаться анодное растворение металла. В противном случае будет идти выделение кислорода или разряд аниона.

Рассмотрим несколько типичных случаев электролиза водных растворов.

Электролиз раствора $CuCl_2$ с инертным анодом. Медь в ряду напряжений расположена после водорода: поэтому у катода будет происходить разряд ионов Cu^{2+} и выделение металлической меди. У анода будут разряжаться хлорид-ионы.

Схема электролиза * раствора хлорида меди(II):

$$CuCl_2$$

Катод $\longleftarrow Cu^{2+}$ $\qquad 2Cl^- \longrightarrow$ Анод

$$Cu^{2+} + 2e^- = \boxed{Cu} \qquad 2Cl^- = 2Cl + 2e^-$$

$$2Cl = \boxed{Cl_2}$$

Электролиз раствора K_2SO_4 с инертным анодом. Поскольку калий в ряду напряжений стоит значительно раньше водорода, то у катода будет происходить выделение водорода и накопление ионов OH^-. У анода будет идти выделение кислорода и накопление ионов H^+. В то же время в катодное пространство будут приходить ионы K^+, а в анодное — ионы SO_4^{2-}. Таким образом, раствор во всех его частях будет оставаться электронейтральным. Однако в катодном пространстве будет накапливаться щелочь, а в анодном — кислота.

Схема электролиза раствора сульфата калия:

$$2K_2SO_4$$

Катод $\longleftarrow 4K^+$ $\qquad 2SO_4^{2-} \longrightarrow$ Анод

$$4H_2O + 4e^- = \boxed{\begin{matrix}4K^+\\4OH^-\end{matrix}} + 4H \qquad 2H_2O = \boxed{\begin{matrix}2SO_4^{2-}\\4H^+\end{matrix}} + 2O + 4e^-$$

$$4H = \boxed{2H_2} \qquad 2O = \boxed{O_2}$$

* На этой и на последующих схемах в рамки заключены формулы веществ, являющихся конечными продуктами электролиза.

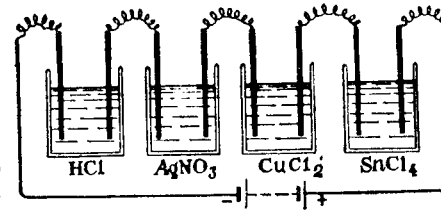


Рис. 86. Схема установки, иллюстрирующей закон Фарадея.

Электролиз раствора $NiSO_4$ с никелевым анодом. Стандартный потенциал никеля (—0,250 В) несколько больше, чем —0,41 В; поэтому при электролизе нейтрального раствора $NiSO_4$ на катоде в основном происходит разряд ионов Ni^{2+} и выделение металла. На аноде происходит противоположный процесс — окисление металла, так как потенциал никеля намного меньше потенциала окисления воды, а тем более — потенциала окисления иона SO_4^{2-}. Таким образом, в данном случае электролиз сводится к растворению металла анода и выделению его на катоде.

Схема электролиза раствора сульфата никеля:

$$NiSO_4$$

$$\text{Катод} \longleftarrow Ni^{2+} \qquad SO_4^{2-} \longrightarrow \text{Анод}$$

$$Ni^{2+} + 2e^- = \boxed{Ni} \qquad Ni = \left|\begin{matrix} SO_4^{2-} \\ Ni^{2+} \end{matrix}\right| + 2e^-$$

Этот процесс применяется для электрической очистки никеля (так называемое электролитическое рафинирование, см. § 103).

102. Законы электролиза. С количественной стороны процесс электролиза впервые был изучен в 30-х годах XIX века выдающимся английским физиком Фарадеем *, который в результате своих исследований установил следующие законы электролиза:

1. Масса образующегося при электролизе вещества пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества.

Этот закон вытекает из сущности электролиза. Как уже говорилось, в месте соприкосновения металла с раствором происходит электрохимический процесс — взаимодействие ионов или молекул электролита с электронами металла, так что электролитическое образование вещества является результатом этого процесса. Ясно, что количество вещества, получающегося у электрода, всегда будет пропорционально числу прошедших по цепи электронов, т. е. количеству электричества.

2. При электролизе различных химических соединений равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ.

* Майкл Фарадей (1791—1867) — один из крупнейших английских физиков и химиков. Большая часть его работ относится к области электричества. Он установил законы электролиза, открыл явление электромагнитной индукции. Впервые получил в жидком виде ряд газов (хлор, аммиак и др.). Открыл бензол и изобутилен.

Пусть, например, электрический ток последовательно проходит через растворы соляной кислоты, нитрата серебра, хлорида меди(II) и хлорида олова(IV) (рис. 86). Через некоторое время определяют количества выделившихся продуктов электролиза. Оказывается, что за время, в течение которого из раствора соляной кислоты выделяется 1 г водорода, т. е. 1 моль атомов, из остальных растворов выделяются указанные ниже массы металлов:

	Электролит		
	$AgNO_3$	$CuCl_2$	$SnCl_4$
Масса выделившегося на катоде металла, г	107,9	31,8	29,7
Атомная масса металла	107,87	63,55	118,69

Сопоставляя выделившиеся массы металлов с атомными массами тех же металлов, находим, что выделяется 1 моль атомов серебра, $^1/_2$ моля атомов меди и $^1/_4$ моля атомов олова. Другими словами, количества образовавшихся на катоде веществ равны их эквивалентам. К такому же результату приводит и измерение количеств веществ, выделяющихся на аноде. Так, в первом, третьем и четвертом приборах выделяется по 35,5 г хлора, а во втором — 8 г кислорода; нетрудно видеть, что и здесь вещества образуются в количествах, равных их эквивалентам.

Рассматривая второй закон электролиза с точки зрения электронной теории, нетрудно понять, почему при электролизе вещества выделяются в химически эквивалентных количествах. Обратимся, например, к электролизу хлорида меди(II). При выделении меди из раствора каждый ион меди получает от катода два электрона, и в то же время два хлорид-иона отдают электроны аноду, превращаясь в атомы хлора. Следовательно, число выделившихся атомов меди всегда будет вдвое меньше числа выделившихся атомов хлора, т. е. массы меди и хлора будут относиться друг к другу, как их эквивалентные массы.

Измерениями установлено, что количество электричества, обусловливающее электрохимическое превращение одного эквивалента вещества, равно 96 485 (округленно 96 500) кулонам. Величина 96 500 Кл/моль называется *постоянной Фарадея* и обозначается буквой F.

Второй закон электролиза дает прямой метод определения эквивалентов различных элементов. На этом же законе основаны расчеты, связанные с электрохимическими производствами.

Законы электролиза относятся к электролизу растворов, расплавов и твердых электролитов с чисто ионной проводимостью.

103. Электролиз в промышленности. Важнейшее применение электролиз находит в металлургической и химической промышленности и в гальванотехнике.

В металлургической промышленности электролизом расплавленных соединений и водных растворов получают металлы, а так-

же производят электролитическое рафинирование — очистку металлов от вредных примесей и извлечение ценных компонентов.

Электролизом расплавов получают металлы, имеющие сильно отрицательные электродные потенциалы, и некоторые их сплавы.

При высокой температуре электролит и продукты электролиза ут вступать во взаимодействие друг с другом, с воздухом, а е с материалами электродов и электролизера. В результате простая, в принципе, схема электролиза (например, электро-gCl_2 при получении магния) усложняется.

ктролитом обычно служат не индивидуальные расплавлен-единения, а их смеси. Важнейшим преимуществом смесей ся их относительная легкоплавкость, позволяющая прово-электролиз при более низкой температуре.

настоящее время электролизом расплавов получают алюминий, магний, , литий, бериллий и кальций. Для получения калия, бария, рубидия и электролиз расплавов практически не применяется из-за высокой химической активности этих металлов и большой их растворимости в расплавленных солях. В последние годы электролизом расплавленных сред получают некоторые тугоплавкие металлы.

Электролитическое выделение металла из раствора называется электроэкстракцией. Руда или обогащенная руда — концентрат (см. § 192) — подвергается обработке определенными реагентами, в результате которой металл переходит в раствор. После очистки от примесей раствор направляют на электролиз. Металл выделяется на катоде и в большинстве случаев характеризуется высокой чистотой. Этим методом получают главным образом цинк, медь и кадмий.

Электролитическому рафинированию металлы подвергают для удаления из них примесей и для перевода содержащихся в них компонентов в удобные для переработки продукты. Из металла, подлежащего очистке, отливают пластины и помещают их в качестве анодов в электролизер. При прохождении тока металл подвергается анодному растворению — переходит в виде катионов в раствор. Далее катионы металла разряжаются на катоде, образуя компактный осадок чистого металла. Содержащиеся в аноде примеси либо остаются нерастворенными, выпадая в виде анодного шлама, либо переходят в электролит, откуда периодически или непрерывно удаляются.

Рассмотрим в качестве примера электрорафинирование меди. Основным компонентом раствора служит сульфат меди — наиболее распространенная и дешевая соль этого металла. Но раствор $CuSO_4$ обладает низкой электрической проводимостью. Для ее увеличения в электролит добавляют серную кислоту. Кроме того, в раствор вводят небольшие количества добавок, способствующих получению компактного осадка металла.

Металлические примеси, содержащиеся в неочищенной («че новой») меди, можно разделить на две группы:

1) Fe, Zn, Ni, Co. Эти металлы имеют значительно более отр цательные электродные потенциалы, чем медь. Поэтому они анс но растворяются вместе с медью, но не осаждаются на катоде, накапливаются в электролите. В связи с этим электролит перио чески подвергают очистке.

2) Au, Ag, Pb, Sn. Благородные металлы (Au, Ag) не пре вают анодного растворения, а в ходе процесса оседают у образуя вместе с другими примесями анодный шлам, кото риодически извлекается. Олово же и свинец растворяются с медью, но в электролите образуют малорастворимые с ния, выпадающие в осадок и также удаляемые.

Электролитическому рафинированию подвергают медь, свинец, олово, серебро, золото.

К гальванотехнике относятся гальваностегия и гальваноп ка. Процессы гальваностегии представляют собой нане путем электролиза на поверхность металлических изделий других металлов для предохранения этих изделий от корро для придания их поверхности твердости, а также в декоративн целях. Из многочисленных применяемых в технике гальванотехн ческих процессов важнейшими являются хромирование, цинков ние и никелирование.

Сущность гальванического нанесения покрытий состоит в слс дующем. Хорошо очищенную и обезжиренную деталь, подлежащую защите, погружают в раствор, содержащий соль того металла, ко- торым ее необходимо покрыть, и присоединяют в качестве катода к цепи постоянного тока; при пропускании тока на детали осаж- дается слой защищающего металла. Наилучшая защита обеспечи- вается мелкокристаллическими плотными осадками. Такие осадки обладают, кроме того, лучшими механическими свойствами.

Гальванопластикой называются процессы получения точных металлических копий с рельефных предметов электроосаж- дением металла. Путем гальванопластики изготовляют матрицы для прессования различных изделий (граммофонных пластинок, пуговиц и др.), матрицы для тиснения кожи и бумаги, печатные радиотехнические схемы, типографские клише. Гальванопластику открыл русский академик Б. С. Якоби (1801—1874) в тридцатых годах XIX века.

К гальванотехнике относятся также другие виды электрохими- ческой обработки поверхности металлов: электрополирование стали, оксидирование алюминия, магния. Последнее представляет собой анодную обработку металла, в ходе которой определенным образом изменяется структура оксидной пленки на его поверхно- сти. Это приводит к повышению коррозионной стойкости металла. Кроме того, металл приобретает при этом красивый внешний вид.

В химической промышленности методом электролиза получают различные продукты; к числу их относятся фтор, хлор, едкий натр, водород высокой степени чистоты, многие окислители, в частности пероксид водорода.

104. Электрохимическая поляризация. Перенапряжение. Когда электрод находится при потенциале, равном равновесному, на нем устанавливается электрохимическое равновесие:

$$Ox + ze^- \rightleftarrows Red$$

При смещении потенциала электрода в положительную или в отрицательную сторону на нем начинают протекать процессы окисления или восстановления. Отклонение потенциала электрода от его равновесного значения называется электрохимической поляризацией или просто поляризацией.

Поляризацию можно осуществить включением электрода в цепь постоянного тока. Для этого необходимо составить электролитическую ячейку из электролита и двух электродов — изучаемого и вспомогательного. Включая ее в цепь постоянного тока, можно сделать изучаемый электрод катодом или (при обратном включении ячейки) анодом. Такой способ поляризации называется поляризацией от внешнего источника электрической энергии.

Рассмотрим простой пример поляризации. Пусть медный электрод находится в 0,1 *m* растворе $CuSO_4$, не содержащем никаких примесей, в том числе растворенного кислорода. Пока цепь не замкнута, потенциал электрода при 25 °С будет иметь равновесное значение, равное

$$\mathscr{E} = 0{,}337 + 0{,}030 \lg 10^{-1} \cong 0{,}31\,В$$

а на границе металла с раствором установится электрохимическое равновесие:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$$

Подключим электрод к отрицательному полюсу источника тока — сделаем его катодом. Избыток электронов, который появится теперь на электроде, сдвинет потенциал электрода в отрицательную сторону и одновременно нарушит равновесие. Электроны будут притягивать катионы меди из раствора — пойдет процесс восстановления:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$

Если подключить электрод не к отрицательному, а к положительному полюсу источника тока — сделать его анодом, то вследствие удаления части электронов потенциал электрода сместится в положительную сторону и равновесие также нарушится. Но теперь на электроде будет протекать процесс окисления, так как в ходе этого процесса высвобождаются электроны:

$$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$$

Таким образом, поляризация электрода в отрицательную сторону связана с протеканием процесса восстановления, а поляризация в положительную сторону — с протеканием процесса окисления. Процесс восстановления иначе называют катодным процессом, а процесс окисления — анодным. В связи с этим поляризация в отрицательную сторону называется катодной поляризацией, а в положительную — анодной.

Другой способ поляризации электрода — это контакт его с электрохимической системой, электродный потенциал которой имеет более положительное или более отрицательное значение, чем потенциал рассматриваемого электрода.

Рассмотрим работу медно-цинкового гальванического элемента. При разомкнутой цепи как на медном, так и на цинковом электродах устанавливаются электрохимические равновесия. Но электродные потенциалы, отвечающие этим равновесиям, различны. В случае 0,1 *т* растворов они равны:

$$\mathscr{E}_{Cu/Cu^{2+}} = 0{,}337 + 0{,}030 \lg 10^{-1} \cong 0{,}31\text{В}$$

$$\mathscr{E}_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}763 + 0{,}030 \lg 10^{-1} \cong -0{,}79\text{В}$$

При замыкании цепи оба электрода оказывают друг на друга поляризующее действие: потенциал медного электрода под влиянием контакта с цинком сдвигается в отрицательную сторону, а потенциал цинкового электрода под влиянием контакта с медью — в положительную. Иначе говоря, медный электрод поляризуется катодно, а цинковый — анодно. Одновременно на обоих электродах нарушаются электрохимические равновесия и начинают протекать электрохимические процессы: катодный процесс на медном электроде и анодный — на цинковом:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu; \qquad Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

Поляризация электрода — необходимое условие протекания электродного процесса. Кроме того, от ее величины зависит скорость электродного процесса: чем сильнее поляризован электрод, тем с большей скоростью протекает на нем соответствующая полуреакция.

Кроме величины поляризации на скорость электродных процессов влияют некоторые другие факторы. Рассмотрим катодное восстановление ионов водорода. Если катод изготовлен из платины, то для выделения водорода с заданной скоростью необходима определенная величина катодной поляризации. При замене платинового электрода на серебряный (при неизменных прочих условиях) для получения водорода с прежней скоростью понадобится бóльшая поляризация. При замене катода на свинцовый поляризация потребуется еще бóльшая. Следовательно, различные металлы обладают различной каталитической активностью по отношению к процессу восстановления ионов водорода. Величина поляризации, необходимая для протекания данного электродного процесса с определенной скоростью, называется перенапряжением данного электродного процесса. Таким образом, перенапряжение выделения водорода на различных металлах различно.

В табл. 20 приведены для 1 н. растворов величины катодной поляризации, которую необходимо осуществить на электроде для

выделения на нем водорода со скоростью 0,1 мл в минуту с 1 $см^2$ рабочей поверхности электрода.

Таблица 20. **Перенапряжение выделения водорода на различных металлах**

Металл электрода	Электролит	Перенапряжение выделения водорода, В	Металл электрода	Электролит	Перенапряжение выделения водорода, В
Железо	HCl	0,5	Цинк	H_2SO_4	1,0
Медь	H_2SO_4	0,6	Ртуть	H_2SO_4	1,2
Серебро	HCl	0,7	Свинец	H_2SO_4	1,3

Выяснение связи между величиной поляризации и скоростью электродного процесса является важнейшим методом изучения электрохимических процессов. При этом результаты измерений обычно представляют в виде поляризационных кривых — кривых зависимости плотности тока на электроде от величины поляризации. Вид поляризационной кривой того или иного электродного процесса отражает особенности его протекания. Методом поляризационных кривых изучают кинетику и механизм окислительно-восстановительных реакций, работу гальванических элементов, явления коррозии и пассивности металлов, различные случаи электролиза.

Большой вклад в развитие кинетики электродных процессов и теории перенапряжения внес советский ученый А. Н Фрумкин *.

Глава X ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДЫ

105. Дисперсное состояние вещества. Дисперсные системы. Кристаллы любого вещества, например сахара или хлорида натрия, можно получить разного размера — крупные и мелкие. Каков бы ни был размер кристаллов, все они имеют одинаковую для данного вещества внутреннюю структуру — молекулярную или ионную кристаллическую решетку.

При растворении в воде кристаллов сахара и хлорида натрия образуются соответственно молекулярные и ионные растворы. Таким образом, одно и то же вещество может находиться в различной степени раздробленности: макроскопически видимые частицы ($>0,2$—$0,1$ мм, разрешающая способность глаза), микроско-

* Александр Наумович Фрумкин (1895—1976) — крупнейший советский электрохимик, академик, лауреат Ленинской и Государственной премий. Разработал количественную теорию влияния электрического поля на адсорбцию молекул, развил учение о строении границы металл — раствор, внес значительный вклад в теорию э. д. с. гальванического элемента.

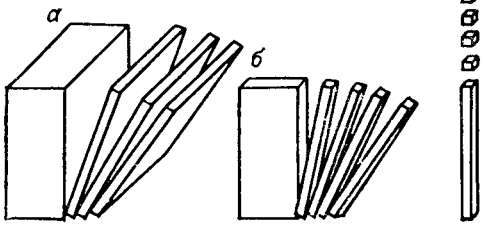


Рис. 87. Одно-, двух- и трехмерное диспергирование вещества приводит к образованию пленочно-(*а*), волокнисто-(*б*) и корпускулярнодисперсных (*в*) систем.

пически видимые частицы (от 0,2—0,1 мм до 400—300 нм *, разрешающая способность микроскопа при освещении белым светом) и отдельные молекулы (или ионы).

Постепенно складывались представления о том, что между миром молекул и микроскопически видимых частиц находится область раздробленности вещества с комплексом новых свойств, присущих этой форме организации вещества.

Представим себе кубик какого-либо вещества, который будем разрезать параллельно одной из его плоскостей, затем полученные пластинки начнем нарезать на палочки, а последние — на кубики (рис. 87). В результате такого диспергирования (дробления) вещества получаются пленочно-, волокнисто- и корпускулярнодисперсные (раздробленные) системы. Если толщина пленок, поперечник волокон или частиц (корпускул) меньше разрешающей способности оптического микроскопа, то они не могут быть обнаружены с его помощью. Такие невидимые в оптический микроскоп частицы называют *коллоидными*, а раздробленное (диспергированное) состояние веществ с размером частиц от 400—300 нм до 1 нм — *коллоидным состоянием* вещества.

Дисперсные (раздробленные) системы являются гетерогенными. Они состоят из сплошной непрерывной фазы — *дисперсионной среды* и находящихся в этой среде раздробленных частиц того или иного размера и формы — *дисперсной фазы*.

Поскольку дисперсная (прерывная) фаза находится в виде отдельных небольших частиц, то дисперсные системы, в отличие от гетерогенных со сплошными фазами, называют микрогетерогенными, а коллоиднодисперсные системы называют также ультрамикрогетерогенными, чтобы подчеркнуть, что в этих системах граница раздела фаз не может быть обнаружена в световом микроскопе.

---

* В этой главе мы будем иметь дело с миром малых величин. Напомним, что в системе СИ: 1 м (метр) = 10^2 см (сантиметра) = 10^3 мм (миллиметра) = = 10^6 мкм (микрометра) = 10^9 нм (нанометра). Другие часто применяемые единицы — мк (микрон) и ммк (миллимикрон), причем: 1 см = 10 мм = 10^4 мк = = 10^7 ммк.

Таким образом: 1 нм = 10^{-9} м = 10^{-7} см = 1 ммк; 1 мкм = 10^{-6} м = = 10^{-4} см = 1 мк.

Когда вещество находится в окружающей среде в виде молекул или ионов, то такие растворы называют истинными, т. е. гомогенными однофазными растворами.

Обязательным условием получения дисперсных систем является взаимная нерастворимость диспергируемого вещества и дисперсионной среды. Например, нельзя получить коллоидные растворы сахара или хлорида натрия в воде, но они могут быть получены в керосине или в бензоле, в которых эти вещества практически нерастворимы.

Дисперсные системы классифицируют по дисперсности, агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивности взаимодействия между ними, отсутствию или образованию структур в дисперсных системах.

Количественной характеристикой дисперсности (раздробленности) вещества является степень дисперсности (степень раздробленности, D) — величина, обратная размеру (a) дисперсных частиц:

$$D = \frac{1}{a}$$

Здесь a равно либо диаметру сферических или волокнистых частиц, либо длине ребра кубических частиц, либо толщине пленок.

Степень дисперсности численно равна числу частиц, которые можно плотно уложить в ряд (или в стопку пленок) на протяжении одного сантиметра. В табл. 21 приведены условно принятые границы размеров частиц систем с различной раздробленностью вещества.

Таблица 21. **Классификация корпускулярнодисперсных систем по степени дисперсности**

Системы	Раздробленность вещества	Поперечник частиц, см	Степень дисперсности D, $см^{-1}$	Число атомов в одной частице
Грубодисперсные	Макроскопическая	$1—10^{-2}$	$1—10^{2}$	$> 10^{18}$
	Микроскопическая	$10^{-2}—10^{-5}$	$10^{2}—10^{5}$	$> 10^{9}$
Предельно-высокодисперсные	Коллоидная	$10^{-5}—10^{-7}$	$10^{5}—10^{7}$	$10^{9}—10^{3}$
Молекулярные и ионные	Молекулярная и ионная	$10^{-7}—10^{-8}$	$> 10^{7}$	$< 10^{3}$

Если все частицы дисперсной фазы имеют одинаковые размеры, то такие системы называют монодисперсными (рис. 88, *а* и *б*). Частицы дисперсной фазы неодинакового размера образуют полидисперсные системы (рис. 88, *в*).

С повышением дисперсности все большее и большее число атомов вещества находится в поверхностном слое, на границе раздела фаз, по сравнению с их числом внутри объема частиц дисперсной фазы. Соотношение между поверхностью и объемом характеризует удельная поверхность: $S_{уд} = S/V$, которая для частиц сферической формы равна

$$S_{уд} = 4\pi r^2/(^4/_3\pi r^3) = 3/r = 6/d$$

а для частиц кубической формы

$$S_{уд} = 6l^2/l^3 = 6/l$$

где r — радиус шара; d — его диаметр; l — длина ребра куба.

Так, удельная поверхность вещества, раздробленного до микронных кубиков, составляет $6 \cdot 10^4$ см$^{-1}$. При этом из 1 см^3 образуется 10^{12} микронных кубиков с суммарной поверхностью ($S = S_{уд} \cdot V$), равной $6 \cdot 10^4$ см^2 (6 м^2). При дальнейшем дроблении 1 см^3 вещества до кубиков коллоидной дисперсности, например с длиной ребра $l = 10^{-6}$ см (10 нм), их число достигает 10^{18} частиц, суммарная поверхность — $6 \cdot 10^6$ см^2 (600 м^2), а удельная поверхность — $6 \cdot 10^6$ см$^{-1}$.

Следовательно, с повышением дисперсности вещества все большее значение имеют его свойства, определяемые поверхностными явлениями, т. е. совокупностью процессов, происходящих в межфазовой поверхности. Таким образом, своеобразие дисперсных систем определяется большой удельной поверхностью дисперсной фазы и физико-химическим взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды на границе раздела фаз.

Многообразие дисперсных систем обусловлено тем, что образующие их фазы могут находиться в любом из трех агрегатных состояний. При схематической записи агрегатного состояния дисперсных систем первым указывают буквами Г (газ), Ж (жидкость) или Т (твердое) агрегатное состояние дисперсионной среды, затем ставят тире и записывают агрегатное состояние дисперсной фазы.

Дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой называют аэрозолями. Туманы представляют собой аэрозоли с жидкой дисперсной фазой ($Г_1 — Ж_2$), а пыль и дым — аэрозоли с твердой дисперсной фазой ($Г_1 — Т_2$); пыль образуется при диспергировании веществ, а дым — при конденсации летучих веществ.

Пены — это дисперсия газа в жидкости ($Ж_1 — Г_2$), причем в пенах жидкость вырождается до тонких пленок, разделяющих отдельные пузырьки газа. Эмульсиями называют дисперсные системы, в которых одна жидкость раздроблена в другой, нерастворяющей ее жидкости ($Ж_1 — Ж_2$). Низкодисперсные системы твердых частиц в жидкостях ($Ж_1 — Т_2$) называют суспензиями, или взвесями, а предельно-высокодисперсные — коллоидными растворами, или золями.

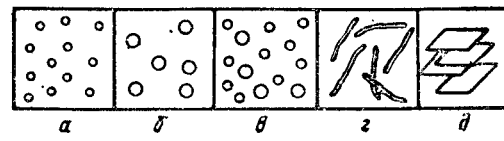


Рис. 88. Свободнодисперсные системы:
корпускулярно- (*а — в*), волокнисто- (*г*) и пленочно-дисперсные (*д*); *а, б* — монодисперсные; *в* — полидисперсная система.

идными растворами, или золями*, часто лиозолями, чтобы подчеркнуть, что дисперсионной средой является жидкость (от греч. «лиос» — жидкость). Если дисперсионной средой является вода, то такие золи называют гидрозолями, а если органическая жидкость — органозолями.

В твердой дисперсионной среде могут быть диспергированы газы, жидкости или твердые тела. К системам $Т_1 — Г_2$ (твердые пены) относятся пенопласты, пенобетон, пемза, шлак, металлы с включением газов. Как своеобразные твердые пены можно рассматривать и хлебобулочные изделия. В твердых пенах газ находится в виде отдельных замкнутых ячеек, разделенных дисперсионной средой. Примером системы $Т_1 — Ж_2$ является натуральный жемчуг, представляющий собой карбонат кальция, в котором коллоидно-диспергирована вода.

Большое практическое значение имеют дисперсные системы типа $Т_1 — Т_2$. К ним относятся важнейшие строительные материалы (например, бетон), а также металлокерамические композиции (керметы, стр. 639) и ситаллы (стр. 500).

К дисперсным системам типа $Т_1 — Т_2$ относятся также некоторые сплавы, цветные стекла, эмали, ряд минералов, в частности некоторые драгоценные и полудрагоценные камни, многие изверженные горные породы, в которых при застывании магмы выделились кристаллы.

Цветные стекла образуются в результате диспергирования в силикатном стекле примесей металлов или их оксидов, придающих стеклу окраску. Например, рубиновое стекло содержит 0,01—0,1 % золота с размером частиц 4—30 мкм. Условия получения ярко-красных рубиновых и других окрашенных стекол изучались еще М. В. Ломоносовым. Эмали — это силикатные стекла с включениями пигментов (SnO_2, TiO_2, ZrO_2), придающих эмалям непрозрачность и окраску. Драгоценные и полудрагоценные камни часто представляют собой оксиды металлов, диспергированные в глиноземе или кварце (например, рубин — это Cr_2O_3, диспергированный в Al_2O_3).

Дисперсные системы могут быть свободнодисперсными (рис. 88) и связнодисперсными (рис. 89, *а — в*) в зависимости от отсутствия или наличия взаимодействия между частицами дисперсной фазы. К свободнодисперсным системам относятся аэрозоли, лиозоли, разбавленные суспензии и эмульсии. Они текучи. В этих системах частицы дисперсной фазы не имеют контактов, участвуют в беспорядочном тепловом движении, свободно перемещаются под действием силы тяжести. Связнодисперсные системы — твердообразны; они возникают при контакте частиц дисперсной фазы, приводящем к образованию структуры в виде каркаса или сетки. Такая структура ограничивает текучесть дисперсной системы и придает ей способность сохранять форму. Подобные структурированные коллоидные системы называют гелями.

* Термин *золь* происходит от латинского «solutio», что означает раствор, и был введен тогда, когда еще не было установлено коренное отличие коллоидных растворов как гетерогенных систем от истинных растворов.

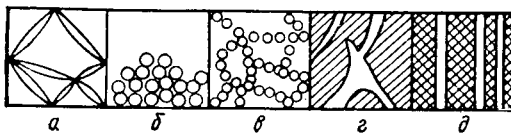


Рис. 89. Связнодисперсные (*а — в*) и капиллярнодисперсные (*г, д*) системы:
гель (*а*), коагулят с плотной (*б*) и рыхлой — «сарочной» (*в*) структурой.

Переход золя в гель, происходящий в результате понижения устойчивости золя, называют гелеобразованием (или желатинированием). Сильно вытянутая и пленочно-листочковая форма дисперсных частиц повышает вероятность контактов между ними и благоприятствует образованию гелей при малой концентрации дисперсной фазы. Порошки, концентрированные эмульсии и суспензии (пасты), пены — примеры связнодисперсных систем. Почва, образовавшаяся в результате контакта и уплотнения дисперсных частиц почвенных минералов и гумусовых (органических) веществ, также представляет собой связнодисперсную систему.

Сплошную массу вещества могут пронизывать поры и капилляры, образующие капиллярнодисперсные системы (рис. 89, *г, д*). К ним относятся, например, древесина, разнообразные мембраны и диафрагмы, кожа, бумага, картон, ткани.

106. Состояние вещества на границе раздела фаз. Все жидкости и твердые тела ограничены внешней поверхностью, на которой они соприкасаются с фазами другого состава и структуры, например, с паром, другой жидкостью или твердым телом. Свойства вещества в этой межфазной поверхности, толщиной в несколько поперечников атомов или молекул, отличаются от свойств внутри объема фазы. Внутри объема чистого вещества в твердом, жидком или газообразном состоянии любая молекула окружена себе подобными молекулами. В пограничном слое молекулы находятся во взаимодействии или с разным числом молекул (например, на границе жидкости или твердого тела с их паром), или с молекулами различной химической природы (например, на границе двух взаимно малорастворимых жидкостей). Чем больше различие в напряженности межмолекулярных сил, действующих в каждой из фаз, тем больше потенциальная энергия межфазовой поверхности, кратко называемая поверхностной энергией.

Работу, затрачиваемую на изотермическое и обратимое образование единицы новой поверхности раздела фаз и равную изменению энергии Гиббса в соответствующем процессе (см. § 67), называют удельной свободной поверхностной энергией (σ). В случае границы двух конденсированных фаз эту величину называют пограничным, а для границы жидкости с ее парами — поверхностным натяжением.

Поверхностное и пограничное натяжение выражаются в единицах работы, деленных на единицы площади (напомним, что 1 эрг = 1 дин·см = 10^{-7} Дж; 1 м^2 = 10^4 см^2):

$$1 \text{ эрг/см}^2 = 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 1 \text{ дин/см}$$

Значение σ зависит от природы соприкасающихся фаз, температуры и добавок растворенных веществ.

Для большинства чистых жидкостей на границе с воздухом, насыщенным их парами (малополярной средой) поверхностное натяжение находится в пределах $1—5 \cdot 10^{-2}$ Дж/м², а для сильно полярной жидкости — воды — при 20 °С $\sigma = 7{,}275 \cdot 10^{-2}$ Дж/м². С повышением температуры величина σ уменьшается (ослабление межмолекулярного взаимодействия), и при критической температуре, когда исчезает граница между жидкостью и паром, $\sigma = 0$.

Для расплавленных солей при 400—1000 °С $\sigma \approx 0{,}15$ Дж/м². Для ртути при комнатной температуре $\sigma \approx 0{,}48$ Дж/м². Для других металлов в расплавленном состоянии σ достигает 1 Дж/м² и более.

Все самопроизвольные процессы происходят в направлении уменьшения энергии Гиббса (см. § 67). Аналогично на границе раздела фаз самопроизвольно происходят процессы в направлении уменьшения свободной поверхностной энергии, равной произведению ее удельного значения (σ) на площадь поверхности (S). Во всех системах произведение σS стремится к минимальному значению, возможному для данной системы при сохранении постоянства ее объема. Вследствие этого дисперсные системы принципиально термодинамически неустойчивы.

Если σ постоянно, то самопроизвольно происходят процессы в направлении уменьшения суммарной поверхности (S), приводящие к уменьшению дисперсности, т. е. к укрупнению частиц. Поэтому происходит слияние мелких капель в туманах, дождевых облаках и эмульсиях, агрегация высокодисперсных частиц в более крупные образования. Все это приводит к разрушению дисперсных систем: туманы и дождевые облака проливаются дождем, эмульсии расслаиваются, коллоидные растворы *коагулируют*, т. е. разделяются на осадок дисперсной фазы (*коагулят*, рис. 89, *б*, *в*) и дисперсионную среду, или, в случае вытянутых частиц дисперсной фазы, превращаются в гель (рис. 89, *а*).

Способность раздробленных систем сохранять присущую им степень дисперсности называется *агрегативной устойчивостью*. Агрегативная неустойчивость коллоидного состояния вещества отличает его от агрегативно устойчивых грубодисперсных и молекулярных систем. Агрегативной неустойчивостью коллоидного состояния вещества обусловливается изменчивость коллоидных систем как во времени, так и под влиянием добавок разнообразных веществ *.

Если в той или иной системе величина поверхности не может изменяться, то самопроизвольное убывание произведения σS осуществляется путем уменьшения σ на границе раздела фаз. Это

* В учение об агрегативной неустойчивости как качественной особенности коллоидного состояния вещества и в развитие представлений о стабилизаторах дисперсности большой вклад внес Николай Петрович Песков (1880—1940) — профессор Московского химико-технологического института имени Д. И. Менделеева.

является причиной адсорбционных процессов (см. § 109), состоящих в изменении концентрации и состава веществ на границе раздела фаз. Общая направленность самопроизвольных процессов к уменьшению свободной поверхностной энергии не только является причиной лабильности высокодисперсных систем, но и открывает путь стабилизации дисперсности путем изменения межфазовых поверхностей (см. § 113).

Высокодисперсное состояние вещества — качественно особая форма его существования. Поэтому область естествознания, изучающая объективные физические и химические закономерности поверхностных явлений и гетерогенных высокодисперсных систем, сформировалась в самостоятельную научную дисциплину, называемую коллоидной химией.

107. Коллоиды и коллоидные растворы. Частицы коллоидных размеров могут иметь различную внутреннюю структуру, что существенно сказывается как на методах получения коллоидных растворов, так и на их свойствах. Существуют следующие три типа внутренней структуры первичных частиц коллоидных размеров.

I тип — суспензоиды (или необратимые коллоиды, лиофобные коллоиды). Так называют коллоидные растворы металлов, их оксидов, гидроксидов, сульфидов и других солей. Первичные частицы дисперсной фазы коллоидных растворов этих веществ по своей внутренней структуре не отличаются от структуры соответствующего компактного вещества и имеют молекулярную или ионную кристаллическую решетку. Суспензоиды — типичные гетерогенные высокодисперсные системы, свойства которых определяются очень сильно развитой межфазной поверхностью. От суспензий они отличаются более высокой дисперсностью. Суспензоидами их назвали потому, что, как и суспензии, они не могут длительно существовать в отсутствие стабилизатора дисперсности. Необратимыми их называют потому, что осадки, остающиеся при выпаривании таких коллоидных растворов, не образуют вновь золя при контакте с дисперсионной средой. Лиофобными (греч. «лиос» — жидкость, «фобио» — ненавижу) их назвали, предполагая, что особые свойства коллоидных растворов этого типа обусловлены очень слабым взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды. Концентрация лиофобных золей невелика, обычно меньше 0,1 %. Вязкость таких золей незначительно отличается от вязкости дисперсионной среды.

Лиофобные золи, как вообще дисперсные системы, в соответствии с их промежуточным положением между миром молекул и крупных тел, могут быть получены двумя путями: методами диспергирования, т. е. измельчения крупных тел, и методами конденсации молекулярно- или ионнорастворенных веществ. Измельчение путем дробления, помола, истирания дает сравнительно крупнодисперсные порошки (<60 мкм). Более тонкого измельчения до-

стигают с помощью специальных аппаратов, получивших название коллоидных мельниц, или применяя ультразвук.

Метод конденсации состоит в получении нерастворимых соединений путем реакций обмена, гидролиза, восстановления, окисления. Проводя эти реакции в сильно разбавленных растворах и в присутствии небольшого избытка одного из компонентов, получают не осадки, а коллоидные растворы. К конденсационным методам относится также получение лиозолей путем замены растворителя. Например, коллоидный раствор канифоли можно получить, выливая ее спиртовой раствор в воду, в которой канифоль нерастворима.

Как было выяснено ранее (§ 106), чем выше дисперсность, тем больше свободная поверхностная энергия, тем больше склонность к самопроизвольному уменьшению дисперсности. Поэтому для получения устойчивых, т. е. длительно сохраняющихся, суспензий, эмульсий, коллоидных растворов необходимо не только достигнуть заданной дисперсности, но и создать условия для ее стабилизации. Ввиду этого устойчивые дисперсные системы состоят не менее чем из трех компонентов: дисперсионной среды, дисперсной фазы и третьего компонента — стабилизатора дисперсной системы.

Стабилизатор может иметь как ионную, так и молекулярную, часто высокомолекулярную, природу. Ионная стабилизация золей лиофобных коллоидов связана с присутствием малых концентраций электролитов, создающих ионные пограничные слои между дисперсной фазой и дисперсионной средой (см. § 112 и 113).

Высокомолекулярные соединения (белки, полипептиды, поливиниловый спирт и другие), добавляемые для стабилизации дисперсных систем, называют *защитными коллоидами*. Адсорбируясь на границе раздела фаз, они образуют в поверхностном слое сетчатые и гелеобразные структуры, создающие структурно-механический барьер, который препятствует объединению частиц дисперсной фазы. Структурно-механическая стабилизация имеет решающее значение для стабилизации взвесей, паст, пен, концентрированных эмульсий.

II тип — *ассоциативные, или мицеллярные, коллоиды*. Их называют также полуколлоидами. Коллоиднодисперсные частицы этого типа возникают при достаточной концентрации дифильных* молекул низкомолекулярных веществ путем их ассоциации в агрегаты молекул — *мицеллы* — сферической или пластинчатой формы (рис. 90):

Молекулярный, истинный раствор $\rightleftarrows$ Мицеллярный коллоидный раствор (золь)

* *Дифильными* называют молекулы, которые состоят из углеводородного радикала, имеющего сродство к неполярным растворителям, и гидрофильной (полярной) группы, имеющей сродство к воде.

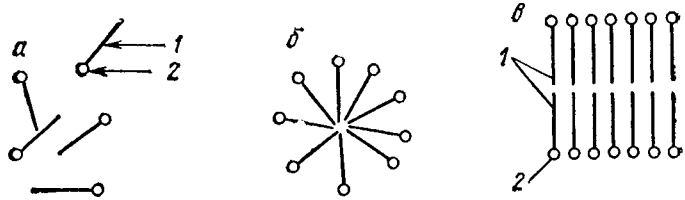


Рис. 90. Растворы мицеллярных коллоидов: молекулярный раствор (*а*), коллоидные растворы со сферическими (*б*) и пластинчатыми (*в*) мицеллами.
Дифильная молекула: *1* — углеводородный радикал; *2* — полярная (-ООН, -ОН, NH_2) группа.

Мицеллы представляют собой скопления правильно расположенных молекул, удерживаемых преимущественно дисперсионными силами.

Образование мицелл характерно для водных растворов моющих веществ (например, мыл — щелочных солей высших жирных кислот) и некоторых органических красителей с большими молекулами. В других средах, например в этиловом спирте, эти вещества растворяются с образованием молекулярных растворов.

III тип — молекулярные коллоиды. Их называют также обратимыми или лиофильными (от греч. «филио» — люблю) коллоидами. К ним относятся природные и синтетические высокомолекулярные вещества с молекулярной массой от десяти тысяч до нескольких миллионов *. Молекулы этих веществ имеют размеры коллоидных частиц, поэтому такие молекулы называют макромолекулами.

Разбавленные растворы высокомолекулярных соединений — это истинные, гомогенные растворы, которые при предельном разведении подчиняются общим законам разбавленных растворов. Растворы высокомолекулярных соединений могут быть приготовлены также с высоким содержанием по массе — до десяти и более процентов. Однако молярная концентрация таких растворов мала из-за большой молекулярной массы растворенного вещества. Так, 10 %-ный раствор вещества с молекулярной массой 100 000 представляет собой лишь примерно 0,0011 *М* раствор.

Для получения растворов молекулярных коллоидов достаточно привести сухое вещество в контакт с подходящим растворителем. Неполярные макромолекулы растворяются в углеводородах (например, каучуки — в бензоле), а полярные макромолекулы — в полярных растворителях (например, некоторые белки — в воде и водных растворах солей). Вещества этого типа назвали обратимыми коллоидами потому, что после выпаривания их растворов и добавления новой порции растворителя сухой остаток вновь переходит

* О природных и синтетических высокомолекулярных соединениях и полимерах см. § 177.

в раствор. Название лиофильные коллоиды возникло из предположения (как оказалось — ошибочного), что сильное взаимодействие со средой обусловливает их отличие от лиофобных коллоидов.

Растворение макромолекулярных коллоидов проходит через стадию набухания, являющуюся характерной качественной особенностью веществ этого типа. При набухании молекулы растворителя проникают в твердый полимер и раздвигают макромолекулы. Последние из-за своего большого размера медленно диффундируют в раствор, что внешне проявляется в увеличении объема полимера. Набухание может быть неограниченным, когда конечным его результатом является переход полимера в раствор, и ограниченным, если набухание не доходит до растворения полимера. Ограниченно набухают обычно полимеры с особой, «трехмерной» структурой, отличающейся тем, что атомы всего вещества соединены валентными связями. Химическая модификация полимеров путем «сшивания» их макромолекул с целью уменьшения набухания полимера является важной стадией в производстве многих материалов (дубление сыромятной кожи, вулканизация каучука при превращении его в резину).

Растворы высокомолекулярных соединений имеют значительную вязкость, которая быстро возрастает с увеличением концентрации растворов. Повышение концентрации макромолекулярных растворов, добавки веществ, понижающих растворимость полимера, и часто понижение температуры приводят к застудневанию, т. е. превращению сильно вязкого, но текучего раствора в сохраняющий форму твердообразный студень. Растворы полимеров с сильно вытянутыми макромолекулами застудневают при небольшой концентрации раствора. Так, желатин и агар-агар образуют студни и гели в 0,2—0,1 % растворах. Высушенные студни способны вновь набухать (существенное отличие от гелей).

Застудневание является важной стадией получения волокнистых материалов из растворов полимеров. Свойства растворов высокомолекулярных соединений с повышением их концентрации все больше и больше отличаются от свойств растворов низкомолекулярных соединений. Это происходит в результате взаимодействия друг с другом отдельных макромолекул, приводящего к образованию надмолекулярных структур, оказывающих большое влияние на качества изделий (волокон, пластмасс) из полимеров.

Высокомолекулярные соединения, как и любые другие вещества, при подходящих условиях могут быть получены в высокодисперсном — коллоидном состоянии. Такие дисперсии полимеров в нерастворяющих их жидкостях, большей частью в воде, называют латексами. Частицы дисперсной фазы латексов имеют близкую к сферической форму и размеры порядка 10—100 нм.

Термин «коллоиды», что означает «клееподобные» (от греч. «колла» — клей, «еидос» — вид), возник в 1861 г., когда шотландский химик Томас Грэм для разделения веществ применил диализ (рис. 91). Метод диализа основан на неодинаковой способности компонентов растворов к диффузии через тонкие пленки —

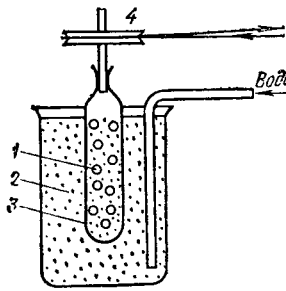


Рис. 91. Схема диализа:
1 — внутренний диализируемый раствор; *2* — наружная жидкость; *3* — диализационная мембрана (через ее поры проходят только низкомолекулярные вещества); *4* — шкив для вращения мембраны с внутренним раствором.

мембраны (из целлофана, пергамента, нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы). Этот метод широко применяют для очистки коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных соединений. Вещества, не проникающие через мембраны при диализе, Грэм назвал коллоидами, а вещества, способные к диализу, — кристаллоидами, так как при выпаривании их растворов образовывались кристаллические осадки.

Деление веществ на кристаллоиды и коллоиды оказалось ошибочным. П. П. Веймарн, доцент Петербургского горного института, получил ряд типичных «кристаллоидов» в коллоидном состоянии, тем самым доказав (1906 г.), что любое вещество при подходящих условиях может быть получено в коллоидном состоянии.

В 30—40-х годах XX века была выяснена химическая природа первичных частиц обратимых (лиофильных) коллоидов, оказавшихся макромолекулами. В связи с этим от коллоидной химии отделилась новая химическая дисциплина — физическая химия высокомолекулярных соединений. Однако в силу исторических причин, общности молекулярно-кинетических свойств лиофильных и лиофобных коллоидов, частого образования гетерогенных структур в молекулярных коллоидах, а также существования многочисленных композиций из высокомолекулярных соединений и высокодисперсных систем (например, резины, многие лакокрасочные материалы, стеклопластики, пено- и поропласты) предмет коллоидной химии трактуют более расширенно, чем сказано в § 106, а именно, как физическую химию гетерогенного дисперсного состояния вещества, межфазовых поверхностей и высокомолекулярных соединений.

108. Дисперсионный анализ. Оптические и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. Дисперсионный анализ состоит в определении размеров частиц и удельной поверхности дисперсной фазы, а в случае полидисперсных систем также в установлении распределения диспергированного вещества по фракциям различного размера.

Простейшим методом дисперсионного анализа является ситовой анализ, состоящий в рассеве исследуемого образца через сита с определенными размерами отверстий. Определив массу каждой из фракций, находят распределение исследуемого образца по фракциям разного размера. Ситовой анализ позволяет анализировать порошки до 60 мкм в поперечнике. Методы дисперсионного анализа более высокодисперсных систем основываются на их оптических и молекулярно-кинетических свойствах.

Взаимодействие света с веществом зависит от соотношения длины волны света и размеров частиц, на которые падает световой поток. Это взаимодействие происходит по законам геометрической оптики (отражение, преломление), если размеры объекта больше

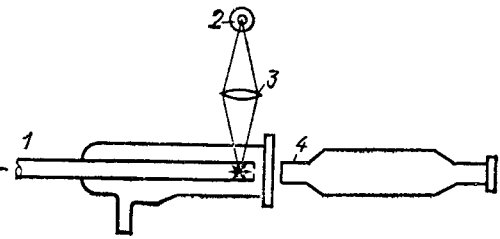


Рис. 92. Схема поточного ультрамикроскопа Б. В. Дерягина и Г. Я. Власенко:
1 — кювета; *2* — источник света; *3* — линза; *4* — тубус микроскопа.

длины волны света. Если размеры частиц меньше половины длины волны света, то происходит рассеивание света в результате его дифракции. Область видимого света характеризуется длиной волн от 760 до 400 нм. Поэтому в молекулярных и коллоидных системах видимый свет рассеивается, а в проходящем свете эти растворы прозрачны. Наибольшей интенсивности рассеивание света достигает в коллоидных системах, для которых светорассеяние является характерной качественной особенностью. Обнаружение в растворе пути луча источника света при рассматривании раствора перпендикулярно к направлению этого луча позволяет отличить коллоидный раствор от истинного. На этом же принципе основано устройство ультрамикроскопа, в котором наблюдения проводят, в отличие от обычного микроскопа, перпендикулярно направлению проходящего через объект света. Схема поточного ультрамикроскопа Б. В. Дерягина и Г. Я. Власенко приведена на рис. 92. С помощью этого прибора определяют концентрацию дисперсных частиц в аэрозолях и коллоидных растворах.

Форму коллоидных частиц, вирусов, многих макромолекул, включая молекулы более крупных белков, впервые оказалось возможным увидеть на флуоресцирующем экране и сфотографировать с помощью электронного микроскопа, изобретенного в конце 30-х годов XX века. Длина волны потока электронов при достаточной ускоряющей разности потенциалов имеет порядок 10^{-10} м, что меньше размеров коллоидных частиц. Поэтому взаимодействие потока электронов с коллоидными частицами происходит по законам геометрической оптики *.

На рис. 93 показаны пределы применимости оптических методов исследования дисперсных систем. Коллоидные частицы проходят через бумажные фильтры, но задерживаются *ультрафильтрами* (мембранными фильтрами), представляющими собой гели полимеров в виде пленок. Зная радиус пор ультрафильтров, можно оценить размер коллоидных частиц.

Молекулярно-кинетическими называют те свойства, которые связаны с хаотическим тепловым движением частиц, образующих те или иные системы. Различия в молекулярно-кинетическом поведении молекулярно-, коллоидно- и микроскопически-дисперсных систем зависят от размеров частиц, образующих эти системы, и носят количественный характер.

К молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем относятся броуновское движение, диффузия и седиментация.

* Максимальное увеличение электронного микроскопа достигает 600 000 раз, а светового — только 1500 раз.

Броуновским движением называется беспорядочное, хаотичное — подобно рою комаров, пляшущих в солнечном луче, — движение коллоидно- и микроскопически-дисперсных частиц. Это явление получило название по имени английского ботаника Р. Броуна, впервые в 1827 г. обнаружившего под микроскопом непрерывные колебательные движения пыльцы растений в ее взвеси в воде.

А. Эйнштейн в 1905 г. и независимо от него польский физик М. Смолуховский в 1906 г. развили молекулярно-статистическую теорию броуновского движения, доказав, что оно является видимым под микроскопом отражением невидимого теплового, хаотичного движения молекул дисперсионной среды. Интенсивность броуновского движения тем больше, чем менее скомпенсированы удары, которые получает одновременно частица со стороны молекул среды; она возрастает с повышением температуры, уменьшением размеров частиц и вязкости среды. Для частиц крупнее 1—3 мкм броуновское движение прекращается. В конце первого десятилетия XX века Жан Перрен, исследуя броуновское движение сферических частиц, вычислил по уравнению Эйнштейна — Смолуховского число Авогадро, оказавшееся в хорошем согласии с его значениями, найденными другими методами. Тем самым была доказана справедливость молекулярно-статистической теории броуновского движения и подтверждена реальность существования молекул дисперсионной среды, находящихся в непрерывном тепловом хаотическом движении. В настоящее время наблюдения за броуновским движением используют для определения размеров дисперсных частиц.

Скорость диффузии при постоянных температуре и вязкости среды зависит от величины и формы частиц. Медленность диффузии является признаком, отличающим коллоидные системы от истинных растворов низкомолекулярных веществ.

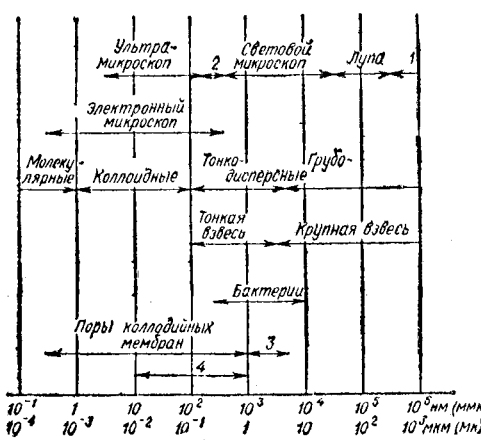


Рис. 93. Границы размеров частиц дисперсных систем и применения оптических методов определения дисперсности:

1 — глаз; *2* — ультрафиолетовый микроскоп. Для сравнения показан размер пор бумажных фильтров (*3*) и пор ультрафильтров (*4*).

Седиментацией называют свободное оседание частиц в вязкой среде под действием гравитационного поля. Скорость оседания прямо пропорциональна ускорению гравитационного поля Земли (g), разности плотностей частиц и окружающей среды, квадрату

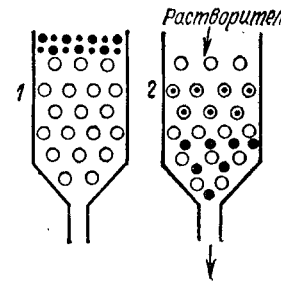


Рис. 94. Схема гель-хроматографии:
1 — на колонку с гелем (сферические светлые частицы) нанесен исследуемый раствор; *2* — после промывания колонки растворителем.

радиуса оседающих сферических частиц и обратно пропорциональна вязкости среды (закон Стокса, 1880 г.).

Седиментируют только достаточно крупные частицы. Так, частицы кварца размером 5 мкм оседают в воде за час на 3 см. Седиментации частиц размером 1 мкм и менее препятствует броуновское движение. Поэтому истинные и коллоидные растворы, включая растворы высокомолекулярных соединений, седиментационно устойчивы, а суспензии — неустойчивы.

Предоставив суспензии осаждаться под действием силы тяжести, через определенные промежутки времени определяют массу частиц, накопившихся на чашечке, погруженной в суспензию на определенную глубину. Так можно установить распределение частиц по фракциям разного размера. Такой метод дисперсионного анализа суспензий получил название *седиментационного анализа*. Его широко применяют при изучении дисперсных систем с размерами частиц от 100 до 1 мкм, в частности почв и грунтов.

Применение ультрацентрифуг, в которых ускорение в миллион раз превосходит ускорение силы тяжести, дало возможность изучить седиментацию белков и других высокомолекулярных соединений, а также вирусов.

За последние годы широкое применение для разделения высокомолекулярных веществ и определения их молекулярной массы нашел предложенный Л. Поратом и П. Флодином (Швеция) метод гель-фильтрации (гель-хроматографии). Гель-хроматография состоит в фильтровании исследуемого раствора через колонки, заполненные зернами набухающего трехмерного полимера (сефадекса). Набухшие зерна сефадекса представляют собой своеобразные «клетки», внутрь которых могут проникнуть путем диффузии только молекулы (ионы) подходящего размера. Более крупные молекулы проходят с фильтрационным потоком мимо зерен сефадекса (рис. 94). Набор различных марок сефадексов с возрастающим размером «клеток» позволяет отделять низкомолекулярные вещества от высокомолекулярных, разделять макромолекулы, изучать образование ассоциатов в макромолекулярных растворах.

109. Сорбция и сорбционные процессы. Молекулярная адсорбция. Сорбцией (от латинского «sorbeo» — поглощаю, втягиваю) называют любой процесс поглощения одного вещества (*сорбтива*) другим (*сорбентом*), независимо от механизма поглощения. В зависимости от механизма сорбции различают адсорбцию, абсорбцию, хемосорбцию и капиллярную конденсацию.

Адсорбцией называют изменение концентрации вещества на границе раздела фаз. Адсорбция происходит на любых межфазовых поверхностях, и адсорбироваться могут любые вещества. Адсорбционное равновесие, т. е. равновесное распределение вещества между пограничным слоем и граничащими фазами, является динамическим равновесием и быстро устанавливается. Адсорбция уменьшается с повышением температуры.

В ряде случаев поглощение одного вещества другим не ограничивается поверхностным слоем, а происходит во всем объеме сорбента. Такое поглощение называют абсорбцией. Примером процесса абсорбции является растворение газов в жидкостях. Поглощение одного вещества другим, сопровождающееся химическими реакциями, называют хемосорбцией. Так, поглощение аммиака или хлороводорода водой, поглощение влаги и кислорода металлами с образованием оксидов и гидроксидов, поглощение диоксида углерода оксидом кальция — примеры хемосорбционных процессов. Капиллярная конденсация состоит в ожижении паров в микропористых сорбентах. Она происходит вследствие того, что давление паров над вогнутым мениском жидкости в смачиваемых ею узких капиллярах меньше, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости при той же температуре.

Таким образом, сорбционные процессы различны по их механизму. Однако любой сорбционный процесс начинается с адсорбции на границе соприкасающихся фаз, которые могут быть жидкими, газообразными или твердыми.

Как указывалось в § 106, все самопроизвольные процессы на границах раздела фаз происходят в направлении уменьшения свободной поверхностной энергии. Следовательно, положительная адсорбция, приводящая к повышению концентрации вещества в пограничном слое, возможна только в том случае, если при этом уменьшается величина поверхностного натяжения.

Рассмотрим взаимосвязь поверхностного натяжения растворов с адсорбцией на границе раздела жидкость|газ. Поверхностное натяжение растворов зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от концентрации последнего и от температуры. Зависимость поверхностного натяжения растворов при постоянной температуре от концентрации растворенного вещества называют *изотермой поверхностного натяжения.* Растворенные вещества или понижают поверхностное натяжение растворителя, и в таком случае их называют поверхностно-активными веществами (ПАВ), или повышают поверхностное натяжение (поверхностно-инактивные вещества), или не влияют на величину поверхностного натяжения растворителя (рис. 95). В водных растворах поверхностно-активны полярные органические соединения (спирты, кислоты, амины, фенолы). Поверхностно-инактивно большинство сильных электролитов.

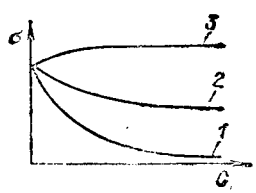


Рис. 95. Изотермы поверхностного натяжения растворов (σ—поверхностное натяжение, *C* — концентрация раствора):
1, 2 — растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) с большей (*1*) и меньшей (*2*) поверхностной активностью; *3* — раствор поверхностно-активного вещества.

Поверхностно-активные вещества делятся на две большие подгруппы: 1) истинно растворимые в воде и 2) мицеллярные коллои-

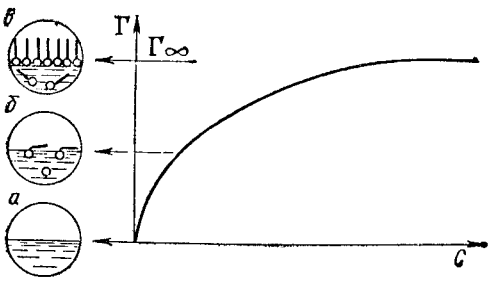


Рис. 96. Изотерма поверхностного избытка (Г) в растворах поверхностно-активного вещества.

Структура поверхностного слоя: *а* — чистый растворитель; *б* — ненасыщенный мономолекулярный слой ПАВ; *в* — насыщенный мономолекулярный слой ПАВ.

ды. ПАВ первой подгруппы представляют собой дифильные молекулы с короткими углеводородными радикалами, а ПАВ второй подгруппы — дифильные молекулы с длинными углеводородными радикалами, малорастворимые в воде.

Разность концентраций растворенного вещества в поверхностном слое и в таком же слое внутри объема раствора называют поверхностным избытком этого вещества и обозначают греческой буквой Г («гамма»). ПАВ положительно адсорбируются в поверхностном слое и, следовательно, для них $\Gamma > 0$, поскольку это приводит к уменьшению поверхностного натяжения. Напротив, поверхностно-инактивные вещества адсорбируются отрицательно, т. е. их концентрация в поверхностном слое меньше, чем в объеме раствора ($\Gamma < 0$). При этом поверхностное натяжение несколько возрастает в результате того, что в растворах сильных электролитов поверхностные молекулы воды втягиваются внутрь раствора с бо́льшей силой, чем в чистой воде.

Пример изотермы адсорбции для поверхностно-активного вещества показан на рис. 96. Как видно, с увеличением концентрации раствора Г достигает предельного значения (Γ_∞), когда весь поверхностный слой занят молекулами ПАВ, вытеснившими молекулы растворителя. В таких насыщенных мономолекулярных поверхностных слоях молекулы ПАВ правильно ориентированы — своей полярной группой к полярной фазе (например, воде), а неполярным углеводородным радикалом — к неполярной фазе (например, воздуху), образуя подобие частокола.

Аналогично изменяется пограничное натяжение и происходит адсорбция третьего компонента на границе двух несмешивающихся жидкостей.

Адсорбция газов и паров на поверхности твердых тел также происходит в результате уменьшения свободной поверхностной энергии. Ввиду трудности измерения поверхностного натяжения твердых тел, об адсорбции на них судят, непосредственно определяя количество адсорбированного вещества. Последнее тем больше, чем больше поверхность адсорбента. Поэтому для осуществления адсорбционных процессов весьма важно создание высокопористых адсорбентов с развитой внутренней поверхностью, которую характеризуют удельной поверхностью, т. е. поверхностью, приходящейся на 1 г сорбента. Важнейшими пористыми сорбентами являются активный уголь и силикагель. Поглощающая

способность угля подмечена еще в XVIII веке. Однако лишь в 1915 г. Н. Д. Зелинский* разработал способ получения активных углей, предложив их в качестве универсальных поглотителей отравляющих веществ, и совместно с Э. Л. Кумантом сконструировал угольный противогаз с резиновой маской. Один из первых способов активирования древесного угля состоял в обработке его перегретым паром для удаления смолистых веществ, образующихся при сухой перегонке древесины и заполняющих поры в обычном угле. Современные методы получения и исследования активных углей в нашей стране разработаны М. М. Дубининым**. Удельная поверхность активных углей достигает 1000 м^2 на грамм. Активный уголь является гидрофобным адсорбентом, плохо поглощает пары воды и очень хорошо — углеводороды.

Для поглощения паров воды широко применяют гидрофильный адсорбент, представляющий собой аэрогель обезвоженной кремниевой кислоты и получивший название силикагеля. Промышленность изготовляет ряд марок силикагеля с различным размером и распределением пор.

В отличие от поверхности жидкостей, не все точки поверхностей твердых тел равноценны в отношении их адсорбционной способности. При малых концентрациях газов адсорбция происходит мономолекулярно по наиболее активным участкам адсорбента — его «активным центрам», представляющим собой отдельные атомы или группы атомов поверхности, силовое поле которых наименее насыщено. При адсорбции газов, находящихся при температурах ниже их критической температуры, мономолекулярная адсорбция с увеличением давления может переходить в полимолекулярную.

Повышение температуры и понижение давления приводят к десорбции газов и паров. Вследствие этого сорбционно-десорбционные методы широко применяют в промышленности для извлечения различных веществ из воздушной среды, а также для разделения газов и паров.

При адсорбции растворенных веществ из растворов на твердых адсорбентах всегда, в той или иной степени, происходит также адсорбция растворителей. Поэтому адсорбция из растворов носит конкурентный характер между поглощением растворенных веществ и растворителя. Адсорбироваться могут как растворенные неэлектролиты, так и электролиты. В связи с этим различают молекулярную и ионную адсорбцию из растворов.

---

* Николай Дмитриевич Зелинский (1861—1953), академик, Герой Социалистического Труда, основатель крупной школы химиков-органиков. Ему принадлежат классические работы в области органического катализа, а также по химии нефти и получению из нее многих ценных продуктов.

** Михаил Михайлович Дубинин (род. 1901 г.) — академик, лауреат Государственных премий, глава крупной научной школы в области сорбции. Внес большой вклад в разработку современных представлений о механизме сорбции газов и паров, а также методов получения и исследования сорбентов.

С целью уменьшения адсорбции растворителя при молекулярной сорбции из водных растворов обычно применяют гидрофобный адсорбент — активный уголь, а при сорбции из неполярных растворителей (углеводородов) гидрофильный адсорбент — силикагель. Адсорбция протекает по активным центрам адсорбента, часто мономолекулярно и высокоизбирательно. Изотермы молекулярной адсорбции из растворов, так же как газов и паров, имеют вид кривой, приведенной на рис. 96. Десорбцию, осуществляемую с помощью жидкостей, обычно называют элюцией, а жидкости или растворы, применяемые для этих целей, элюентами.

Сорбция может происходить в статических или в динамических условиях. Сорбцию называют статической, когда поглощаемое вещество (сорбтив), находящееся в газообразной или жидкой фазе, приведено в контакт с неподвижным сорбентом или перемешивается с ним. Статическую активность сорбента характеризуют количеством поглощенного вещества на единицу массы сорбента в определенных условиях.

Динамической сорбцию называют в том случае, когда поглощаемое вещество находится в подвижной жидкой или газообразной фазе, которая фильтруется через слой сорбента. Динамическую активность адсорбента характеризуют временем от начала пропускания адсорбтива до его проскока, т. е. до появления его за слоем адсорбента (Н. А. Шилов, 1917 г.). В промышленности сорбционно-десорбционные процессы, как правило, осуществляют в динамических условиях, так как это обеспечивает непрерывность технологических процессов и возможность их автоматизации.

110. Ионообменная адсорбция. При адсорбции электролитов преимущественно адсорбируются или катионы, или анионы, которые заменяются на эквивалентное количество ионов того же знака из адсорбента. Раствор остается при этом электронейтральным. Таким образом, адсорбция электролитов происходит путем эквивалентного обмена ионов одинакового знака, а потому получила название ионообменной адсорбции. Ионообменный механизм адсорбции электролитов первоначально был подмечен агрономами и почвоведами при вытеснении одних ионов почвенных электролитов другими. К. К. Гедройц * доказал (1918 г.) эквивалентность обмена катионов в почвах и создал учение о почвенном поглощающем комплексе (высокодисперсной органоминеральной части почвы), обусловливающем способность почв удерживать необходимые растениям растворимые соли в доступной для корневого питания форме.

Неорганические и органические материалы, способные к обмену ионов, получили название ионитов. Их делят на катиониты (для обмена катионов) и аниониты (для обмена анионов). Разнообразные синтетические ионообменные материалы химической промышленностью выпускаются в виде зернистых порошков, волокон и мембран.

* Константин Каэтанович Гедройц (1872—1932) — академик, лауреат Ленинской премии, крупнейший почвовед-агрохимик. Основоположник учения о почвенном поглощающем комплексе и его роли в плодородии почв, автор многих методов химического анализа почв.

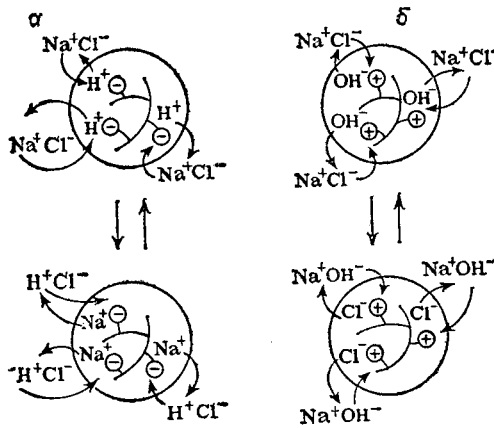


Рис. 97. Схема ионного обмена в зернах катионита (*а*) и анионита (*б*).
Потенциалопределяющие — ионогенные группы, химически связанные с каркасом ионита: соответственно ⊖ и ⊕. Катионит в H^+-форме, анионит в OH^--форме; H^+ и OH^- — ионы, которые в растворе NaCl обмениваются, соответственно, на ионы Na^+ и Cl^-.

Органические и неорганические иониты нерастворимы в воде. Они представляют собой трехмерный каркас, в который включены несущие заряд группы атомов, называемые потенциалопределяющими ионами. Ионы противоположного знака называют противоионами. Они связаны с потенциалопределяющими ионами каркаса электростатическими силами, а потому способны к обмену на другие ионы. Так, структуру стекла составляет трехмерная сетка кремнекислородных (силикатных) ионов. В пустотах этой трехмерной кремнекислородной решетки находятся катионы щелочных или щелочноземельных металлов, удерживаемые электростатическими силами и способные к обмену на другие катионы (в частности, на ионы водорода).

В органических ионитах трехмерный каркас образован сеткой из углеродных атомов, с которыми ковалентно связаны, например, сульфо-, карбокси- или триметиламмоний-группы:

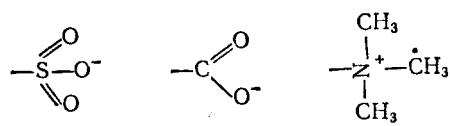


Рис. 97 иллюстрирует обмен катионов на H^+-форме катионита и обмен анионов на OH^--форме анионита.

Ионный обмен является обратимым процессом. Катионит как поливалентный электролит с валентностью x запишем схематично как R^{x-}. Тогда после внесения H^+-формы катионита в раствор электролита, например, NaCl, установится равновесие:

$$\underset{\text{катионит}}{R^{x-}xH^+} + \underset{\text{раствор}}{x\text{NaCl}} \rightleftarrows \underset{\text{катионит}}{R^{x-}(x-y)H^+yNa^+} + \underset{\text{раствор}}{(x-y)\text{NaCl} + y\text{HCl}} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{катионит}}{R^{x-}xNa^+} + \underset{\text{раствор}}{x\text{HCl}}$$

Максимальное количество ионов, которое поглощается обменным путем 1 г ионита, называют емкостью поглощения,

или обменной емкостью *. Она достигает 6—10 мэкв/г. Ионообменное равновесие определяется природой ионита, гидратацией обменивающихся ионов, их концентрацией в фазе ионита и в растворе. Обмен разновалентных ионов зависит также от величины их заряда. Большой вклад в разработку теории и практики ионного обмена внес Б. П. Никольский **.

Иониты широко используют для уменьшения жесткости воды и ее обессоливания (см. § 212), для выделения и разделения разнообразных неорганических и органических ионов. Ионный обмен используют в кожевенной, гидролизной, фармацевтической промышленности для очистки растворов, а также для удаления солей из сахарных сиропов, молока, вин. С помощью ионитов улавливают ионы ценных элементов из природных растворов и отработанных вод различных производств. Промышленное производство многих продуктов жизнедеятельности микроорганизмов (антибиотиков, аминокислот) оказалось возможным или было значительно удешевлено благодаря использованию ионитов. Применение ионного обмена позволило усовершенствовать методы качественного и количественного анализа многих неорганических и органических веществ.

К веществам, обладающим ионообменными свойствами, принадлежат некоторые марки стекол. Их структуру составляет силикатный каркас и электростатически связанные с ним катионы, способные к обмену на ионы водорода раствора. Из таких стекол изготовляют *стеклянные электроды*, обладающие свойствами водородного электрода (см. стр. 272). Стеклянные электроды применяют для определения pH растворов в условиях, когда пользование водородным электродом затруднительно или невозможно (например, в присутствии сильных окислителей). Разработаны также стекла, электродный потенциал которых определяется концентрацией ионов металлов, — например, иона натрия.

111. Хроматография. Мысль о том, что адсорбция в динамических условиях улучшит разделение сложных смесей, впервые возникла у М. С. Цвета. Исходя из этой идеи, он в 1903 г. предложил новый метод анализа таких смесей, названный им хроматографическим.

Сущность метода заключается в следующем. Раствор исследуемой смеси вводят в «хроматографическую колонку» — стеклянную трубку, заполненную адсорбентом, предварительно промытым, а затем пропитанным растворителем. Компоненты смеси адсорбируются в верхней части колонки, не разделяясь или разделяясь лишь частично; образуется первичная хроматограмма (рис. 98, *а*). Затем ее «проявляют». Для этого в колонку подают чистый растворитель (элюент), который десорбирует ранее адсорбированные вещества и перемещает их со своим потоком вниз по колонке. При

* Емкость поглощения почв относят к 100 г почвы и называют обменной поглотительной способностью почвы.

** Борис Петрович Никольский (род. 1900 г.) — академик, Герой Социалистического Труда, лауреат Ленинской и Государственных премий, глава крупной научной школы в области ионного обмена, автор термодинамического обоснования ионообменной теории стеклянного электрода.

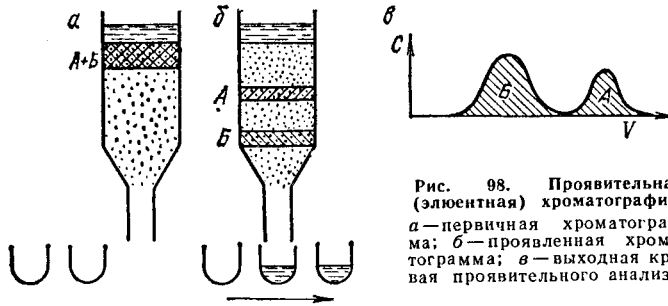


Рис. 98. Проявительная (элюентная) хроматография: *а* — первичная хроматограмма; *б* — проявленная хроматограмма; *в* — выходная кривая проявительного анализа.

движении по колонке происходят многократные акты адсорбции и десорбции, приводящие к разделению компонентов смеси в соответствии с законом адсорбционного замещения М. С. Цвета (1910 г.), который состоит в следующем: если растворенные вещества А, В, С, ... по своему относительному сродству к адсорбенту образуют адсорбционный ряд $A > B > C \ldots$, тогда каждый из членов адсорбционного ряда вытесняет последующий и, в свою очередь, вытесняется предыдущими, более сильно адсорбирующимися. В результате на колонке образуется проявленная хроматограмма (рис. 98, *б*). М. С. Цвет применил этот метод для разделения на адсорбентах белого цвета (мел, оксид кальция, крахмал, целлюлоза) смеси пигментов листьев растений. Проявленная хроматограмма расцвечивалась зонами разнообразной окраски. Отсюда возникло название предложенного М. С. Цветом метода — хроматография («цветозапись» от греч. «хромос» — цвет, «графе» — писать).

Продолжая промывание колонки растворителем, достигают выхода из нее разделяющихся веществ, которые обнаруживают путем анализа последовательных порций вытекающего из колонки раствора (элюата). Если построить выходную кривую, т. е. график зависимости концентрации элюата (C) от объема пропущенного через колонку раствора (V), то на этой кривой выходу компонентов исходной смеси из колонки соответствуют хроматографические пики (рис. 98, *в*). Часто не происходит полного разделения компонентов и отдельные пики взаимно перекрываются. Построение выходных кривых является наиболее распространенной формой колоночной хроматографии, так как не связано ни с окраской разделяемых компонентов, ни с цветом адсорбента.

В 1936 г. М. М. Дубинин осуществил адсорбционную хроматографию паров; в последующие годы появились новые варианты хроматографического метода. В настоящее время хроматографией называют такие физико-химические методы разделения компонентов смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ, которые осуществляют путем сорбции в динамических условиях.

В зависимости от преобладающего физико-химического сорбционного процесса, определяющего разделение компонентов смеси, различают хроматогра-

фию адсорбционную, ионообменную и распределительную. Разделяемые компоненты могут находиться в подвижной жидкой или газовой фазе, а неподвижная фаза может быть как твердой, так и жидкой. Зерна адсорбента или ионита могут заполнять колонну (колоночная хроматография) или составлять тонкий плотный слой на стеклянной пластинке (тонкослойная хроматография).

Создание и совершенствование хроматографических методов исследования в значительной степени обусловило быстрые темпы развития современной молекулярной биологии, химии редкоземельных и трансурановых элементов. Хроматографические методы выделения и разделения разнообразных веществ осуществлены также в крупных промышленных масштабах.

Большое значение для анализа очень малых объемов растворов (0,01—0,1 мл) приобрела распределительная хроматография на бумаге, предложенная Консденом (Англия) в 1944 г. Она основана на том, что между двумя несмешивающимися жидкостями третий компонент распределяется в соответствии с характерным для этого вещества коэффициентом распределения, представляющим отношение его концентраций в граничащих жидкостях (*закон распределения*, см. § 76).

Для осуществления хроматографического процесса необходимо, чтобы один слой жидкости перемещался относительно другого. В этом случае распределение растворенных веществ между двумя слоями жидкости происходит многократно в динамических условиях. При хроматографии на бумаге одна, более полярная жидкость сорбируется волокнами бумаги, образуя фиксированную (неподвижную) жидкую фазу; другая, менее полярная жидкость, смачивая волокна бумаги, поднимается по листу в силу явления капиллярного поднятия.

На рис. 99 показана схема распределительной хроматографии на бумаге («восходящая хроматография»). На стартовую линию полости хроматографической бумаги раздельно наносят по капле исследуемого раствора смеси веществ (А + Б) и предполагаемого компонента смеси — «свидетеля» (рис. 99, *I*). Нижний край полоски бумаги погружают в растворитель. Когда фронт растворителя почти достигнет верхнего края полоски бумаги, пройдя путь $L_ф$ (рис. 99, *II*), компоненты исходной смеси, при правильно подобранной системе растворителей, разделяются на ряд пятен, которые выявляют соответствующими цветными реакциями на ожидаемые компоненты и сравнением с положением пятен «свидетелей». Путь, пройденный компонентом А исходной смеси (L_A), определяется коэффициентом распреде-

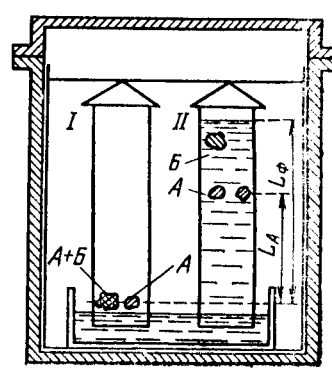


Рис. 99. Восходящая распределительная хроматография на бумаге.

ления для данного вещества. Относительная величина этого пути $L_A/L_ф$, обозначаемая Rf_A, является характерной для каждого вещества в определенной системе растворителей.

112. Электрокинетические явления. Электрокинетическими явлениями называют перемещение одной фазы относительно другой в электрическом поле и возникновение разности потенциалов при течении жидкости через пористые материалы (потенциал протекания) или при оседании частиц (потенциал оседания). Перенос коллоидных частиц в электрическом поле называется *электрофорезом*, а течение жидкости через капиллярные системы под влиянием разности потенциалов — *электроосмосом*. Оба эти явления были открыты профессором Московского университета Ф. Ф. Рейссом в 1809 г.

Электрокинетические явления свидетельствуют о том, что на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, представляющий собой тонкий поверхностный слой из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака. В дисперсных системах двойной электрический слой образуют ионы и дипольные молекулы. Ионный двойной электрический слой возникает либо в результате диссоциации ионогенных групп вещества твердой фазы, либо вследствие избирательной адсорбции ионов, достраивающих кристаллическую решетку твердой фазы. В результате на границе между твердой фазой и раствором возникает подобие конденсатора, внутренняя обкладка которого образована потенциалопределяющими ионами, а наружная — противоионами.

Возникновение двойного электрического слоя путем избирательной адсорбции ионов рассмотрим на примере получения коллоидных частиц AgI при взаимодействии $AgNO_3$ и KI в их сильно разбавленных растворах при небольшом избытке KI.

На поверхности кристаллов преимущественно адсорбируются ионы, идентичные ионам, образующим кристаллическую решетку, либо сходные с ними. В рассматриваемом случае будут адсорбироваться ионы I^-, и поверхность кристалликов AgI приобретает отрицательный заряд. Межфазовый потенциал, или ε-потенциал (греч. ε — «эпсилон»), представляет собой работу против кулоновских сил, необходимую для переноса единицы заряда противоположного знака с поверхности кристалла в бесконечность.

Противоионы (в данном случае ионы K^+) находятся под действием электрического поля заряженной

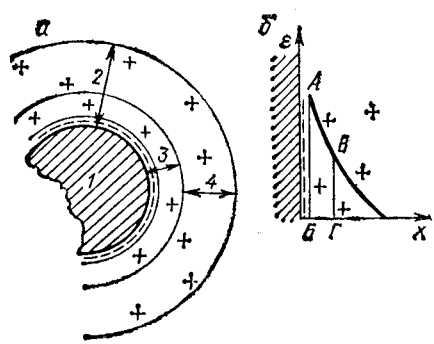


Рис. 100. Схема строения коллоидной мицеллы (*а*) и изменения потенциала (*б*) в двойном электрическом слое:

1 — ядро; *2* — двойной электрический слой; *3* — его адсорбционная часть; *4* — его диффузная часть; *АБ* — межфазовый ε-потенциал; *ВГ* — электрокинетический φ-потенциал; «—» — потенциалопределяющие ионы; «+» — противоионы.

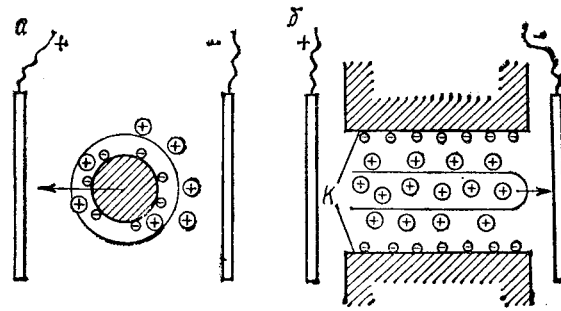


Рис. 101. Схема передвижения коллоидной частицы при электрофорезе (*а*) и электроосмотического переноса жидкости через капилляр (*б*) (*К* — внутренняя поверхность капилляра).
Поверхности коллоидной частицы и капилляра заряжены отрицательно.

поверхости и теплового движения, стремящегося равномерно распределить их в объеме. Это приводит к закономерному динамическому распределению противоионов подобно облаку, плотность которого убывает по мере удаления от заряженной поверхности. Внешняя граница этого облака противоионов определяет толщину двойного электрического слоя (рис. 100).

При относительном перемещении фаз, из-за гидратации твердой поверхности и ионов граница скольжения проходит на некотором расстоянии от твердой поверхности. В результате этого двойной электрический слой подразделяется на плотную (адсорбционную) и диффузную части (рис. 100).

Адсорбционная (плотная) часть двойного электрического слоя состоит из потенциалопределяющих ионов и части противоионов. Диффузная часть двойного электрического слоя образована остальными противоионами. Скорость перемещения фаз в электрическом поле определяется величиной потенциала на поверхности скольжения, который поэтому назван электрокинетическим потенциалом и кратко обозначается как ζ-потенциал (дзета-потенциал). Этому потенциалу приписывают знак заряда твердой поверхности.

В постоянном внешнем электрическом поле коллоидная частица перемещается к электроду, знак заряда которого противоположен знаку заряда поверхности коллоидной частицы (рис. 101, *а*). Электроосмотический перенос жидкости направлен к электроду, имеющему тот же знак, что и поверхность капилляра *К* (рис. 101, *б*). В этом случае в электрическом поле подвижны гидратированные противоионы, которые увлекают прилегающие к ним слои воды.

Изменение структуры двойного электрического слоя возможно в нескольких направлениях. При очень малых концентрациях электролитов, по мере заполнения активных центров поверхности потенциалопределяющими ионами, будет происходить увеличение ε-потенциала. Противоионы с высокой адсорбционной способностью (например, многозарядные ионы) могут проникнуть в адсорбционный слой в количествах, сверхэквивалентных первоначальным потенциалопределяющим ионам, вызывая изменение знака заряда поверхности с соответствующей перестройкой всего двойного электрического слоя (перезарядка коллоидов).

Диффузная часть двойного электрического слоя наиболее лабильна и изменчива. Противоионы обмениваются на другие ионы

того же знака. Повышение концентрации раствора приводит к «вытеснению» противоионов из диффузной в плотную часть двойного электрического слоя. Толщина двойного электрического слоя и величина ζ-потенциала уменьшаются. При некоторой концентрации раствора (примерно 0,1 н.) все противоионы оказываются вытесненными в адсорбционный слой и ζ-потенциал становится равным нулю. В этом случае изменение межфазового потенциала от его максимального значения на поверхности твердой фазы до нулевого целиком происходит в пределах адсорбционного слоя. Такое состояние коллоидной мицеллы называют *изоэлектрическим состоянием*.

Из сказанного следует, что электрокинетические явления проявляются в разбавленных растворах электролитов (<0,1 н.). Электрокинетический потенциал имеет порядок 0,001—0,1 В. Несмотря на небольшую величину, ζ-потенциал играет существенную роль в устойчивости коллоиднодисперсных систем (см. § 113).

Электрокинетические явления находят практическое применение. Так, с помощью электрофореза проводят формование различных изделий из тонких взвесей с последующим их спеканием. Метод электрофореза широко применяют для разделения, выделения и исследования биоколлоидов, особенно белков. Простой его вариант, называемый электрофорезом на бумаге, состоит в том, что нанесенное на полоску бумаги пятно исследуемой смеси белков разделяется на компоненты по величине их заряда, а следовательно, и скорости движения в поле постоянного электрического тока. Этим методом исследуют качественный и количественный состав белков крови и других биологических жидкостей.

Путем электроосмоса удаляют влагу из капиллярнопористых систем и понижают уровень грунтовых вод при возведении гидротехнических и других сооружений.

Возникновение электрических полей при течении грунтовых вод помогает в геологической разведке полезных ископаемых и водных источников.

113. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем. Как указывалось в § 106, качественная особенность дисперсных систем состоит в их агрегативной неустойчивости.

Предотвращение агрегации первичных дисперсных частиц возможно в результате действия трех факторов устойчивости дисперсных систем: 1) кинетического, 2) электрического и 3) структурно-механического.

Необходимым условием слипания двух частиц дисперсной фазы является их сближение, достаточное для проявления сил притяжения. Если частота столкновений коллоидных частиц мала, то дисперсная система может быть устойчивой (*кинетический фактор устойчивости*). Это может иметь место при очень малой концентрации дисперсных частиц (например, в некоторых аэрозолях) или при очень большой вязкости дисперсионной среды (например, в дисперсных системах типа $T_1 - T_2$).

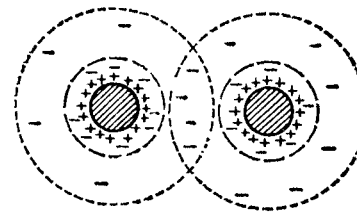


Рис. 102. Схема перекрывания ионных атмосфер двух коллоидных частиц.

Большинство устойчивых дисперсных систем кроме дисперсной фазы и дисперсионной среды содержат еще 3-й компонент, являющийся стабилизатором дисперсности. Стабилизатором могут быть как ионы, так и молекулы, в связи с чем различают два механизма стабилизации дисперсных систем: электрический и молекулярно-адсорбционный (стр. 324).

Электрическая стабилизация дисперсных систем связана с возникновением двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Такая стабилизация имеет основное значение для получения устойчивых лиозолей и суспензий в полярной среде, например в воде. В любом гидролизе все коллоидные частицы имеют одинаковый знак заряда. Однако коллоидная мицелла в целом электронейтральна в результате образования двойного электрического слоя. Поэтому электростатическое отталкивание между коллоидными частицами (электрический фактор устойчивости) возникает только при достаточном их сближении, когда происходит перекрывание их ионных атмосфер (рис. 102). Потенциальная энергия электростатического отталкивания тем больше, чем больше перекрывание диффузных частей двойного электрического слоя коллоидных частиц, т. е. чем меньше расстояние (x) между ними и чем больше толщина двойного электрического слоя.

Кроме электростатического отталкивания между коллоидными частицами, как и между молекулами любого вещества, действуют межмолекулярные силы притяжения, среди которых наибольшую роль играют дисперсионные силы. Действующие между отдельными молекулами дисперсионные силы быстро убывают с увеличением расстояния между ними. Но взаимодействие коллоидных частиц обусловлено суммированием дисперсионных сил притяжения между всеми молекулами, находящимися на поверхности контакта коллоидных частиц. Поэтому силы притяжения между коллоидными частицами убывают медленнее и проявляются на бо́льших расстояниях, чем в случае отдельных молекул.

Потенциальная энергия взаимодействия (U) между коллоидными частицами представляет собой алгебраическую сумму потенциальной энергии электростатического отталкивания ($U_э$) и потенциальной энергии дисперсионного притяжения ($U_д$) между ними:

$$U = U_д + U_э$$

Если $U_э > U_д$ (по абсолютной величине), то отталкивание преобладает над притяжением и дисперсная система устойчива. Если

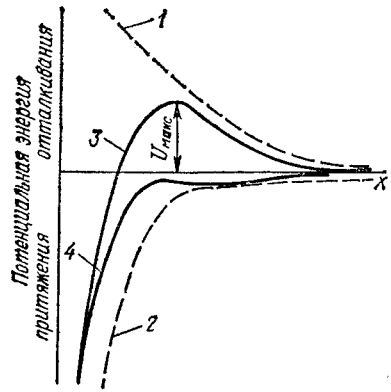


Рис. 103. Потенциальная энергия взаимодействия между двумя одинаково заряженными частицами: *1* — электрическое отталкивание ($U_э$); *2* — дисперсионное притяжение ($U_д$); *3* — результирующая энергия взаимодействия (U); *4* — то же, но при более крутом падении кривой *1*; *x* — расстояние между частицами; $U_{макс}$ — потенциальный барьер взаимодействия дисперсных частиц.

$U_э < U_д$, то происходит слипание сталкивающихся при броуновском движении коллоидных частиц в более крупные агрегаты и седиментация последних. Коллоидный раствор коагулирует, т. е. разделяется на коагулят (осадок) и дисперсионную среду.

В этом состоит сущность теории электрической стабилизации и коагуляции дисперсных систем, развитой впервые Б. В. Дерягиным * (1937 г.), а затем Л. Д. Ландау и голландскими учеными Фервеем и Овербеком (1948 г.); по первым буквам фамилий авторов ее называют теорией ДЛФО.

На рис. 103 приведены зависимости величин $U_д$ и $U_э$ от расстояния между коллоидными частицами. При этом, как принято в физике, потенциальной энергии притяжения приписывается знак минус, а отталкивания — знак плюс. Как видно, результирующая энергия взаимодействия (кривая *3* на рис. 103) приводит к притяжению ($U < 0$) на очень малых и отталкиванию ($U > 0$) на бóльших расстояниях между частицами. Решающее значение для устойчивости дисперсных систем имеет величина потенциального барьера отталкивания ($U_{макс}$), которая, в свою очередь, зависит от хода кривых $U_д$ и $U_э$. При больших значениях этого барьера коллоидная система устойчива. Слипание коллоидных частиц возможно лишь при достаточном их сближении. Это требует преодоления потенциального барьера отталкивания. При некоторых небольших положительных значениях $U_{макс}$ (кривая *3*) преодолеть его могут лишь немногие коллоидные частицы с достаточно большой кинетической энергией. Это соответствует стадии медленной коагуляции, когда только небольшая часть соударений коллоидных частиц приводит к их слипанию. При медленной коагуляции со временем происходит некоторое уменьшение общего числа коллоидных частиц в результате образования агрегатов из 2—3 первичных частиц, но коагулят не выпадает. Подобную коагуляцию, не сопровождающуюся видимым изменением коллоидного раствора, называют скрытой коагуляцией. При дальнейшем

* Борис Владимирович Дерягин (род. 1902 г.) — советский физико-химик, член-корреспондент Академии наук СССР, автор современной теории устойчивости и коагуляции коллоидов, электрической теории склеивания и прилипания, важных исследований в области аэрозолей.

уменьшении потенциального барьера скорость коагуляции, характеризуемая изменением числа частиц в единицу времени, возрастает. Наконец, если потенциальный барьер переходит из области отталкивания в область притяжения (кривая *4* на рис. 103), наступает быстрая коагуляция, когда каждое соударение коллоидных частиц приводит к их слипанию; в коллоидном растворе образуется осадок — коагулят, происходит явная коагуляция.

Потенциальный барьер отталкивания ($U_{макс}$) возникает в результате суммирования сил отталкивания и притяжения, действующих между коллоидными частицами. Поэтому все факторы, влияющие на ход кривых *1* и *2* (рис. 103), приводят к изменению как величины $U_{макс}$, так и положения максимума (т. е. расстояния x, соответствующего $U_{макс}$).

Значительное уменьшение $U_{макс}$ происходит в результате изменения потенциальной энергии электростатического отталкивания (т. е. хода кривой *1*), вызванного добавлением электролитов к коллоидному раствору. С увеличением концентрации любого электролита происходит перестройка двойного электрического слоя, окружающего коллоидные частицы: все бо́льшая часть противоионов вытесняется из диффузной в адсорбционную часть двойного электрического слоя. Толщина диффузной части двойного электрического слоя (слой *4* на рис. 100), а вместе с ней и всего двойного электрического слоя (слой *2* на рис. 100) уменьшается. Поэтому кривая потенциальной энергии электростатического отталкивания снижается более круто, чем показанная на рис. 103 кривая *1*. В результате этого потенциальный барьер отталкивания ($U_{макс}$) уменьшается и смещается в сторону меньшего расстояния между коллоидными частицами. Когда двойной электрический слой сжимается до толщины адсорбционного слоя (слой *3* на рис. 100), то вся кривая взаимодействия дисперсных частиц оказывается в области притяжения (кривая *4* на рис. 103), наступает быстрая коагуляция. Такое изменение устойчивости коллоидного раствора происходит при добавлении любого электролита.

Коагулирующее действие электролитов характеризуют порогом коагуляции, т. е. наименьшей концентрацией электролита, вызывающей коагуляцию. В зависимости от природы электролита и коллоидного раствора порог коагуляции изменяется в пределах от 10^{-5} до 0,1 моль в литре золя. Наиболее существенное влияние на порог коагуляции оказывает заряд коагулирующего иона электролита, т. е. иона, заряд которого противоположен по знаку заряду коллоидной частицы.

Многозарядные противоионы электролита имеют повышенную адсорбционную способность по сравнению с однозарядными и проникают в адсорбционную часть двойного электрического слоя в бо́льших количествах. При этом порог коагуляции уменьшается не пропорционально заряду противоиона, а значительно быстрее.

Блестящим подтверждением теории ДЛФО явился расчет Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау (1941 г.) соотношения значений порогов коагуляции вызываемой электролитами, содержащими ионы с разной величиной заряда. Оказалось, что порог коагуляции обратно пропорционален шестой степени заряда коагулирующего иона. Следовательно, значения порогов коагуляции для одно-, двух-, трех- и четырехзарядных ионов должны относиться, как

$$1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 : (1/4)^6 = 1 : 0{,}016 : 0{,}0014 : 0{,}00024$$

что близко к соотношениям концентраций электролитов, которые наблюдались при коагуляции разнообразных гидрозолей. Сказанное иллюстрируют данные табл. 22, где приведены эквивалентные концентрации электролитов ($C_к$), вызывающие коагуляцию гидрозоля оксида мышьяка(III).

Таблица 22. **Пороги коагуляции ($C_к$) отрицательно заряженного золя As_2O_3 электролитами**

Электролит	$C_к \cdot 10^3$, н.	$\frac{(C_к)_x}{(C_к)_{LiCl}}$	Электролит	$C_к \cdot 10^3$, н.	$\frac{(C_к)_x}{(C_к)_{LiCl}}$
LiCl	58,4	1,00	$MgCl_2$	0,717	0,012
NaCl	51,0	0,87	$CaCl_2$	0,649	0,011
KCl	49,5	0,85	$SrCl_2$	0,635	0,011
KNO_3	50,0	0,86	$AlCl_3$	0,093	0,0016

Молекулярно-адсорбционная стабилизация дисперсных систем играет большую роль в устойчивости дисперсий как в водной, так и в неводных средах. Дисперсные системы в неводных средах в принципе менее устойчивы, чем в водной среде. В неполярной и не содержащей воды дисперсионной среде частицы дисперсной фазы лишены электрического заряда. Электрический фактор стабилизации отсутствует. Между дисперсными частицами действуют только силы взаимного притяжения. Ослабление этих сил, приводящее к стабилизации дисперсных систем, может происходить в результате образования вокруг коллоидных частиц адсорбционных слоев из молекул дисперсионной среды и растворенных в ней веществ. Такие слои ослабляют взаимное притяжение частиц дисперсной фазы и создают механическое препятствие их сближению.

Стабилизация дисперсных систем за счет сольватации дисперсной фазы молекулами дисперсионной среды возможна как в полярных, так и в неполярных средах. Так, гидратация частиц глины и кремниевой кислоты имеет существенное значение для устойчивости суспензий глин и золя кремниевой кислоты в водной среде.

Однако стабилизация дисперсных систем значительно более эффективна при добавлении к ним поверхностно-активных веществ (ПАВ) и высокомолекулярных соединений, адсорбирующихся на границе раздела фаз. Адсорбционные слои ПАВ и высокомолекулярных соединений, обладая упругостью и механической прочностью, предотвращают слипание дисперсных частиц. Образование таких молекулярно-адсорбционных твердообразных поверхностных слоев П. А. Ребиндер* назвал структурно-механическим фактором стабилизации дисперсных систем. Этот механизм стабилизации играет основную роль при получении предельно устойчивых высококонцентрированных пен, эмульсий, коллоидных растворов и суспензий не только в неводных, но и в водных средах. Для структурно-механической стабилизации дисперсий в водной среде применяют мыла щелочных металлов, белки, крахмал, а в неводных средах — мыла щелочноземельных металлов, смолы, каучуки. Такие вещества называют защитными коллоидами.

114. Структурообразование в дисперсных системах. Физико-химическая механика твердых тел и дисперсных структур. Как указывалось в § 105, дисперсные системы разделяют на две большие группы: свободнодисперсные, или неструктурированные, и связнодисперсные, или структурированные системы. Последние образуются в результате возникновения контактов между дисперсными частицами. Особенности этих контактов зависят от природы, величины, формы, концентрации дисперсных частиц, а также от их распределения по размерам и взаимодействия с дисперсионной средой.

На рис. 104 схематично показаны виды возможных контактов между частицами в структурированных дисперсных системах. Выделяют два, резко различающихся по своим свойствам, типа пространственных структур, названных П. А. Ребиндером коагуляционными и конденсационными структурами. Основное различие этих структур состоит в неодинаковой природе контакта между частицами дисперсной фазы. В коагуляционных структурах этот контакт осуществляется или через очень тонкие прослойки дисперсионной среды (рис. 104, *а*) и точечные контакты (рис. 104, *в*), или при участии макромолекул (рис. 104, *б*). Конденсационные структуры возникают как результат склеивания, сваривания, срастания частиц дисперсной фазы на отдельных участках поверхности (рис. 104, *г*).

---

* Петр Александрович Ребиндер (1898—1972) — советский физико-химик, академик, Герой Социалистического Труда, лауреат Государственных премий, основатель крупной научной школы в области физической химии дисперсных систем. Разработанные им пути управления свойствами дисперсных систем, процессами их образования и разрушения тесно связаны с решением крупных технических задач.

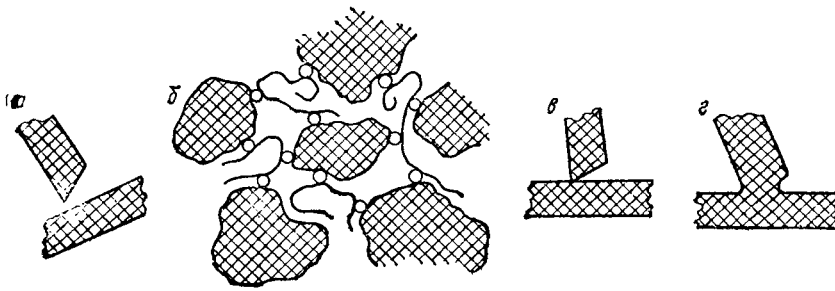


Рис. 104. Виды контактов в пространственных дисперсных структурах:
а, б — коагуляционные с низкомолекулярными сольватными (*а*) и высокомолекулярными (*б*) слоями; *в* — точечные; *г* — фазовые контакты.

Коагуляционные пространственные структуры образуются из свободнодисперсных систем, когда дисперсионное притяжение между частицами преобладает над электростатическим отталкиванием. В этом случае энергия результирующего взаимного притяжения частиц сравнима с энергией их теплового броуновского движения.

На первых этапах коагуляционного взаимодействия возникают агрегаты из двух, трех, а иногда и цепочки первичных дисперсных частиц; коллоидный раствор сохраняет текучесть, так как развитие структуры не дошло до образования непрерывной сетки. Возникает жидкообразная коагуляционная структура (соответствующая стадии скрытой коагуляции, см. § 113). В потоке жидкости агрегаты распадаются и вновь образуются; каждой скорости потока соответствует своя равновесная величина агрегатов, а следовательно, и оказываемого ими сопротивления потоку жидкости. Поэтому возникновение пространственных структур в растворах обнаруживается по изменению вязкости в зависимости от скорости потока жидкости *.

Дальнейший рост агрегатов приводит к образованию коагулята (седимента) или геля (рис. 89 на стр. 300). Возникает твердообразная пространственная коагуляционная структура, которая может быть плотной или рыхлой.

Плотная структура (рис. 89, *б*) возникает, когда частицы дисперсной фазы укладываются в осадке наиболее плотно, «скользя» друг относительно друга; если первичные частицы соединяются в цепочки, то коагуляционная структура будет рыхлой — «ароч-ной» (рис. 89, *в*). Образованию геля (рис. 89, *а*) особенно благоприятствует вытянутая форма частиц дисперсной фазы, но при бо́льших концентрациях гелеобразование возможно и в случае сферических частиц, если они склонны к цепочкообразованию.

* Для обычных жидкостей в условиях ламинарного (послойного) потока вязкость (коэффициент внутреннего трения) не завист от скорости течения жидкости.

Свежеполученные коагуляты во многих случаях способны вновь переходить в состояние золя. Такой изотермический переход коагулят → золь называют пептизацией, а вызывающие его вещества — пептизаторами. Пептизаторы являются стабилизаторами дисперсных систем и могут быть веществами как ионной (электролиты), так и молекулярной природы. Адсорбируясь на поверхности первичных частиц, пептизаторы ослабляют взаимодействие между ними, что приводит к распаду агрегатов и переходу коагулята в состояние золя. Пептизацию часто наблюдают при промывании дистиллированной водой находящихся на фильтре свежеполученных осадков гидроксидов и сульфидов металлов. Промывание дистиллированной водой уменьшает концентрацию электролитов, что приводит к изменению структуры двойного электрического слоя — часть противоионов переходит из адсорбционного в диффузный слой, возрастает электрокинетический потенциал частиц коагулята. В результате осадок гидроксида или сульфида на фильтре уменьшается — пептизируется, проходя через поры фильтра в виде золя.

Обычно пептизируемость коагулятов уменьшается со временем в результате развития точечных контактов между первичными частицами; происходит упрочнение коагуляционных структур. Подобное самопроизвольное изменение свойств коллоидных растворов, коагулятов, студней и гелей называют старением коллоидов. Оно проявляется в агрегации частиц дисперсной фазы, в уменьшении их числа и степени их сольватации (в случае водных растворов — гидратации), а также в уменьшении поверхности раздела между фазами и адсорбционной способности.

Коагуляционные структуры обладают определенным комплексом механических свойств, обусловленным тонкими прослойками дисперсионной среды на участках контактов частиц дисперсной фазы. Сетчатый каркас из дисперсных частиц удерживается за счет межмолекулярных сил, которые невелики. Поэтому прочность коагуляционных структур незначительна.

Для коагуляционных структур, образованных частицами вытянутой или пластинчатой формы, а также цепочечными агрегатами, характерна тиксотропия (от греч. «тиксис» — встряхивание, «трепо» — изменяется). Так называют обратимое разрушение структуры с переходом в текучее состояние при механических воздействиях, например при встряхивании, и самопроизвольное восстановление структуры, «отвердевание» в покое. Тиксотропность может быть полезным свойством: например, масляные краски, будучи разжижены механическим воздействием, не стекают с вертикальных поверхностей в результате тиксотропного структурирования.

Коагуляционные структуры проявляют структурную вязкость, т. е. изменение вязкости от предельно высоких значений, когда структура еще не разрушена, до предельно низких величин при полном разрушении структуры и ориентации частиц их длинной осью по направлению потока жидкости. Различие между этими предельными значениями вязкости может достигать 10^8—10^9 раз. Высококонцентрированные коагуляционные структуры (пасты) пластичны, т. е. их деформация необратима.

При высушивании материалов, имеющих коагуляционную структуру, коагуляционные контакты переходят в точечные, прочность материала быстро возрастает, но он теряет пластичность. Оводнение такого высушенного материала (например, бумажной массы, высушенной глины, керамической массы) приводит к его размоканию со снижением прочности.

Слабое взаимодействие частиц в сухих дисперсных системах обусловливает их пылевидность, что, в частности, отрицательно сказывается на плодородии слабоструктурированных почв. Плохую структуру почв исправляют, внося в них органические удобрения. В настоящее время структуру почв улучшают также, вводя в них синтетические полимеры, например полиакриламиды. Концентрация их в почве должна быть такова, чтобы макромолекулы, адсорбируясь на почвенных частицах, связали несколько таких частиц в единый агрегат (рис. 104, *б*). Аналогичным путем достигают закрепления песков и создают упрочненные грунтовые дороги.

Конденсационные дисперсные структуры в зависимости от механизма возникновения фазового контакта (рис. 104, *г*) между частицами дисперсной фазы подразделяются на два подтипа: а) структуры спекания (срастания) и б) кристаллизационные структуры твердения.

Конденсационные структуры спекания (срастания) возникают в результате сварки, сплавления, спекания или склеивания дисперсных частиц в точках касания. Такая структура получается при термической обработке коагуляционной структуры, когда частицы дисперсной фазы «свариваются» по местам точечных контактов. Она характерна для ряда адсорбентов (силикагель, алюмогель), которые вследствие рыхлой их структуры являются хрупкими.

При высокой плотности упаковки дисперсных частиц конденсационные структуры спекания приобретают высокую прочность и часто жаропрочность. Таковы композиции из металла и тугоплавкого оксида металла, например спеченный алюминиевый порошок (САП). На алюминиевый порошок наращивают тонкую оксидную пленку и порошок спекают под давлением. Структура САП представляет собой каркас из пленки Al_2O_3 толщиной 10—20 нм, в ячейки которой включены зерна алюминия с сохранением частичных контактов между ними. Таким образом, конденсационные структуры представляют собой непрерывные каркасы дисперсной фазы и дисперсионной среды, вдвинутые друг в друга и не потерявшие дисперсности.

Конденсационная структура может быть получена и при конденсации дисперсной фазы из пересыщенных паров, растворов или расплавов. При образовании и росте зародышей новой фазы из концентрированных пересыщенных систем может возникнуть непрерывный сетчатый каркас путем срастания и переплетения растущих частиц дисперсной фазы. Если эти частицы представляют собой кристаллы, возникающие структуры называют кристаллизационно-конденсационными структурами твердения.

Образование кристаллизационных структур в процессе гидратационного твердения минеральных вяжущих материалов (алюминатно-силикатных цементов, гипса, извести) детально изучено школой П. А. Ребиндера.

Бетонная смесь состоит из цемента, заполнителей — песка, гравия, щебня — и воды. Зерна цемента, представляющие собой алюминаты и силикаты кальция, постепенно растворяются, и из пересыщенного раствора выделяются менее растворимые кристаллы гидратов. Твердение бетонной массы состоит в срастании

и переплетении этих кристаллов, связывающих песок, гравий и щебень в монолит. Введение в бетонные смеси поверхностно-активных веществ, электролитов, применение вибрационных механических воздействий привели к разработке новой технологии изготовления бетонных изделий повышенной прочности и твердости с одновременным улучшением экономических показателей производства.

Сцепление элементов конденсационных структур осуществляется путем образования химических связей, что обусловливает значительную прочность этих структур. Конденсационные структуры не тиксотропны и не пластичны, это упруго-хрупкие, необратимо разрушаемые структуры, в отличие от тиксотропно-обратимых коагуляционных структур.

Область науки, изучающая физическую химию процессов деформирования, разрушения и образования материалов и дисперсных структур, называется физико-химической механикой твердых тел и дисперсных структур. Она сформировалась в середине нашего века благодаря работам П. А. Ребиндера и его школы как новая область научного знания, пограничная коллоидной химии, молекулярной физике твердого тела, механике материалов и технологии их производства. Основной задачей физико-химической механики является создание материалов с заданными свойствами и оптимальной для целей их применения структурой. В частности, физико-химическая механика ставит своей задачей повышение прочности материалов. Этим достигается снижение массы и увеличение срока службы изделий, уменьшение расхода материалов на их изготовление, что приводит к повышению экономической эффективности производства.

Другая задача физико-химической механики тесно связана с механической технологией — обработкой металлов, горных пород, стекол, пластиков путем дробления, давления, резания, волочения — и состоит в управлении происходящими при этом процессами деформации, образования новых поверхностей и диспергирования.

В 1928 г. П. А. Ребиндер обнаружил, что прочность кристаллов каменной соли и кальцита значительно понижается в водных растворах ПАВ по сравнению с их прочностью на воздухе. Так был открыт эффект адсорбционного понижения прочности и облегчения деформации твердых тел, названный «эффектом Ребиндера».

В результате адсорбции ПАВ по местам дефектов кристаллической решетки (микротрещин, зародышевых трещин, границ зерен в поликристаллических материалах) облегчаются деформация и разрушение любых твердых материалов. Адсорбция ПАВ уменьшает поверхностную энергию и тем самым облегчает образование новых поверхностей при разрушении материалов.

Эффект адсорбционного понижения прочности и облегчения деформации твердых тел нашел широкое применение при совершенствовании разнообразных технологических процессов. Используя этот эффект, удалось достигнуть значительного повышения скоростей при бурении и проходке скважин в горных породах, облегчить обработку металлов резанием, давлением и волочением, повысить чистоту поверхностей при шлифовании и полировании, создать более совершенные смазки, облегчившие приработку деталей машин.

Прочность реальных материалов из-за дефектов их кристаллической структуры значительно ниже прочности идеальных монокристаллов. Если диспергировать материал до частиц, размеры которых соизмеримы с расстояниями между дефектами структуры, то прочность таких высокодисперсных частиц будет близка к прочности идеальных твердых тел. Отсюда возникла идея о повышении прочности материалов путем их измельчения с последующим свариванием, спеканием уплотненных дисперсных порошков. На основе этой идеи разработано производство новых материалов и изделий из них — порошковая металлургия, металлокерамика (см. § 229).

Широкие возможности создания новых материалов открываются на основе композиций из неорганических веществ и полимеров органических соединений. Примером их являются резины, состоящие из вулканизованных каучуков и сажи, масса которой достигает 50 % массы резины. В зависимости от соотно-

шения компонентов и от распределения серы и сажи в каучуке можно получать резины с разнообразными свойствами. На этом примере полезно подчеркнуть различие понятий о веществах и материалах. Каучук, сажа, сера — это вещества, из которых создается материал определенной структуры — резина.

Глава XI ВОДОРОД

Водород (Hydrogenium) был открыт в первой половине XVI века немецким врачом и естествоиспытателем Парацельсом. В 1776 г. Г. Кавендиш (Англия) установил его свойства и указал отличия от других газов. Лавуазье первый получил водород из воды и доказал, что вода есть химическое соединение водорода с кислородом (1783 г.).

Водород имеет три изотопа: протий ^{1}H, дейтерий ^{2}H или D и тритий ^{3}H или T. Их массовые числа равны 1, 2 и 3. Протий и дейтерий стабильны, тритий — радиоактивен (период полураспада 12,5 лет). В природных соединениях дейтерий и протий в среднем содержатся в отношении 1 : 6800 (по числу атомов). Тритий находится в природе в ничтожно малых количествах.

Ядро атома водорода ^{1}H содержит один протон. Ядра дейтерия и трития включают кроме протона соответственно один и два нейтрона.

Молекула водорода состоит из двух атомов. Приведем некоторые свойства, характеризующие атом и молекулу водорода:

Энергия ионизации атома, эВ	13,60
Сродство атома к электрону, эВ	0,75
Относительная электроотрицательность	2,1
Радиус атома, нм	0,046
Межъядерное расстояние в молекуле, нм	0,0741
Стандартная энтальпия диссоциации молекул при 25 °С, кДж/моль	436,1

115. Водород в природе. Получение водорода. Водород в свободном состоянии встречается на Земле лишь в незначительных количествах. Иногда он выделяется вместе с другими газами при вулканических извержениях, а также из буровых скважин при добывании нефти. Но в виде соединений водород весьма распространен. Это видно уже из того, что он составляет девятую часть массы воды. Водород входит в состав всех растительных и животных организмов, нефти, каменного и бурого углей, природных газов и ряда минералов. На долю водорода из всей массы земной коры, считая воду и воздух, приходится около 1 %. Однако при пересчете на проценты от общего числа атомов содержание водорода в земной коре равно 17 % *.

* Такое большое различие между величинами, выражающими содержание водорода в процентах от общего числа атомов и в процентах по массе, объясняется тем, что атомы водорода намного легче атомов других элементов, в частности наиболее распространенных в земной коре кислорода и кремния.

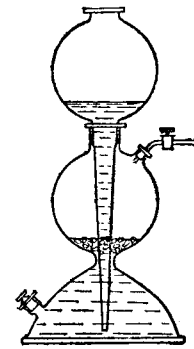


Рис. 105. Аппарат Киппа.

Водород — самый распространенный элемент космоса. На его долю приходится около половины массы Солнца и большинства других звезд. Он содержится в газовых туманностях, в межзвездном газе, входит в состав звезд. В недрах звезд происходит превращение ядер атомов водорода в ядра атомов гелия. Этот процесс протекает с выделением энергии, для многих звезд, в том числе для Солнца, он служит главным источником энергии. Скорость процесса, т. е. количество ядер водорода, превращающихся в ядра гелия в одном кубическом метре за одну секунду, мала. Поэтому и количество энергии, выделяющейся за единицу времени в единице объема, мало. Однако, вследствие огромности массы Солнца, общее количество энергии, генерируемой и излучаемой Солнцем, очень велико. Оно соответствует уменьшению массы Солнца приблизительно на 4 млн. т в секунду.

В промышленности водород получают главным образом из природного газа. Этот газ, состоящий в основном из метана, смешивают с водяным паром и с кислородом. При нагревании смеси газов до 800—900 °С в присутствии катализатора происходит реакция, которую схематически можно изобразить уравнением:

$$2CH_4 + O_2 + 2H_2O = 2CO_2 + 6H_2$$

Полученную смесь газов разделяют. Водород очищают и либо используют на месте получения, либо транспортируют в стальных баллонах под повышенным давлением.

Важным промышленным способом получения водорода служит также его выделение из коксового газа или из газов переработки нефти. Оно осуществляется глубоким охлаждением, при котором все газы, кроме водорода, сжижаются.

В лабораториях водород получают большей частью электролизом водных растворов NaOH или KOH. Концентрация этих растворов выбирается такой, которая отвечает их максимальной электрической проводимости (25 % для NaOH и 34 % для KOH). Электроды обычно изготовляют из листового никеля. Этот металл не подвергается коррозии в растворах щелочей, даже будучи анодом. В случае надобности получающийся водород очищают от паров воды и от следов кислорода. Из других лабораторных методов наиболее распространен метод выделения водорода из растворов серной или соляной кислот действием на них цинка. Реакцию обычно проводят в аппарате Киппа (рис. 105).

116. Свойства и применение водорода. Водород — бесцветный газ, не имеющий запаха. При температуре ниже —240 °С (критическая температура водорода) он под давлением сжижается;

температура кипения жидкого водорода —252,8 °С (при нормальном атмосферном давлении). Если быстро испарять эту жидкость, то получается твердый водород в виде прозрачных кристаллов, плавящихся при —259,2 °С.

Водород — самый легкий из всех газов, он в 14,5 раза легче воздуха; масса 1 л водорода при нормальных условиях равна 0,09 г. В воде водород растворим очень мало, но в некоторых металлах, например в никеле, палладии, платине, растворяется в значительных количествах.

С растворимостью водорода в металлах связана его способность диффундировать через металлы. Кроме того, будучи самым легким газом, водород обладает наибольшей скоростью диффузии: его молекулы быстрее молекул всех других газов распространяются в среде другого вещества и проходят через разного рода перегородки. Особенно велика его способность к диффузии при повышенном давлении и высоких температурах. Поэтому работа с водородом в таких условиях сопряжена со значительными трудностями.

Диффузия водорода в сталь при высоких температурах может вызвать водородную коррозию стали. Этот совершенно особый вид коррозии состоит в том, что водород взаимодействует с имеющимся в стали углеродом, превращая его в углеводороды (обычно в метан), что приводит к резкому ухудшению свойств стали.

Химические свойства водорода в значительной степени определяются способностью его атомов отдавать единственный имеющийся у них электрон и превращаться в положительно заряженные ионы. При этом проявляется особенность атома водорода, отличающая его от атомов всех других элементов: отсутствие промежуточных электронов между валентным электроном и ядром. Ион водорода, образующийся в результате потери атомом водорода электрона, представляет собой протон, размер которого на несколько порядков меньше размера катионов всех других элементов. Поэтому поляризующее действие протона очень велико, вследствие чего водород не способен образовывать ионных соединений, в которых он выступал бы в качестве катиона. Его соединения даже с наиболее активными неметаллами, например с фтором, представляют собой вещества с полярной ковалентной связью.

Атом водорода способен не только отдавать, но и присоединять один электрон. При этом образуется отрицательно заряженный ион водорода с электронной оболочкой атома гелия. В виде таких ионов водород находится в соединениях с некоторыми активными металлами. Таким образом, водород имеет двойственную химическую природу, проявляя как окислительную, так и восстановительную способность. В большинстве реакций он выступает в качестве восстановителя, образуя соединения, в которых степень его окисленности равна +1. Но в реакциях с активными металлами он

выступает в качестве окислителя: степень окисленности его в соединениях с металлами равна —1.

Таким образом, отдавая один электрон, водород проявляет сходство с металлами первой группы периодической системы, а присоединяя электрон, — с неметаллами седьмой группы. Поэтому водород в периодической системе обычно помещают либо в первой группе и в то же время в скобках в седьмой, либо в седьмой группе и в скобках в первой.

Соединения водорода с металлами называются гидридами. Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой соли, т. е. химическая связь между металлом и водородом в них ионная. Это кристаллы белого цвета. Все они нестойки и при нагревании разлагаются на металл и водород. При действии на них воды протекает окислительно-восстановительная реакция, в которой гидрид-ион H^- выступает в качестве восстановителя, а водород воды — в качестве окислителя:

$$H^- = H^0 + e^-; \qquad H_2O + e^- = H^0 + OH^-$$

В результате реакции образуются водород и основание. Например, гидрид кальция реагирует с водой согласно уравнению:

$$CaH_2 + 2H_2O = 2H_2\uparrow + Ca(OH)_2$$

Эта реакция используется для определения следов влаги и для их удаления.

Кроме солеобразных известны металлообразные и полимерные гидриды. По характеру химической связи в металлообразных гидридах последние близки к металлам. Они обладают значительной электрической проводимостью и металлическим блеском, но очень хрупки. К ним относятся гидриды титана, ванадия, хрома. В полимерных гидридах (например, в гидридах цинка и алюминия) атомы металла связаны друг с другом водородными «мостиками», подобно тому, как это имеет место в молекулах бороводородов (стр. 612).

Если к струе водорода, выходящей из какого-нибудь узкого отверстия, поднести зажженную спичку, то водород загорается и горит несветящимся пламенем, образуя воду:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

При поджигании смеси 2 объемов водорода с 1 объемом кислорода соединение газов происходит почти мгновенно во всей массе смеси и сопровождается сильным взрывом. Поэтому такую смесь называют *гремучим газом*. Стандартная энтальпия этой реакции в расчете на 1 моль образующейся жидкой воды равна —285,8 кДж, а в расчете на 1 моль водяного пара — 241,8 кДж. Таким образом, при горении водорода выделяется большое количество теплоты. Температура водородного пламени может достигать 2800 °С. Водородно-кислородным пламенем пользуются для сварки и резки металлов, для плавления тугоплавких металлов.

При низких температурах водород с кислородом практически не взаимодействуют. Если смешать оба газа и оставить смесь, то и через несколько лет в ней нельзя обнаружить даже признаков воды. Если же смесь водорода с кислородом поместить в запаянный сосуд и держать в нем при 300 °С, то уже через несколько дней образуется немного воды. При 500 °С водород полностью соединяется с кислородом за несколько часов, а при нагревании смеси до 700 °С происходит быстрый подъем температуры и реакция заканчивается практически мгновенно. Поэтому, чтобы вызвать взрыв смеси, нужно нагреть ее хотя бы в одном месте до 700 °С.

Малая скорость взаимодействия водорода с кислородом при низких температурах обусловлена высокой энергией активации этой реакции. Молекулы водорода и кислорода очень прочны; любое столкновение между ними при комнатной температуре оказывается неэффективным. Лишь при повышенных температурах, когда кинетическая энергия сталкивающихся молекул делается большой, некоторые соударения молекул становятся эффективными и приводят к образованию активных центров.

Применение катализатора может сильно увеличить скорость взаимодействия водорода с кислородом. Внесем, например, кусочек платинированного (т. е. покрытого мелко раздробленной платиной) асбеста в смесь водорода с кислородом. Взаимодействие между газами настолько ускоряется, что через короткое время происходит взрыв.

Напомним, что реакция между водородом и кислородом является цепной и протекает по разветвленному механизму (см. § 62).

При высокой температуре водород может отнимать кислород от многих соединений, в том числе от большинства оксидов металлов. Например, если пропускать водород над накаленным оксидом меди, то происходит восстановление меди:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

Поэтому водород применяют в металлургии для восстановления некоторых цветных металлов из их оксидов. Главное применение водород находит в химической промышленности для синтеза хлороводорода (см. § 121), для синтеза аммиака (см. § 138), идущего в свою очередь на производство азотной кислоты и азотных удобрений, для получения метилового спирта (см. § 169) и других органических соединений. Он используется для гидрогенизации * жиров (см. § 173), угля и нефти. При гидрогенизации угля и нефти бедные водородом низкосортные виды топлива превращаются в высококачественные.

* В основе процессов гидрогенизации лежит присоединение водорода к молекулам исходных веществ.

Водород используют для охлаждения мощных генераторов электрического тока, а его изотопы находят применение в атомной энергетике (см. стр. 108).

Атомарный водород. При высокой температуре молекулы водорода диссоциируют на атомы:

$$H_2 \rightleftarrows 2H$$

Осуществить эту реакцию можно, например, раскаляя током вольфрамовую проволочку в атмосфере сильно разреженного водорода. Реакция обратима, и чем выше температура, тем сильнее равновесие сдвинуто вправо. При 2000 °С степень диссоциации (т. е. доля молекул, подвергшихся диссоциации) составляет только 0,1 %, при 3000 °С — 9 %, при 4000 °С — 62,5 %, при 5000 °С — 94,7 % (все величины относятся к случаю, когда давление в системе равно нормальному атмосферному давлению).

Атомарный водород получается также при действии тихого электрического разряда на молекулярный водород, находящийся под давлением около 70 Па. Образующиеся при этих условиях атомы водорода не сразу соединяются в молекулы, что дает возможность изучить их свойства.

При разложении водорода на атомы поглощается большое количество теплоты:

$$H_2 = 2H \qquad -436 \text{ кДж}$$

Отсюда понятно, что атомы водорода должны быть гораздо активнее его молекул. Чтобы молекулярный водород вступил в какую-либо реакцию, молекулы должны сперва распасться на атомы, для чего необходимо затратить большое количество энергии. При реакциях же атомарного водорода такой затраты энергии не требуется.

Действительно, атомарный водород уже при комнатной температуре восстанавливает многие оксиды металлов, непосредственно соединяется с серой, азотом и фосфором; с кислородом он образует пероксид водорода.

117. Пероксид водорода H_2O_2. Пероксид (перекись) водорода представляет собой бесцветную сиропообразную жидкость плотностью 1,45 г/см^3, затвердевающую при —0,48 °С. Это очень непрочное вещество, способное разлагаться со взрывом на воду и кислород, причем выделяется большое количество теплоты:

$$2H_2O_2(ж) = 2H_2O(ж) + O_2 \qquad +197{,}5 \text{ кДж}$$

Водные растворы пероксида водорода более устойчивы; в прохладном месте они могут сохраняться довольно долго. *Пергидроль* — раствор, который поступает в продажу, — содержит 30 % H_2O_2. В нем, а также в высококонцентрированных растворах пероксида водорода содержатся стабилизирующие добавки.

Разложение пероксида водорода ускоряется катализаторами. Если, например, в раствор пероксида водорода бросить немного диоксида марганца MnO_2, то происходит бурная реакция и выделяется кислород. К катализаторам, способствующим разложению пероксида водорода, принадлежат медь, железо, марганец, а также ионы этих металлов. Уже следы этих металлов могут вызвать распад H_2O_2.

Пероксид водорода образуется в качестве промежуточного продукта при горении водорода, но ввиду высокой температуры

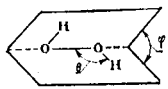


Рис. 106. Схема строения молекулы H_2O_2. Угол θ близок к 100°, угол φ — к 95°. Длины связей: O — H 0,097 нм, O — O 0,149 нм.

водородного пламени тотчас же разлагается на воду и кислород. Однако если направить водородное пламя на кусок льда, то в образующейся воде можно обнаружить следы пероксида водорода.

Пероксид водорода получается также при действии атомарного водорода на кислород.

В промышленности пероксид водорода получают в основном электрохимическими методами, например анодным окислением растворов серной кислоты или гидросульфата аммония с последующим гидролизом образующейся при этом пероксодвусерной кислоты $H_2S_2O_8$ (см. § 132). Происходящие при этом процессы можно изобразить схемой:

$$2H_2SO_4 = H_2S_2O_8 + 2H^+ + 2e^-$$
$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

В пероксиде водорода атомы водорода ковалентно связаны с атомами кислорода, между которыми также осуществляется простая связь. Строение пероксида водорода можно выразить следующей структурной формулой: H—O—O—H.

Молекулы H_2O_2 обладают значительной полярностью ($\mu = 2{,}13$D), что является следствием их пространственной структуры (рис. 106).

В молекуле пероксида водорода связи между атомами водорода и кислорода полярны (вследствие смещения общих электронов в сторону кислорода). Поэтому в водном растворе под влиянием полярных молекул воды пероксид водорода может отщеплять ионы водорода, т. е. он обладает кислотными свойствами. Пероксид водорода — очень слабая двухосновная кислота ($K_1 = 2{,}6 \cdot 10^{-12}$); в водном растворе он распадается, хотя и в незначительной степени, на ионы:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^-$$

Диссоциация по второй ступени

$$HO_2^- \rightleftarrows H^+ + O_2^{2-}$$

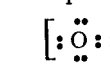
практически не протекает. Она подавляется присутствием воды — вещества, диссоциирующего с образованием ионов водорода в большей степени, чем пероксид водорода. Однако при связывании ионов водорода (например, при введении в раствор щелочи) диссоциация по второй ступени происходит.

С некоторыми основаниями пероксид водорода реагирует непосредственно, образуя соли. Так, при действии пероксида водорода на водный раствор гидроксида бария выпадает осадок ба-

риевой соли пероксида водорода:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2\downarrow + 2H_2O$$

Соли пероксида водорода называются пероксидами или перекисями. Они состоят из положительно заряженных ионов металла и отрицательно заряженных ионов O_2^{2-}, электронное строение которых можно изобразить схемой:



Степень окисленности кислорода в пероксиде водорода равна —1, т. е. имеет промежуточное значение между степенью окисленности кислорода в воде (—2) и в молекулярном кислороде (0). Поэтому пероксид водорода обладает свойствами как окислителя, так и восстановителя, т. е. проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Все же для него более характерны окислительные свойства, так как стандартный потенциал электрохимической системы

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$$

в которой H_2O_2 выступает как окислитель, равен 1,776 В, в то время как стандартный потенциал электрохимической системы

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$$

в которой пероксид водорода является восстановителем, равен 0,682 В. Иначе говоря, пероксид водорода может окислять вещества, $\mathscr{E}^\circ$ которых не превышает 1,776 В, а восстанавливать только те, $\mathscr{E}^\circ$ которых больше 0,682 В. По табл. 18 (на стр. 277) можно видеть, что в первую группу входит гораздо больше веществ.

В качестве примеров реакций, в которых H_2O_2 служит окислителем, можно привести окисление нитрита калия

$$KNO_2 + H_2O_2 = KNO_3 + H_2O$$

и выделение иода из иодида калия:

$$2KI + H_2O_2 = I_2 + 2KOH$$

Как пример восстановительной способности пероксида водорода укажем на реакции взаимодействия H_2O_2 с оксидом серебра(I)

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$$

а также с раствором перманганата калия в кислой среде:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Если сложить уравнения, отвечающие восстановлению пероксида водорода и его окислению, то получится уравнение самоокисления-самовосстановления пероксида водорода:

$$\begin{array}{l} + \quad H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O \\ \underline{\qquad\qquad H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^-} \\ 2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 \end{array}$$

Это — уравнение процесса разложения пероксида водорода, о котором говорилось выше.

Применение пероксида водорода связано с его окислительной способностью и с безвредностью продукта его восстановления (H_2O). Его используют для отбелки тканей и мехов, применяют в медицине (3 % раствор — дезинфицирующее средство), в пищевой промышленности (при консервировании пищевых продуктов), в сельском хозяйстве для протравливания семян, а также в производстве ряда органических соединений, полимеров, пористых материалов. Как сильный окислитель пероксид водорода используется в ракетной технике.

Пероксид водорода применяют также для обновления старых картин, написанных масляными красками и потемневших от времени вследствие превращения свинцовых белил в черный сульфид свинца под действием содержащихся в воздухе следов сероводорода. При промывании таких картин пероксидом водорода сульфид свинца окисляется в белый сульфат свинца:

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

Глава XII ГАЛОГЕНЫ

Входящие в главную подгруппу VII группы элементы *фтор* (Fluorum), *хлор* (Chlorum), *бром* (Bromum), *иод* (Jodum) и *астат* (Astatine) называются галогенами. Это название, которое буквально означает «солерождающие», элементы получили за способность взаимодействовать с металлами с образованием типичных солей, например хлорида натрия NaCl.

Во внешнем электронном слое атомы галогенов содержат семь электронов — два на *s*- и пять на *p*-орбиталях (ns^2np^5). Галогены обладают значительным сродством к электрону (табл. 23) — их атомы легко присоединяют электрон, образуя однозарядные отрицательные ионы, обладающие электронной структурой соответствующего благородного газа (ns^2np^6). Склонность к присоединению электронов характеризует галогены как типичные неметаллы. Аналогичное строение наружного электронного слоя обусловливает большое сходство галогенов друг с другом, проявляющееся как в их химических свойствах, так и в типах и свойствах образуемых ими соединений. Но, как показывает сопоставление свойств галогенов, между ними имеются и существенные различия.

В табл. 23 приведены некоторые свойства атомов галогенов и образуемых ими простых веществ.

С повышением порядкового номера элементов в ряду F—At увеличиваются радиусы атомов, уменьшается электроотрицатель-

Таблица 23. Свойства галогенов *

	Фтор	Хлор	Бром	Иод	Астат
Строение внешнего электронного слоя атома	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$	$6s^26p^5$
Энергия ионизации атома, эВ	17,42	12,97	11,84	10,45	~ 9,2
Сродство атома к электрону, эВ	3,45	3,61	3,37	3,08	~ 2,8
Относительная электроотрицательность	4,0	3,0	2,8	2,6	~ 2,2
Радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133	...
Радиус иона $Э^-$, нм	0,133	0,181	0,196	0,220	0,23
Межъядерное расстояние в молекуле $Э_2$, нм	0,142	0,199	0,228	0,267	...
Стандартная энтальпия диссоциации молекул $Э_2$ при 25 °С, кДж/моль	159	243	192	151	109
Физическое состояние при обычных условиях	Бледно-зеленоватый газ	Зеленовато-желтый газ	Красно-бурая жидкость	Черно-фиолетовые кристаллы	Черно-синие кристаллы
Температура плавления, °С	—219,6	—101,0	—7,3	113,6	227
Температура кипения, °С	—188,1	—34,1	59,2	185,5	317
Степень термической диссоциации молекул $Э_2$ при 1000 К	0,043	0,00035	0,0023	0,28	...
при 2000 К	0,99	0,37	0,72	0,89	...

* Символом Э здесь и ниже обозначен атом рассматриваемого элемента.

ность, ослабевают неметаллические свойства и окислительная способность элементов.

В отличие от других галогенов, фтор в своих соединениях всегда находится в степени окисленности —1, поскольку среди всех элементов он обладает самой высокой электроотрицательностью. Остальные галогены проявляют различные степени окисленности от —1 до +7.

За исключением некоторых оксидов, которые будут рассмотрены ниже, все соединения галогенов соответствуют нечетным степеням окисленности. Такая закономерность обусловлена возможностью последовательного возбуждения спаренных электронов в атомах Cl, Br, I и At на *d*-подуровень, что приводит к увеличению

числа электронов, принимающих участие в образовании ковалентных связей, до 3, 5 или 7 (см. схему на стр. 123).

118. Галогены в природе. Физические свойства галогенов. Галогены, вследствие их большой химической активности, находятся в природе исключительно в связанном состоянии — главным образом в виде солей галогеноводородных кислот.

Фтор встречается в природе чаще всего в виде минерала *плавикового шпата* CaF_2, получившего это название потому, что его прибавление к железным рудам приводит к образованию легкоплавких шлаков при выплавке чугуна. Фтор содержится также в минералах *криолите* Na_3AlF_6 и *фторапатите* $Ca_5F(PO_4)_3$.

Важнейшим природным соединением хлора является хлорид натрия (поваренная соль) NaCl, который служит основным сырьем для получения других соединений хлора. Главная масса хлорида натрия находится в воде морей и океанов. Воды многих озер также содержат значительное количество NaCl — таковы, например, в СССР озера Эльтон и Баскунчак. Хлорид натрия встречается также и в твердом виде, образуя местами в земной коре мощные пласты так называемой каменной соли. В природе распространены и другие соединения хлора, например хлорид калия в виде минералов *карналлита* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и *сильвина* KCl.

Хлор под давлением около 0,6 МПа уже при комнатной температуре превращается в жидкость. Сжиженный хлор обычно хранят и транспортируют в стальных баллонах или цистернах.

Подобно хлору бром находится в природе преимущественно в виде солей калия, натрия и магния. Бромиды металлов содержатся в морской воде, в воде некоторых озер и в подземных рассолах. В нашей стране содержание брома в подземных буровых водах, имеющих промышленное значение, составляет от 170 до 700 мг/л.

Соединения иода также имеются в морской воде, но в столь малых количествах, что непосредственное выделение их из воды очень затруднительно. Однако существуют некоторые водоросли, которые накапливают иод в своих тканях. Зола этих водорослей служит сырьем для получения иода. Значительные количества иода (от 10 до 50 мг/л) содержатся в подземных буровых водах. Иод встречается также в виде солей калия — иодата KIO_3 и периодата KIO_4, сопутствующих залежам нитрата натрия (селитры) в Чили и Боливии.

Иод при комнатной температуре представляет собой темно-фиолетовые кристаллы со слабым блеском. При нагревании под атмосферным давлением он сублимируется (возгоняется), превращаясь в пары фиолетового цвета; при охлаждении пары иода кристаллизуются, минуя жидкое состояние. Этим пользуются на практике для очистки иода от нелетучих примесей.

Самый тяжелый галоген — астат — в природе практически не встречается. Его получают путем искусственно осуществляемых ядерных реакций. Наиболее

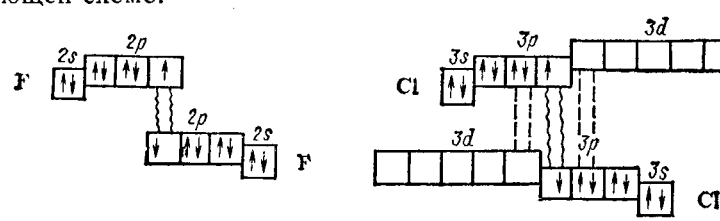
долгоживущий изотоп астата ^{210}At имеет период полураспада всего 8,3 ч. Ничтожные количества астата обнаружены в продуктах естественного радиоактивного распада урана и тория.

Все галогены обладают очень резким запахом. Вдыхание их даже в небольших количествах вызывает сильное раздражение дыхательных путей и воспаление слизистых оболочек. *Более значительные количества галогенов могут вызвать тяжелое отравление.*

Молекулы простых веществ, образуемых атомами галогенов, двухатомны. С увеличением в ряду F, Cl, Br, I, At радиуса атомов возрастает поляризуемость молекул. В результате усиливается межмолекулярное дисперсионное взаимодействие, что обусловливает возрастание температур плавления и кипения галогенов.

В ряду Cl_2—Br_2—I_2 прочность связи между атомами в молекуле постепенно уменьшается, что находит отражение в уменьшении энтальпии диссоциации молекул $Э_2$ на атомы (табл. 23). Причины этого заключаются в следующем. С увеличением размеров внешних электронных облаков взаимодействующих атомов степень их перекрывания уменьшается, а область перекрывания располагается все дальше от атомных ядер. Поэтому при переходе от хлора к брому и иоду притяжение ядер атомов галогена к области перекрывания электронных облаков уменьшается. Кроме того, в ряду Cl—Br—I возрастает число промежуточных электронных слоев, экранирующих ядро, что также ослабляет взаимодействие атомных ядер с областью перекрывания.

Уменьшение прочности связи в молекулах галогенов проявляется в падении их устойчивости к нагреванию: данные табл. 23 показывают, что при одной и той же температуре степень термической диссоциации молекул возрастает при переходе от Cl_2 к Br_2 и I_2. Однако из этих же данных следует, что фтор выпадает из общей закономерности: прочность связи между атомами в его молекуле меньше, а степень термической диссоциации молекул выше, чем у хлора. Такие аномальные свойства фтора можно объяснить отсутствием *d*-подуровня во внешнем электронном слое его атома. В молекуле хлора и других галогенов есть свободные *d*-орбитали, и поэтому между атомами имеет место дополнительное донорно-акцепторное взаимодействие, упрочняющее связь. Это показано на следующей схеме:



Галогены сравнительно мало растворимы в воде. Один объем воды растворяет при комнатной температуре около 2,5 объемов

хлора. Раствор этот называется *хлорной водой.* При пропускании хлора в охлажденную до 0 °С воду из раствора выделяются зеленовато-желтые кристаллы клатратного соединения $Cl_2 \cdot 8H_2O$. Растворимость брома при 20 °С составляет около 3,5 г, а растворимость иода всего 0,02 г на 100 г воды.

Фтор не может быть растворен в воде, так как энергично разлагает ее:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2\uparrow$$

Значительно лучше, чем в воде, бром и иод растворяются в органических растворителях *: сероуглероде, этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, бензоле. Этим пользуются для извлечения брома и иода из водных растворов. Если, например, взболтать водный раствор иода с небольшим количеством сероуглерода (не смешивающегося с водой), то почти весь иод перейдет из воды в сероуглерод, окрашивая его в фиолетовый цвет.

119. Химические свойства галогенов. Свободные галогены проявляют чрезвычайно высокую химическую активность. Они вступают во взаимодействие почти со всеми простыми веществами. Особенно быстро и с выделением большого количества теплоты протекают реакции соединения галогенов с металлами. Так, расплавленный металлический натрий в атмосфере хлора сгорает с ослепительной вспышкой, а на стенках сосуда появляется белый налет хлорида натрия:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

Медь, железо, олово и многие другие металлы сгорают в хлоре, образуя соответствующие соли. Подобным же образом взаимодействуют с металлами бром и иод. Во всех этих случаях атомы металла отдают электроны, т. е. окисляются, а атомы галогенов присоединяют электроны, т. е. восстанавливаются. Эта способность присоединять электроны, резко выраженная у атомов галогенов, является их характерным химическим свойством. Следовательно, галогены — очень энергичные окислители.

Окислительные свойства галогенов проявляются также и при взаимодействии их со сложными веществами. Приведем несколько примеров.

1. При пропускании хлора через раствор хлорида железа(II) последний окисляется в хлорид железа(III), вследствие чего раствор из бледно-зеленого становится желтым:

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

2. Если к желтоватому водному раствору иода добавить сероводородной воды (водный раствор H_2S), то жидкость обесцвечи-

* Фтор и хлор со многими органическими растворителями интенсивно реагируют.

вается и становится мутной от выделившейся серы:

$$H_2S + I_2 = S\downarrow + 2HI$$

3. При действии водного раствора брома на раствор сульфита натрия Na_2SO_3 происходит обесцвечивание раствора, так как бром окисляет сульфит до сульфата натрия, а сам восстанавливается, превращаясь в бесцветный бромоводород. Реакция протекает при участии молекул воды и выражается уравнением

$$Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HBr$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$SO_3^{2-} + Br_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2Br^-$$

Химическая активность фтора исключительно высока. По образному выражению академика А. Е. Ферсмана, его можно назвать «всесъедающим». Щелочные металлы, свинец, железо загораются в атмосфере фтора при комнатной температурее. На некоторые металлы (Cu, Ni) фтор на холоду не действует, так как на их поверхности образуется защитный слой фторида. Однако при нагревании фтор реагирует со всеми металлами, в том числе с золотом и платиной.

Со многими неметаллами (водород, иод, бром, сера, фосфор, мышьяк, сурьма, углерод, кремний, бор) фтор взаимодействует на холоду; реакции протекают со взрывом или с образованием пламени:

$$H_2 + F_2 = 2HF \qquad +541{,}4 \text{ кДж}$$
$$Si + 2F_2 = SiF_4 \qquad +1615 \text{ кДж}$$
$$S + 3F_2 = SF_6 \qquad +1207 \text{ кДж}$$

При нагревании с фтором соединяются хлор, криптон и ксенон, например:

$$Xe + F_2 = XeF_2 \qquad +176 \text{ кДж}$$

Непосредственно фтор не реагирует только с кислородом, азотом и углеродом (в виде алмаза).

Очень энергично протекает взаимодействие фтора со сложными веществами. В его атмосфере горят такие устойчивые вещества, как стекло (в виде ваты) и водяной пар:

$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2 \qquad +657 \text{ кДж}$$
$$2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2 \qquad +598 \text{ кДж}$$

Интересно отметить, что при этом в качестве одного из продуктов горения образуется кислород.

Свободный хлор тоже проявляет очень высокую химическую активность, хотя и меньшую, чем фтор. Он непосредственно взаимодействует со всеми простыми веществами, за исключением кислорода, азота и благородных газов. Такие неметаллы, как

фосфор, мышьяк, сурьма и кремний, уже при низкой температуре реагируют с хлором; при этом выделяется большое количество теплоты. Энергично протекает взаимодействие хлора с активными металлами — натрием, калием, магнием и др.

При комнатной температуре без освещения хлор практически не взаимодействует с водородом, но при нагревании или на ярком солнечном свету реакция протекает по цепному механизму (см. § 62) со взрывом.

Химическая активность брома и иода меньше, чем хлора, но все же велика. Со многими металлами и неметаллами (например, с фосфором) они реагируют в обычных условиях. При этом бром по активности мало уступает хлору, а иод отличается от хлора значительно.

Взаимодействие брома с водородом происходит лишь при нагревании. Иод с водородом реагирует только при достаточно сильном нагревании и не полностью, так как начинает идти обратная реакция — разложение иодоводорода:

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI \qquad -53{,}1 \text{ кДж}$$

Сравнение химических свойств галогенов показывает, что их окислительная активность последовательно уменьшается от фтора к астату. Этот эффект проявляется в способности более легких галогенов в виде простых веществ окислять галогенид-ионы более тяжелых галогенов и в способности более тяжелых галогенов восстанавливать кислородные соединения более легких галогенов:

$$F_2 + 2Cl^- \longrightarrow 2F^- + Cl_2$$
$$Cl_2 + 2Br^- \longrightarrow 2Cl^- + Br_2$$
$$Br_2 + 2I^- \longrightarrow 2Br^- + I_2$$
$$I_2 + 2ClO_3^- \longrightarrow 2IO_3^- + Cl_2$$

Несмотря на меньшую энергию сродства к электрону у фтора, чем у хлора (см. табл. 23), фтор является все же самым сильным окислителем среди галогенов. Объясняется это следующим. Превращение газообразного хлора или фтора в отрицательно заряженные ионы можно рассматривать как состоящее из двух стадий — диссоциации молекул на отдельные атомы

$$^1/_2Э_2 \longrightarrow Э$$

и присоединения электрона к образовавшемуся свободному атому галогена:

$$Э + e^- \longrightarrow Э^-$$

Первая стадия процесса требует затраты энергии на разрыв связей между атомами галогена в молекуле; мерой этих энергетических затрат может служить энтальпия диссоциации молекул галогена. У хлора, состоящего из более прочных молекул, энтальпия диссоциации в расчете на 1 моль атомов галогена (121,5 кДж/моль) значительно выше, чем у фтора (79,5 кДж/моль).

Вторая стадия процесса сопровождается выделением энергии (сродство к электрону); здесь выигрыш энергии в случае хлора (348,7 кДж/моль) несколько выше, чем в случае фтора (332,7 кДж/моль).

Как нетрудно подсчитать, общий выигрыш энергии в рассматриваемом процессе для фтора (253,2 кДж/моль) выше, чем для хлора (227,2 кДж/моль), что и характеризует фтор как более сильный окислитель.

Если реакция протекает в водном растворе, то следует учесть и энергию гидратации галогенид-ионов; при одинаковом заряде иона она тем выше, чем меньше радиус иона. Следовательно, при гидратации фторид-иона F^- выделяется больше энергии, чем при гидратации иона Cl^-, так что и в водных растворах фтор будет более сильным окислителем, чем хлор.

Аналогичные расчеты показывают, что при переходе от хлора к брому и иоду выигрыш энергии в окислительных процессах, протекающих в водных растворах с участием галогенов, также уменьшается. Этим и объясняется способность каждого галогена вытеснять более тяжелые галогены, находящиеся в степени окисленности —1, из растворов их соединений.

120. Получение и применение галогенов. В природных соединениях галогены содержатся (за редким исключением) в виде отрицательно заряженных ионов, поэтому почти все способы получения свободных галогенов сводятся к окислению их ионов. Это осуществляется или при помощи окислителей, или действием электрического тока.

Фтор, вследствие своей высокой электроотрицательности, может быть выделен из соединений только путем электролиза. Впервые он был получен в 1886 г. путем разложения электрическим током смеси безводного жидкого фтороводорода с KF. Этот метод применяется в настоящее время для промышленного получения фтора. Расплав состава $KF + 2HF$ (температура плавления 70 °C) подвергают электролизу. Электролиз ведут в никелевом сосуде, который является катодом, а анодом служит уголь. Катодное и анодное пространства разделены диафрагмой для предотвращения взрыва при смешивании продуктов электролиза — водорода и фтора.

Хлор получают в настоящее время в больших количествах путем электролиза водных растворов хлоридов натрия или калия. Хлор выделяется у анода, а у катода образуется соответственно гидроксид натрия или калия (см. § 197).

В лабораториях хлор получают действием различных окислителей на соляную кислоту. Напомним, например, известный из школьного курса лабораторный способ получения хлора действием диоксида марганца на соляную кислоту:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

В ионно-молекулярной форме эта реакция выразится уравнением

$$MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+ = Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O$$

из которого видно, что здесь происходит окисление ионов Cl^- в атомы хлора (образующие затем молекулы Cl_2) и восстановление марганца, входящего в состав MnO_2, до степени окисленности +2 (ионы Mn^{2+}). При помощи этой реакции хлор был впервые получен К. В. Шееле (Швеция) в 1774 г.

Аналогично можно получить хлор из соляной кислоты, действуя на нее такими окислителями, как PbO_2, $KClO_3$, $KMnO_4$.

Кислород в обычных условиях не взаимодействует с HCl в сколько-нибудь заметной степени. Но если пропускать HCl и O_2 через трубку, нагретую до 400 °С и содержащую кусочки пемзы, на которых распределен в качестве катализатора хлорид меди(II) $CuCl_2$, то происходит окисление хлороводорода кислородом

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O$$

причем выход хлора достигает 80 %. Этой реакцией раньше пользовались для промышленного получения хлора.

Бром и *иод* могут быть получены аналогично хлору окислением HBr и HI различными окислителями. В промышленности их обычно получают из бромидов или иодидов, действуя на их растворы хлором. Таким образом, получение брома и иода тоже основано на окислении их ионов, причем в качестве окислителя применяется хлор.

В СССР бром добывают главным образом из подземных буровых вод, а также из «рапы» (насыщенного раствора) некоторых соляных озер. Главным источником получения иода в СССР служат подземные буровые воды.

Галогены, особенно хлор, широко применяются в химической промышленности.

Фтор используют для получения некоторых ценных фторопроизводных углеводородов, обладающих уникальными свойствами, как, например, смазочных веществ, выдерживающих высокую температуру, пластической массы, стойкой к химическим реагентам (тефлон), жидкостей для холодильных машин (фреонов, или хладонов).

Хлор служит для приготовления многочисленных неорганических и органических соединений. Его применяют в производстве соляной кислоты, хлорной извести, гипохлоритов и хлоратов и др. Большое количество хлора используется для отбелки тканей и целлюлозы, идущей на изготовление бумаги. Хлор применяют также для стерилизации питьевой воды и обеззараживания сточных вод. В цветной металлургии его используют для хлорирования руд, которое является одной из стадий получения некоторых металлов.

Особенно большое значение приобрели за последнее время различные хлорорганические продукты. Хлорсодержащие органические растворители — например, дихлорэтан, четыреххлористый углерод — широко применяются для экстракции жиров и обезжиривания металлов. Некоторые хлорорганические продукты служат эффективными средствами борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. На основе хлорорганических продуктов изготовляют различные пластические массы, синтетические волокна, каучуки, заменители кожи (павинол). С развитием техники об-

ласть применения хлорорганических продуктов расширяется; это ведет к непрерывному увеличению производства хлора.

Широкое использование хлора в различных отраслях народного хозяйства, а также масштабы его производства и потребления позволяют отнести хлор, наряду с серной кислотой, аммиаком и содой, к числу важнейших продуктов, выпускаемых химической промышленностью.

Бром необходим для выработки различных лекарственных веществ, некоторых красителей, а также бромида серебра, потребляемого при производстве фотоматериалов.

Иод применяют в медицине в виде так называемой иодной тинктуры (10 % раствор иода в этиловом спирте), превосходного антисептического и кровоостанавливающего средства. Кроме того, иод входит в состав ряда фармацевтических препаратов.

121. Соединения галогенов с водородом. Из соединений галогенов наиболее важное практическое значение имеют галогеноводороды и соли галогеноводородов.

Химическая связь в молекулах галогеноводородов — полярная ковалентная: общая электронная пара смещена к атому галогена как более электроотрицательному. Некоторые свойства галогеноводородов приведены в табл. 24.

Прочность химической связи в молекулах галогеноводородов закономерно падает в ряду HF—HCl—HBr—HI: это проявляется в изменении энтальпии диссоциации молекул на атомы (табл. 24). Связь здесь ослабляется по тем же причинам, которые были рассмотрены при сопоставлении прочности молекул свободных галогенов (см. § 118). Как показывает схема (рис. 107), при переходе, например, от HF к HI уменьшается степень перекрывания электронных облаков атомов водорода и галогена, а область перекрывания располагается на большем расстоянии от ядра атома галогена и сильнее экранируется возросшим числом промежуточных электронных слоев. Кроме того, в ряду F—Cl—Br—I электроотрицательность атома галогена уменьшается. Поэтому в молекуле HF электронное облако атома водорода смещается в сторону атома галогена в наибольшей степени, а в молекулах HCl, HBr и HI — все меньше и меньше. Это также приводит к уменьшению перекрывания взаимодействующих электронных облаков и, тем самым, к ослаблению связи между атомами.

С уменьшением прочности связи в молекулах галогеноводородов падает и их устойчивость к нагреванию. Термическая диссоциация фтороводорода происходит лишь при очень высоких температурах (более 3500 °С), тогда как иодоводород уже при 300 °С в значительной степени распадается на иод и водород:

$$2HI \rightleftarrows H_2 + I_2 \qquad +53{,}1 \text{ кДж}$$

Все галогеноводороды — бесцветные газы с резким запахом.

Таблица 24. **Некоторые свойства галогеноводородов**

	HF	HCl	HBr	HI
Стандартная энергия Гиббса образования при 25 °С, кДж/моль	—272,8	—95,2	—53,3	+1,8
Стандартная энтальпия образования при 25 °С, кДж/моль	—270,7	—92,3	—36,3	+26,6
Стандартная энтальпия диссоциации на атомы при 25 °С, кДж/моль	565,7	431,6	364,0	298,3
Межъядерное расстояние в молекуле, нм	0,092	0,127	0,141	0,161
Дипольный момент молекулы, D	1,91	1,03	0,79	0,42
Температура плавления, °С	—83,4	—114,2	—86,9	—50,8
Температура кипения, °С	19,5	—85,1	—66,8	—35,4
Растворимость в воде при 10 °С, моль/л *	Неограниченно растворим	14	15	12
Степень термической диссоциации				
при 300 °С	—	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-5}$	0,19
при 1000 °С	—	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	0,005	0,33

* Данные относятся к жидкому HF и газообразным HCl, HBr и HI при их парциальном давлении, равном нормальному атмосферному давлению.

Галогеноводороды очень хорошо растворимы в воде. При 0 °С один объем воды растворяет около 500 объемов HCl, 600 объемов HBr и около 425 объемов HI (при 10 °С); фтороводород смешивается с водой в любых соотношениях.

Растворение галогеноводородов сопровождается их диссоциацией по кислотному типу, причем только фтороводород диссоциирован сравнительно слабо, остальные же принадлежат к числу наиболее сильных кислот.

На воздухе концентрированные растворы галогеноводородов дымят вследствие выделения галогеноводородов, образующих о

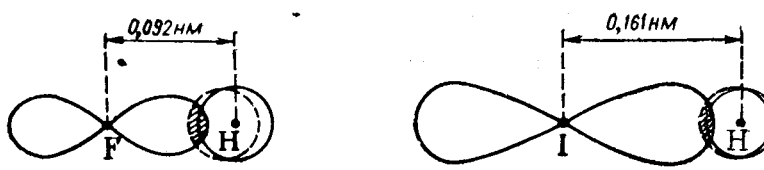


Рис. 107. Схема перекрывания электронных облаков при образовании молекул HF и HI. Пунктиром условно показано смещение электронного облака атома водорода в сторону атома галогена.

водяными парами воздуха туман, который состоит из мелких капелек соответствующих кислот.

В ряду HI—HBr—HCl температуры кипения и плавления изменяются весьма закономерно (табл. 24), тогда как при переходе к HF они резко возрастают. Как уже говорилось в § 47, это обусловлено ассоциацией молекул фтороводорода в результате возникновения между ними водородных связей. Как показывает определение плотности пара, вблизи температуры кипения газообразный фтороводород состоит из агрегатов, имеющих средний состав $(HF)_4$. При дальнейшем нагревании эти агрегаты постепенно распадаются, причем лишь около 90 °С газообразный HF состоит из простых молекул.

При растворении в воде молекулы фтороводорода диссоциируют с образованием ионов H^+ и F^-. При этом частично разрываются водородные связи, так что диссоциация HF на ионы требует значительной затраты энергии. Поэтому фтороводород диссоциирует в водных растворах в значительно меньшей степени, чем другие галогеноводороды, константа диссоциации фтороводорода равна $7 \cdot 10^{-4}$, так что по силе эта кислота лишь ненамного превосходит уксусную.

Образовавшиеся при диссоциации HF ионы F^- в значительной степени связываются с недиссоциированными молекулами HF, причем образуется ион HF_2^-, в котором атомы фтора связаны друг с другом водородной связью:

$$F^- + HF \rightleftarrows HF_2^-$$

Поэтому при нейтрализации фтороводорода сначала образуются кислые соли, например, KHF_2.

Отрицательные ионы галогеноводородов, за исключением фторид-иона, обладают восстановительными свойствами, возрастающими по ряду Cl^-, Br^-, I^-.

Хлорид-ион окисляется фтором, перманганатом калия, диоксидом марганца и другими сильными окислителями, например:

$$16HCl + 2KMnO_4 = 5Cl_2 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

Еще легче окисляются бромид- и, в особенности, иодид-ионы. Последние также легко окисляются бромом, нитратами, солями Fe(III), например:

$$2FeCl_3 + 2HI = 2FeCl_2 + I_2 + 2HCl$$

Поскольку галогенид-ионы обладают восстановительными свойствами, то при действии галогеноводородов на металлы последние могут окисляться лишь ионами водорода H^+. Поэтому галогеноводороды могут реагировать в растворе только с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода.

Раствор фтороводорода в воде называется *плавиковой кислотой*. Это название происходит от плавикового шпата, из которого

обычно получают фтороводород действием концентрированной серной кислоты:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

Продажный раствор фтороводорода содержит обычно 40 % HF. Фтороводород реагирует с большинством металлов. Однако во многих случаях образующаяся соль малорастворима, вследствие чего на поверхности металла образуется защитная пленка. Так ведет себя, в частности, свинец, что и позволяет использовать его для изготовления аппаратуры, устойчивой к действию HF.

Соли фтороводорода называются фторидами. Большинство их малорастворимы в воде; хорошо растворимы лишь фториды Na, K, Al, Sn и Ag. *Все соли плавиковой кислоты ядовиты.*

Замечательным свойством фтороводорода и плавиковой кислоты является их способность взаимодействовать с диоксидом кремния SiO_2, входящим в состав стекла; в результате образуется газообразный фторид кремния SiF_4:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

В растворе плавиковой кислоты выделения фторида кремния не происходит, так как он взаимодействует с молекулами HF с образованием хорошо растворимой комплексной гексафторокремниевой (кремнефтороводородной) кислоты:

$$SiF_4 + 2HF = H_2[SiF_6]$$

На взаимодействии HF с диоксидом кремния основано применение плавиковой кислоты для вытравливания на стекле различных меток, надписей и рисунков.

Ввиду того, что фтороводород разрушает стекло, в лаборатории его хранят в сосудах из специальных сортов пластмасс. Его можно хранить также в сосудах из свинца или в стеклянных сосудах, покрытых изнутри слоем парафина.

Применение фтороводорода довольно разнообразно. Безводный HF используют, главным образом, при органических синтезах, а плавиковую кислоту — при получении фторидов, травлении стекла, удалении песка с металлических отливок, при анализах минералов.

Пары фтороводорода очень ядовиты. Попадая на кожу, концентрированная плавиковая кислота вызывает тяжелые ожоги.

Соляная кислота получается растворением в воде хлороводорода. В настоящее время основным способом промышленного получения хлороводорода является синтез его из водорода и хлора:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl \qquad +183{,}6\ кДж$$

Этот процесс осуществляют в специальных установках, в которых смесь водорода и хлора непрерывно образуется и тут же сгорает ровным пламенем. Тем самым достигается спокойное (без

взрыва) протекание реакции. Исходным сырьем для получения хлороводорода служат хлор и водород, образующиеся при электролизе раствора NaCl (§ 197).

Большие количества HCl получают также в качестве побочного продукта хлорирования органических соединений согласно схеме

$$RH + Cl_2 = RCl + HCl$$

где R — органический радикал.

Соляная кислота — бесцветная жидкость с резким запахом. Обычно концентрированная соляная кислота содержит около 37 % HCl, плотность ее 1,19 г/см^3.

Прежний «сульфатный» метод получения HCl, применяемый в настоящее время только в лабораторной практике, основан на взаимодействии NaCl и концентрированной H_2SO_4 согласно уравнениям:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl$$

Первая из этих реакций протекает в значительной степени уже при слабом нагревании; вторая осуществляется лишь при более высоких температурах. В качестве побочного продукта получается сульфат натрия Na_2SO_4.

При нагревании концентрированной соляной кислоты вначале улетучивается хлороводород с небольшим количеством воды. Это происходит до тех пор, пока в остатке не получится 20,2 %-ный раствор; последний перегоняется уже без изменения состава при постоянной температуре 110 °С. Наоборот, если нагревать разбавленную HCl, то отгоняется преимущественно вода. Когда концентрация HCl в остатке достигает 20,2 %, жидкость начинает перегоняться без изменения состава, как и в предыдущем случае. Подобные растворы, характеризующиеся одинаковым составом жидкости и насыщенного пара и поэтому перегоняющиеся без изменения состава, называются постояннокипящими или азеотропными растворами.

Подобно другим сильным кислотам, HCl энергично взаимодействует со многими металлами и оксидами металлов. Соли ее называются хлоридами. Большинство их хорошо растворимы в воде. Малорастворимы AgCl, $PbCl_2$, CuCl, Hg_2Cl_2.

Соляная кислота — одна из важнейших кислот в химической практике. Ежегодное мировое производство соляной кислоты исчисляется миллионами тонн. Широкое применение находят также многие ее соли. Отметим важнейшие из хлоридов.

Хлорид натрия NaCl, или *поваренная соль*, служит сырьем для получения хлора, соляной кислоты, едкого натра и карбоната натрия (соды), применяется в красильном деле, в мыловарении и во многих других производствах. Он служит также приправой к пище и применяется в качестве средства, предохраняющего пищевые продукты от порчи.

Хлорид калия KCl в больших количествах потребляется сельским хозяйством в качестве удобрения.

Хлорид кальция $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ употребляется для приготовления охлаждающих смесей. Безводный $CaCl_2$ широко применяют в лабораторной практике для осушения газов и обезвоживания жидких органических веществ.

Хлорид ртути(II) $HgCl_2$, или *сулема*, очень сильный яд. Разбавленные растворы сулемы (1 : 1000) используются в медицине как сильнодействующее дезинфицирующее средство (см. также стр. 607).

Хлорид серебра AgCl — наименее растворимая соль соляной кислоты. Образование осадка AgCl при взаимодействии ионов Cl^- с ионами Ag^+ служит характерной реакцией на хлорид-ионы. Хлорид серебра применяют в фотографической промышленности при изготовлении светочувствительных материалов.

Бромоводород и иодоводород очень похожи по своим свойствам на хлороводород, но отличаются более выраженными восстановительными свойствами. Молекулярный кислород постепенно окисляет иодоводород уже при комнатной температуре, причем под действием света реакция сильно ускоряется:

$$4HI + O_2 = 2I_2 + 2H_2O$$

Бромоводород взаимодействует с кислородом гораздо медленнее, в то время как при обычных условиях соляная кислота вовсе с ним не взаимодействует.

Восстановительные свойства бромоводорода и иодоводорода заметно проявляются и при взаимодействии с концентрированной серной кислотой. При этом HBr восстанавливает H_2SO_4 до SO_2:

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

а HI — до свободной серы или даже до H_2S:

$$6HI + H_2SO_4 = 3I_2 + S\downarrow + 4H_2O$$

или

$$8HI + H_2SO_4 = 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

Поэтому HBr трудно, а HI практически невозможно получить действием серной кислоты на бромиды или иодиды. Обычно эти галогеноводороды получают действием воды на соединения брома и иода с фосфором — PBr_3 и PI_3. Последние подвергаются при этом полному гидролизу, образуя фосфористую кислоту и соответствующий галогеноводород:

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr$$

$$PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI$$

Раствор иодоводорода (вплоть до 50 %-ной концентрации) можно получить, пропуская H_2S в водную суспензию иода. Реакция идет согласно схеме:

$$I_2 + H_2S = S\downarrow + 2HI$$

Соли бромоводорода и иодоводорода называются соответственно бромидами и иодидами. Растворимость бромидов и иодидов в большинстве случаев подобна растворимости соответствующих хлоридов.

Растворы бромидов натрия и калия под химически неправильным названием «бром» применяются в медицине как успокаивающее средство при расстройствах нервной системы. Бромид серебра в больших количествах идет на изготовление фотоматериалов. Иодид калия применяют в медицине — в частности, при заболеваниях эндокринной системы.

122. Кислородсодержащие соединения галогенов. Галогены образуют ряд соединений с кислородом. Однако все эти соединения неустойчивы, не получаются при непосредственном взаимодействии галогенов с кислородом и могут быть получены только косвенным путем. Такие особенности кислородных соединений галогенов согласуются с тем, что почти все они характеризуются положительными значениями стандартной энергии Гиббса образования (см., например, в табл. 7 на стр. 194 значения ΔG°_{298} для ClO_2, Cl_2O, Cl_2O_7 и OF_2).

Из кислородсодержащих соединений галогенов наиболее устойчивы соли кислородных кислот, наименее — оксиды и кислоты. Во всех кислородсодержащих соединениях галогены, кроме фтора, проявляют положительную степень окисленности, достигающую семи.

Фторид кислорода OF_2 можно получить пропусканием фтора в охлажденный 2 % раствор NaOH. Реакция идет согласно уравнению:

$$2F_2 + 2NaOH = 2NaF + H_2O + OF_2\uparrow$$

Помимо OF_2 при этом всегда образуются кислород, озон и пероксид водорода. При обычных условиях OF_2 — бесцветный газ с резким запахом озона. Фторид кислорода очень ядовит, проявляет сильные окислительные свойства и может служить одним из эффективных окислителей ракетных топлив.

Наиболее многочисленны и важны в практическом отношении кислородные соединения хлора, которые мы и рассмотрим несколько подробнее.

Как уже указывалось, кислородные соединения хлора могут быть получены только косвенными методами. Рассмотрение путей их образования начнем с процесса гидролиза хлора, т. е. с обратимой реакции между хлором и водой

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl \qquad -25\ кДж$$

в результате которой образуются соляная кислота и *хлорноватистая кислота* HOCl.

Гидролиз хлора является реакцией самоокисления-самовосстановления, при которой один из атомов хлора, присоединяя к себе

электрон от другого атома, восстанавливается, а другой атом хлора окисляется.

Получающиеся при гидролизе хлора HCl и HOCl могут взаимодействовать друг с другом, снова образуя хлор и воду, поэтому реакция не идет до конца; равновесие устанавливается, когда прореагирует приблизительно $^1/_3$ растворенного хлора. Таким образом, хлорная вода всегда содержит наряду с молекулами Cl_2 значительное количество соляной и хлорноватистой кислот.

Хлорноватистая кислота HOCl — очень слабая кислота ($K = 5 \cdot 10^{-8}$), более слабая, чем угольная; соли ее называются гипохлоритами. Будучи весьма нестойким соединением, хлорноватистая кислота даже в разбавленном растворе постепенно распадается (см. ниже).

Хлорноватистая кислота — очень сильный окислитель; ее образованием при взаимодействии хлора с водой объясняются белящие свойства хлора. Совершенно сухой хлор не белит, но в присутствии влаги происходит быстрое разрушение красящих веществ образующейся при гидролизе хлора хлорноватистой кислотой.

Если к хлорной воде прибавлять щелочь, то вследствие нейтрализации хлорноватистой и соляной кислот равновесие в системе

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$$

сдвигается вправо; реакция практически доходит до конца и получается раствор, содержащий соли хлорноватистой и соляной кислот:

$$HCl + HOCl + 2KOH = KCl + KOCl + 2H_2O$$

Тот же результат получится, если непосредственно пропускать хлор в холодный раствор щелочи

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KOCl + H_2O$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$2OH^- + Cl_2 = Cl^- + OCl^- + H_2O$$

Полученный таким путем раствор солей хлорноватистой и соляной кислот применяется для беления; его белящие свойства обусловливаются тем, что гипохлорит калия легко разлагается уже при действии диоксида углерода, находящегося в воздухе, причем образуется хлорноватистая кислота:

$$KOCl + CO_2 + H_2O = KHCO_3 + HOCl$$

Последняя и обесцвечивает красящие вещества, окисляя их.

Аналогичный раствор, содержащий гипохлорит натрия, получается при пропускании хлора в раствор гидроксида натрия. Оба раствора можно получить электролизом растворов хлоридов калия или натрия, если дать возможность выделяющемуся хлору реагировать с образующимися при электролизе щелочами (см. стр. 549).

При действии хлора на сухую гашеную известь получается так называемая *белильная, или хлорная, известь*. Главной ее составной частью является соль $CaOCl_2$, образующаяся согласно уравнению:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaOCl_2 + H_2O$$

Этой соли отвечает структурная формула  , согласно которой $CaOCl_2$ следует рассматривать как смешанную соль соляной и хлорноватистой кислот.

Хлорная известь представляет собой белый порошок с резким запахом и обладает сильными окислительными свойствами. Во влажном воздухе под действием диоксида углерода она постепенно разлагается, выделяя хлорноватистую кислоту:

$$2CaOCl_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + CaCl_2 + 2HOCl$$

При действии на хлорную известь соляной кислоты выделяется хлор:

$$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

Хлорная известь применяется для отбелки растительного волокна (тканей, бумаги) и для дезинфекции.

В растворе хлорноватистая кислота испытывает три различных типа превращений, которые протекают независимо друг от друга:

$$HOCl = HCl + O \quad (1)$$

$$2HOCl = H_2O + Cl_2O \quad (2)$$

$$3HOCl = 2HCl + HClO_3 \quad (3)$$

Изменяя условия, можно добиться того, что реакция пройдет практически нацело по какому-нибудь одному направлению.

Под действием прямого солнечного света и в присутствии некоторых катализаторов или восстановителей разложение хлорноватистой кислоты протекает согласно уравнению (1).

Реакция (2) идет в присутствии водоотнимающих средств, например $CaCl_2$. В результате реакции получается *оксид хлора* (I) (*хлорноватистый ангидрид*) Cl_2O, представляющий собой крайне неустойчивый желто-бурый газ с запахом, похожим на запах хлора.

Распад HOCl согласно реакции (3) особенно легко идет при нагревании. Поэтому, если пропускать хлор в *горячий* раствор гидроксида калия, то вместо KClO сразу получается $KClO_3$:

$$3Cl_2 + 6KOH = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

Продуктами реакции являются хлорид калия и *хлорит калия* $KClO_3$ — соль *хлорноватой кислоты* $HClO_3$. Поскольку хлорат калия (или *бертолетова соль*) мало растворим в холодной воде, то при охлаждении раствора он выпадает в осадок.

Соответствующая хлоратам хлорноватая кислота известна только в виде водного раствора с концентрацией не выше 50 %. Она проявляет свойства сильной кислоты (приблизительно равной по силе HCl и HNO_3) и сильного окислителя. Так, концентрированные ее растворы воспламеняют дерево.

В противоположность свободной $HClO_3$, у хлоратов окислительные свойства в растворе выражены слабо. Большинство из них хорошо растворимы в воде; все они ядовиты. Наибольшее применение из хлоратов находит $KClO_3$, который при нагревании легко разлагается. В присутствии MnO_2 (в качестве катализатора) разложение в основном протекает согласно уравнению:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2\uparrow$$

С различными горючими веществами (серой, углем, фосфором) $KClO_3$ образует смеси, взрывающиеся при ударе. На этом основано его применение в артиллерийском деле для устройства запалов. Хлорат калия употребляется в пиротехнике для приготовления бенгальских огней и других легко воспламеняющихся смесей. Главный же потребитель хлората калия — спичечная промышленность. В головке обычной спички содержится около 50 % $KClO_3$.

Ангидрид хлорноватой кислоты неизвестен. При действии концентрированной серной кислоты на $KClO_3$ вместо него выделяется желто-бурый газ с характерным запахом — *диоксид* (или *двуокись*) хлора ClO_2. Это очень неустойчивое соединение, которое при нагревании, ударе или соприкосновении с горючими веществами легко разлагается со взрывом на хлор и кислород.

Диоксид хлора применяют для отбелки или стерилизации различных материалов (бумажной массы, муки и др.).

При взаимодействии ClO_2 с раствором щелочи медленно протекает реакция

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O$$

с образованием солей двух кислот — хлорноватой $HClO_3$ и *хлористой* $HClO_2$.

Хлористая кислота мало устойчива. По силе и окислительной активности она занимает промежуточное положение между HOCl и $HClO_3$. Соли ее — хлориты используются при отбелке тканей.

При осторожном нагревании хлората калия без катализатора его разложение протекает в основном согласно схеме:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

Образующийся *перхлорат калия* $KClO_4$ очень мало растворим в воде и поэтому может быть легко выделен.

Действием концентрированной серной кислоты на $KClO_4$ может быть получена свободная *хлорная кислота* $HClO_4$, представляющая собой бесцветную, дымящую на воздухе жидкость.

Безводная $HClO_4$ малоустойчива и иногда взрывается при хранении, но ее водные растворы вполне устойчивы. Окислительные свойства $HClO_4$ выражены слабее, чем у $HClO_3$, а кислотные свойства — сильнее. Хлорная кислота — самая сильная из всех известных кислот.

Соли $HClO_4$, за немногими исключениями, к которым относится и $KClO_4$, хорошо растворимы и в растворе окислительных свойств не проявляют.

Если нагревать хлорную кислоту с P_2O_5, отнимающим от нее воду, то образуется *оксид хлора*(VII), или *хлорный ангидрид*, Cl_2O_7

$$2HClO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + Cl_2O_7$$

Оксид хлора(VII) — маслянистая жидкость, кипящая с разложением при 80 °С. При ударе или при сильном нагревании Cl_2O_7 взрывается.

Изменение свойств в ряду кислородных кислот хлора можно выразить следующей схемой:

Усиление кислотных свойств, повышение устойчивости

$$HOCl,\ HClO_2,\ HClO_3,\ HClO_4$$

Усиление окислительной способности

С увеличением степени окисленности хлора устойчивость его кислородных кислот растет, а их окислительная способность уменьшается. Наиболее сильный окислитель — хлорноватистая кислота, наименее сильный — хлорная кислота.

Напротив, сила кислородных кислот хлора возрастает с увеличением его степени окисленности. Из всех гидроксидов хлора самая слабая кислота — хлорноватистая, самая сильная — хлорная. Такая закономерность — усиление кислотных свойств гидроксида (и, соответственно, ослабление его основных свойств) с ростом степени окисленности элемента характерна не только для хлора, но и для других элементов. В первом приближении эту закономерность можно объяснить, рассматривая все химические связи в молекулах гидроксидов как чисто ионные.

На рис. 108 схематически изображена часть молекулы гидроксида $Э(OH)_n$, составленная из n-зарядного иона $Э^{n+}$, иона кислорода O^{2-} и иона водорода (протона) H^+. Диссоциация этой части молекулы на ионы может происходить либо с разрывом связи Э—О (в результате чего отщепляется ион OH^-), либо с разрывом связи О—Н (что приводит к отщеплению иона H^+); в первом случае гидроксид будет проявлять свойства основания, во втором — свойства кислоты.

Каждый из возможных путей диссоциации гидроксида будет осуществляться тем легче, чем слабее связь между соответствующими ионами. При возрастании степени окисленности элемента Э увеличится заряд иона $Э^{n+}$, что усилит его притяжение к иону O^{2-} и тем самым затруднит диссоциацию гидроксида по типу основания. Вместе с тем усилится взаимное от-

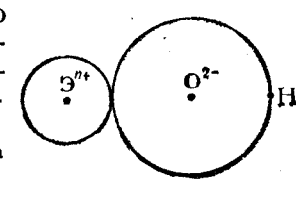


Рис. 108. Ионная схема фрагмента молекулы гидроксида $Э(OH)_n$.

талкивание одноименно заряженных ионов $Э^{n+}$ и H^+, что облегчит диссоциацию по кислотному типу. Таким образом, *с увеличением степени окисленности элемента усиливаются кислотные свойства и ослабевают основные свойства образуемого этим элементом гидроксида.*

Увеличение радиуса иона $Э^{n+}$ при неизменном его заряде приведет к возрастанию расстояний между центром этого иона и центрами ионов O^{2-} и H^+. В результате взаимное электростатическое притяжение ионов $Э^{n+}$ и O^{2-} станет более слабым, что облегчит диссоциацию по основному типу; одновременно уменьшится взаимное отталкивание ионов $Э^{n+}$ и H^+, так что диссоциация по кислотному типу затруднится. Следовательно, с *возрастанием радиуса иона элемента (при неизменном его заряде) усиливаются основные свойства и ослабляются кислотные свойства образуемого этим элементом гидроксида.* Примером проявления этой закономерности может служить изменение констант кислотной диссоциации в ряду HOCl ($K = 5 \cdot 10^{-8}$) — HOBr ($K = 2 \cdot 10^{-9}$) — HOI ($K = 2 \cdot 10^{-10}$).

Разумеется, предположение о чисто ионной природе химических связей в молекулах гидроксидов является весьма грубым. В действительности связь O—H имеет преимущественно ковалентный характер, а связь Э—O можно считать близкой к ионной только для щелочных металлов. Кроме того, изложенная трактовка кислотно-основных свойств гидроксидов не учитывает особенностей взаимодействия ионов $ЭO^-$, H^+, $Э^{n+}$ и OH^- с молекулами растворителя (воды). Поэтому рассмотренная схема влияния заряда и размеров иона $Э^{n+}$ на характер диссоциации молекулы $Э(OH)_n$ не может служить основой для количественной оценки кислотно-основных свойств гидроксидов. Однако при сопоставлении кислотно-основных свойств различных гидроксидов, образуемых данным элементом в разных состояниях его окисленности, или при сопоставлении свойств аналогичных гидроксидов, образуемых элементами одной и той же подгруппы периодической системы, эта схема в большинстве случаев приводит к правильным качественным выводам.

Кислородные соединения брома и иода. Растворы *бромноватистой* (HOBr) и *иодноватистой* (HOI) кислот могут быть получены, подобно хлорноватистой кислоте, взаимодействием соответствующих галогенов с водой

$$Э_2 + H_2O \rightleftarrows HЭ + HOЭ$$

причем в ряду $Cl_2 — Br_2 — I_2$ равновесие все в большей степени смещается влево.

При переходе от HOCl к HOBr и HOI устойчивость и окислительная активность кислот уменьшаются. По этому же ряду ослабляются и кислотные свойства (см. выше). Иодноватистая кислота HOI является уже амфотерным соединением, у которого основные свойства несколько преобладают над кислотными.

Бромноватую ($HBrO_3$) и *иодноватую* (HIO_3) кислоты можно получить путем окисления бромной или иодной воды хлором:

$$Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HBrO_3 + 10HCl$$

Бромноватая кислота очень похожа по свойствам на $HClO_3$, а окислительные и кислотные свойства HIO_3 выражены значительно слабее.

Иодноватая кислота представляет собой бесцветные кристаллы, вполне устойчивые при комнатной температуре. При осторожном нагревании ее до 200 °С можно получить порошок *оксида иода*(V), или *иодноватого ангидрида* — I_2O_5:

$$2HIO_3 = I_2O_5 + H_2O$$

Иодноватый ангидрид проявляет окислительные свойства, а при нагревании выше 300 °С распадается на иод и кислород.

До недавнего времени считали, что бром не образует соединений, в которых его степень окисленности равна семи. Однако в 1968 г. путем окисления $KBrO_3$ были получены перброматы и соответствующая им *бромная кислота* $HBrO_4$. Наилучшим окислителем оказался XeF_2:

$$KBrO_3 + XeF_2 + H_2O = KBrO_4 + Xe + 2HF$$

О свойствах бромной кислоты и ее солей пока известно мало. Напротив, *иодная кислота* (HIO_4) и ее соли (периодаты) хорошо изучены.

Сама кислота может быть получена действием иода на $HClO_4$

$$2HClO_4 + I_2 = 2HIO_4 + Cl_2$$

или электролизом раствора HIO_3:

$$H_2O + HIO_3 = H_2\,(\text{катод}) + HIO_4\,(\text{анод})$$

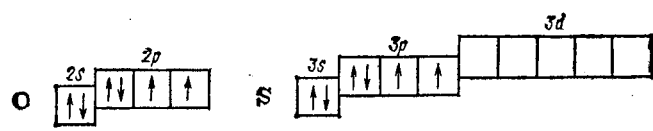
Из раствора иодная кислота выделяется в виде бесцветных кристаллов, имеющих состав $HIO_4 \cdot 2H_2O$. Этот гидрат следует рассматривать как пятиосновную кислоту H_5IO_6 (*ортоиодную*), так как в нем все пять атомов водорода могут замещаться металлами с образованием солей (например, Ag_5IO_6). Иодная кислота — слабая, но более сильный окислитель, чем $HClO_4$.

Оксид иода(VII) I_2O_7 не получен.

Глава XIII ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ШЕСТОЙ ГРУППЫ

Элементы главной подгруппы шестой группы периодической системы это *кислород*, *сера*, *селен*, *теллур* и *полоний*. Последний из них — радиоактивный металл; известны как природные, так и искусственно полученные его изотопы.

Во внешней электронной оболочке атомы рассматриваемых элементов содержат шесть электронов — два на *s*-орбитали и четыре на *p*-орбитали. Атом кислорода отличается от атомов других элементов подгруппы отсутствием *d*-подуровня во внешнем электронном слое:



Как указывалось в § 41, такая электронная структура атома кислорода обусловливает большие энергетические затраты на

«распаривание» его электронов, не компенсируемые энергией образования новых ковалентных связей. Поэтому ковалентность кислорода, как правило, равна двум. Однако в некоторых случаях атом кислорода, обладающий неподеленными электронными парами, может выступать в качестве донора электронов и образовывать дополнительные ковалентные связи по донорно-акцепторному способу.

У серы и у остальных элементов подгруппы число неспаренных электронов в атоме может быть увеличено путем перевода *s*- и *p*-электронов на *d*-подуровень внешнего слоя. В связи с этим указанные элементы проявляют ковалентность, равную не только 2, но также 4 и 6.

Все элементы данной подгруппы, кроме полония, неметаллы, хотя и менее активные, чем галогены. В своих соединениях они проявляют как отрицательную, так и положительную окисленность. В соединениях с металлами и с водородом их степень окисленности, как правило, равна —2. В соединениях с неметаллами, например с кислородом, она может иметь значение +4 или +6. Исключение при этом составляет сам кислород. По величине электроотрицательности он уступает только фтору (см. табл. 6 на стр. 118); поэтому только в соединении с этим элементом (OF_2) его окисленность положительна (+2). В соединениях со всеми другими элементами окисленность кислорода отрицательна и обычно равна —2. В пероксиде водорода и его производных (см. § 117) она равна —1.

Как и в группе галогенов, физические и химические свойства рассматриваемых элементов закономерно изменяются с увеличением порядкового номера. Появление новых электронных слоев влечет за собой увеличение радиусов атомов, уменьшение электро-

Таблица 25. **Некоторые свойства кислорода и его аналогов**

	Кислород	Сера	Селен	Теллур
Строение внешнего электронного слоя атома	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$
Энергия ионизации атома, эВ	13,62	10,36	9,75	9,01
Относительная электроотрицательность	3,50	2,6	2,5	2,1
Радиус атома, нм	0,066	0,104	0,117	0,137
Радиус иона $Э^{2-}$, нм	0,136	0,182	0,193	0,211
Температура плавления, °С	—218,8	119,3 *	217 **	449,8 **
Температура кипения, °С	—183,0	444,6	685	990

* Моноклинная модификация; температура плавления ромбической модификации равна 112,8 °С.

** Тригональная модификация.

отрицательности, понижение окислительной активности незаряженных атомов и усиление восстановительных свойств атомов со степенью окисленности —2. Поэтому неметаллические свойства, ярко выраженные у кислорода, оказываются очень ослабленными у теллура.

Некоторые свойства элементов главной подгруппы шестой группы приведены в табл. 25.

КИСЛОРОД (OXYGENIUM)

123. Кислород в природе. Воздух. Кислород — самый распространенный элемент земной коры. В свободном состоянии он находится в атмосферном воздухе, в связанном виде входит в состав воды, минералов, горных пород и всех веществ, из которых построены организмы растений и животных. Массовая доля кислорода в земной коре составляет около 47 %.

Природный кислород состоит из трех стабильных изотопов: ^{16}O (99,76 %), ^{17}O (0,04 %) и ^{18}O (0,2 %).

Атмосферный воздух представляет собой смесь многих газов. Кроме кислорода и азота, образующих основную массу воздуха, в состав его входят в небольшом количестве благородные газы, диоксид углерода и водяные пары. Помимо перечисленных газов, в воздухе содержится еще большее или меньшее количество пыли и некоторые случайные примеси. Кислород, азот и благородные газы считаются постоянными составными частями воздуха, так как их содержание в воздухе практически повсюду одинаково. Содержание же диоксида углерода, водяных паров и пыли может изменяться в зависимости от условий.

Диоксид углерода образуется в природе при горении дерева и угля, дыхании животных, гниении. Особенно много CO_2 как продукта сжигания огромных количеств топлива поступает в атмосферу в больших промышленных центрах.

В некоторых местах земного шара CO_2 выделяется в воздух вследствие вулканической деятельности, а также из подземных источников. Несмотря на непрерывное поступление диоксида углерода в атмосферу, содержание его в воздухе довольно постоянно и составляет в среднем около 0,03 % (об.). Это объясняется поглощением диоксида углерода растениями, а также его растворением в воде.

Водяные пары могут находиться в воздухе в различных количествах. Содержание их колеблется от долей процента до нескольких процентов и зависит от местных условий и от температуры.

Пыль, находящаяся в воздухе, состоит главным образом из мельчайших частиц минеральных веществ, образующих земную кору, частичек угля, пыльцы растений, а также различных бактерий. Количество пыли в воздухе очень изменчиво: зимой ее меньше,

летом больше. После дождя воздух становится чище, так как капли дождя увлекают с собой пыль.

Наконец, к случайным примесям воздуха относятся такие вещества, как сероводород и аммиак, выделяющиеся при гниении органических остатков; диоксид серы SO_2, получающийся при обжиге сернистых руд или при горении угля, содержащего серу; оксиды азота, образующиеся при электрических разрядах в атмосфере, и т. п. Эти примеси обычно встречаются в ничтожных количествах и постоянно удаляются из воздуха, растворяясь в дождевой воде.

Если учитывать только постоянные составные части воздуха, то его состав можно выразить данными, приведенными в табл. 26.

Таблица 26. **Состав воздуха**

Составная часть воздуха	Содержание, %	
	по объему	по массе
Азот	78,2	75,5
Кислород	20,9	23,2
Благородные газы	0,9	1,3

Масса 1 л воздуха при 20 °С и нормальном атмосферном давлении равна 1,293 г. При температуре —140°С и давлении около 4 МПа воздух конденсируется в бесцветную прозрачную жидкость.

Несмотря на низкую при обычном давлении температуру кипения (около —190°С), жидкий воздух можно довольно долго сохранять в сосудах Дьюара — стеклянных сосудах с двойными стенками, из пространства между которыми воздух откачан (рис. 109).

В жидком воздухе легко переходят в твердое состояние этиловый спирт, диэтиловый эфир и многие газы. Если, например, пропускать через жидкий воздух диоксид углерода, то он превращается в белые хлопья, похожие по внешнему виду на снег. Ртуть, погруженная в жидкий воздух, становится твердой и ковкой.

Многие вещества, охлажденные жидким воздухом, резко изменяют свои свойства. Так, цинк и олово становятся настолько хрупкими, что легко превращаются в порошок, свинцовый колокольчик издает чистый звенящий звук, а замороженный резиновый мячик разбивается вдребезги, если уронить его на пол.

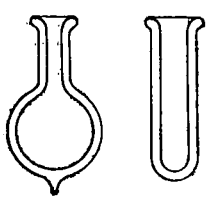


Рис. 109. Сосуды Дьюара (в разрезе).

Поскольку температура кипения кислорода (—183 °С) лежит выше, чем температура кипения азота (—195,8 °С), то кислород легче превращается в жидкость, чем азот. Поэтому жид-

кий воздух богаче кислородом, чем атмосферный. При хранении жидкий воздух еще больше обогащается кислородом вследствие преимущественного испарения азота.

Жидкий воздух производят в больших количествах. Он используется главным образом для получения из него кислорода, азота и благородных газов; разделение производят путем ректификации — дробной перегонки.

124. Получение и свойства кислорода. Кислород был впервые получен в чистом виде К. В. Шееле в 1772 г., а затем в 1774 г. Д. Пристли (Англия), который выделил его из оксида ртути(II). Однако Пристли не знал, что полученный им газ входит в состав воздуха. Только спустя несколько лет Лавуазье, подробно изучивший свойства этого газа, установил, что он является составной частью воздуха.

В настоящее время в промышленности кислород получают из воздуха (см. § 123). В лабораториях пользуются кислородом промышленного производства, поставляемым в стальных баллонах под давлением около 15 МПа. Важнейшим лабораторным способом его получения служит электролиз водных растворов щелочей. Небольшие количества кислорода можно также получать взаимодействием раствора перманганата калия с подкисленным раствором пероксида водорода (см. стр. 337) или термическим разложением некоторых кислородсодержащих веществ, например перманганата калия:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

Кислород — бесцветный газ, не имеющий запаха. Он немного тяжелее воздуха: масса 1 л кислорода при нормальных условиях равна 1,43 г, а 1 л воздуха 1,293 г. Кислород растворяется в воде, хотя и в небольших количествах: 100 объемов воды при 0 °С растворяют 4,9, а при 20 °С — 3,1 объема кислорода.

Кислород образует двухатомные молекулы, характеризующиеся высокой прочностью: стандартная энтальпия атомизации кислорода равна 498 кДж/моль. При комнатной температуре его диссоциация на атомы ничтожна; лишь при 1500 °С она становится заметной.

Как уже упоминалось (см. стр. 136), магнитные свойства кислорода указывают на наличие в молекуле O_2 двух неспаренных электронов. Эти электроны размещаются на разрыхляющих молекулярных π-орбиталях (рис. 52 на стр. 142). Парамагнитность кислорода проявляется, в частности, в том, что жидкий кислород притягивается магнитом.

Кислород образует соединения со всеми химическими элементами, кроме гелия, неона и аргона. С большинством элементов он взаимодействует непосредственно (кроме галогенов, золота и платины). Скорость взаимодействия кислорода как с простыми, так и со сложными веществами зависит от природы вещества и от

температуры. Некоторые вещества, например оксид азота(II), гемоглобин крови, уже при комнатной температуре соединяются с кислородом воздуха со значительной скоростью. Многие реакции окисления ускоряются катализаторами. Например, в присутствии дисперсной платины смесь водорода с кислородом воспламеняется при комнатной температуре. Характерной особенностью многих реакций соединения с кислородом является выделение теплоты и света. Такой процесс называется г о р е н и е м.

Горение в чистом кислороде происходит гораздо энергичнее, чем в воздухе. Хотя при этом выделяется такое же количество теплоты, как и при горении в воздухе, но процесс протекает быстрее и выделяющаяся теплота не тратится на нагревание азота воздуха; поэтому температура горения в кислороде значительно выше, чем в воздухе.

Кислород играет исключительно важную роль в природе. При участии кислорода совершается один из важнейших жизненных процессов — дыхание. Важное значение имеет и другой процесс, в котором участвует кислород, — тление и гниение погибших животных и растений; при этом сложные органические вещества превращаются в более простые (в конечном результате в CO_2, воду и азот), а последние вновь вступают в общий круговорот веществ в природе.

Применение кислорода весьма многообразно. Его применяют для интенсификации химических процессов во многих производствах (например, в производстве серной и азотной кислот, в доменном процессе). Кислородом пользуются для получения высоких температур, для чего различные горючие газы (водород, ацетилен) сжигают в специальных горелках. Кислород используют в медицине при затрудненном дыхании.

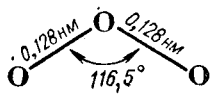
Смеси жидкого кислорода с угольным порошком, древесной мукой или другими горючими веществами называются оксиликвитами. Они обладают очень сильными взрывчатыми свойствами и применяются при подрывных работах.

125. Озон. При пропускании электрических искр через кислород или воздух появляется характерный запах, причиной которого является образование нового вещества — *озона*. Озон можно получить из совершенно чистого сухого кислорода; отсюда следует, что он состоит только из кислорода и представляет собой его аллотропическое видоизменение.

Молекулярная масса озона равна 48. Атомная же масса кислорода равна 16*; следовательно, молекула озона состоит из трех атомов кислорода.

Для получения озона пользуются действием тихих электрических разрядов на кислород. Приборы, служащие для этой цели, называются о з о н а т о р а м и.

* Точнее, соответственно 47,9982 и 15,9994.



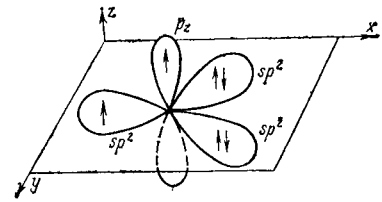


Рис. 110. Схема строения молекулы озона.

Рис. 111. Схема орбиталей центрального атома кислорода в молекуле озона.

При обычных условиях озон — газ. От кислорода его можно отделить сильным охлаждением; озон конденсируется в синюю жидкость, кипящую при —111,9 °С.

Растворимость озона в воде значительно больше, чем кислорода: 100 объемов воды при 0 °С растворяют 49 объемов озона.

Образование озона из кислорода можно выразить уравнением

$$3O_2 = 2O_3 \qquad -285 \text{ кДж}$$

из которого следует, что стандартная энтальпия образования озона положительна и равна 142,5 кДж/моль. Кроме того, как показывают коэффициенты уравнения, в ходе этой реакции из трех молекул газа получаются две молекулы, т. е. энтропия системы уменьшается. В итоге, стандартное изменение энергии Гиббса в рассматриваемой реакции также положительно (163 кДж/моль). Таким образом, реакция превращения кислорода в озон самопроизвольно протекать не может: для ее осуществления необходима затрата энергии. Обратная же реакция — распад озона — протекает самопроизвольно, так как в ходе этого процесса энергия Гиббса системы уменьшается. Иначе говоря, озон — неустойчивое вещество.

Молекула озона построена в форме равнобедренного треугольника. Ее структура схематически изображена на рис. 110. Близость угла при вершине треугольника к 120° указывает на то, что центральный атом кислорода находится здесь в состоянии sp^2-гибридизации. В соответствии с этим, с позиций метода ВС образование молекулы O_3 можно описать следующим образом.

Гибридная sp^2-орбиталь центрального атома, содержащая один электрон (рис. 111, слева), перекрывается с p_x-орбиталью одного из крайних атомов кислорода, в результате чего образуется σ-связь. Не участвующая в гибридизации p_z-орбиталь центрального атома, ориентированная перпендикулярно к плоскости молекулы и также содержащая неспаренный электрон, перекрывается с аналогично расположенной p_z-орбиталью того же крайнего атома кислорода, что приводит к образованию π-связи. Наконец, выступая в качестве донора электронной пары, занимающей одну из гибридных sp^2-орбиталей (рис. 111, справа), центральный атом кислорода образует по донорно-акцепторному способу σ-связь с другим крайним

атомом кислорода. Образовавшейся структуре соответствует валентная схема *А*, на которой точками обозначены неподеленные пары электронов, а σ- и π-связи помечены буквами.



А *Б*

Согласно схеме *А*, связи центрального атома кислорода с двумя крайними атомами неравноценны — одна из них двойная, а другая простая. Однако одинаковая длина этих связей (рис. 110) указывает на их равноценность. Поэтому, наряду со схемой *А*, строение молекулы озона с равным основанием можно описать схемой *Б*. С позиций метода наложения валентных схем (см. § 44) это означает, что в действительности структура молекулы озона является промежуточной между схемами *А* и *Б* и ее можно представить в форме:



Здесь пунктирные линии указывают на делокализацию π-электронной пары, т. е. на принадлежность ее всем трем атомам кислорода. Следовательно, π-связь в молекуле озона — трехцентровая.

Рассмотрение строения молекулы озона с позиций метода МО также приводит к выводу об образовании здесь трехцентровой связывающей молекулярной π-орбитали.

Озон — один из сильнейших окислителей. Он окисляет все металлы, кроме золота и платиновых металлов, а также большинство неметаллов. Он переводит низшие оксиды в высшие, а сульфиды металлов — в их сульфаты. В ходе большинства этих реакций молекула озона теряет один атом кислорода, переходя в молекулу O_2.

Из раствора иодида калия озон выделяет иод:

$$2KI + H_2O + O_3 = I_2 + 2KOH + O_2$$

Если поместить в воздух, содержащий озон, бумажку, смоченную растворами KI и крахмала, то она тотчас же синеет. Этой реакцией пользуются для открытия озона.

Как сильный окислитель озон убивает бактерии и потому применяется для обеззараживания воды и для дезинфекции воздуха.

Озон ядовит. Предельно допустимым является его содержание в воздухе, равное 10^{-5} %. При этой концентрации хорошо ощущается его запах. В приземном слое атмосферы содержание озона обычно лежит в пределах 10^{-7}—10^{-6} %; он образуется в атмосфере при электрических разрядах.

СЕРА, СЕЛЕН, ТЕЛЛУР

126. Сера в природе. Получение серы. Сера (Sulfur) встречается в природе как в свободном состоянии (самородная сера), так и в различных соединениях. В Советском Союзе залежи самородной серы находятся в Туркмении в пустыне Кара-Кум, в Узбекской ССР, по берегам Волги. За рубежом наиболее крупные месторождения серы находятся в США, Италии и Японии.

Очень распространены соединения серы с различными металлами. Многие из них являются ценными рудами (например, свинцовый блеск PbS, цинковая обманка ZnS, медный блеск Cu_2S) и служат источником получения цветных металлов.

Из соединений серы в природе распространены также сульфаты, главным образом, кальция и магния. Наконец, соединения серы содержатся в организмах растений и животных.

Общее содержание серы в земной коре составляет приблизительно 0,1 %.

Самородная сера содержит посторонние вещества, для отделения которых пользуются способностью серы легко плавиться. Однако сера, полученная выплавкой из руды (комовая сера), обычно содержит еще много примесей. Дальнейшую ее очистку производят перегонкой в рафинировочных печах, где сера нагревается до кипения. Пары серы поступают в выложенную кирпичом камеру. Вначале, пока камера холодная, сера прямо переходит в твердое состояние и осаждается на стенках в виде светло-желтого порошка (*серный цвет*). Когда камера нагреется выше 120 °С, пары конденсируются в жидкость, которую выпускают из камеры в формы, где она и застывает в виде палочек. Полученная таким образом сера называется *черенковой*.

Важным источником получения серы служит *железный колчедан* FeS_2, называемый также *пиритом*, и полиметаллические руды, содержащие сернистые соединения меди, цинка и других цветных металлов. Некоторое количество серы (газовая сера) получают из газов, образующихся при коксовании и газификации угля.

127. Свойства и применение серы. При обычных давлениях сера образует хрупкие кристаллы желтого цвета, плавящиеся при 112,8 °С; плотность ее 2,07 г/см^3. Она нерастворима в воде, но довольно хорошо растворяется в сероуглероде, бензоле и некоторых других жидкостях. При испарении этих жидкостей сера выделяется из раствора в виде прозрачных желтых кристаллов ромбической системы, имеющих форму октаэдров, у которых обычно часть углов или ребер как бы срезана (рис. 112). Эта модификация серы называется *ромбической*.

Иной формы кристаллы получаются, если медленно охлаждать расплавленную серу и, когда она частично затвердевает, слить еще не успевшую застыть жидкость. При этих условиях стенки сосуда оказываются покрытыми изнутри длинными темно-желтыми игольчатыми кристаллами моноклинной системы (рис. 113). Эта модификация серы называется *моноклинной*. Она имеет плотность 1,96 г/см^3, плавится при 119,3 °С и устойчива только при температуре выше 96 °С. При более низкой температуре кристал-

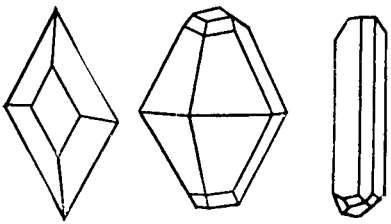


Рис. 112. Кристаллы ромбической серы (I и II).
Рис. 113. Кристалл моноклинной серы (III).

лы моноклинной серы светлеют, превращаясь в октаэдры ромбической серы.

Определение молекулярной массы серы по понижению температуры замерзания ее растворов в бензоле приводит к заключению, что молекулы серы состоят из восьми атомов (S_8). Из таких же молекул S_8, имеющих кольцевое строение, построены кристаллы ромбической и моноклинной серы. Таким образом, различие в свойствах кристаллических модификаций серы обусловлено не различным числом атомов в молекулах (как, например, в молекулах кислорода и озона), а неодинаковой структурой кристаллов.

Интересны изменения, которые претерпевает сера, если медленно нагревать ее до кипения. При 112,8 °С она плавится, превращаясь в желтую легкоподвижную жидкость. При дальнейшем нагревании жидкость темнеет, приобретая красновато-бурый цвет, и при температуре около 250 °С становится настолько вязкой, что не выливается из опрокинутого сосуда. Выше 300 °С жидкая сера снова становится подвижной, но цвет ее остается таким же темным. Наконец, при 444,6 °С сера закипает, образуя оранжево-желтые пары. При охлаждении те же явления повторяются в обратном порядке.

Описанные изменения имеют следующее объяснение. При температурах, превышающих 150—160 °С, кольцевые молекулы серы S_8 начинают разрываться. Образующиеся цепочки атомов соединяются друг с другом — получаются длинные цепи, вследствие чего вязкость расплава сильно увеличивается. Дальнейшее нагревание приводит к разрыву этих цепей, и вязкость серы вновь снижается.

Если расплавленную серу, нагретую до кипения, вылить тонкой струей в холодную воду, то она превращается в мягкую резиноподобную коричневую массу, растягивающуюся в нити. Эта модификация серы называется пластической серой. Пластическая сера уже через несколько часов становится хрупкой, приобретает желтый цвет и постепенно превращается в ромбическую.

В парах серы с увеличением температуры число атомов в молекуле постепенно уменьшается: $S_8 \rightarrow S_6 \rightarrow S_4 \rightarrow S_2 \rightarrow S$. При 800—1400 °С пары серы состоят главным образом из молекул S_2, при 1700 °С — из атомов.

Сера — типичный неметалл. Со многими металлами, например с медью, железом, цинком, сера соединяется непосредственно с выделением большого количества теплоты. Она соединяется также почти со всеми неметаллами, но далеко не так легко и энергично, как с металлами.

Сера широко используется в народном хозяйстве. В резиновой промышленности ее применяют для превращения каучука в резину; свои ценные свойства каучук приобретает только после смешивания с серой и нагревания до определенной температуры. Такой процесс называется вулканизацией каучука (стр. 488). Каучук с очень большим содержанием серы называют *эбонитом*; это хороший электрический изолятор.

В виде серного цвета серу используют для уничтожения некоторых вредителей растений. Она применяется также для приготовления спичек, ультрамарина (синяя краска), сероуглерода и ряда других веществ. В странах, богатых серой, она служит сырьем для получения серной кислоты.

128. Сероводород. Сульфиды. При высокой температуре сера взаимодействует с водородом, образуя газ сероводород.

Практически сероводород обычно получают действием разбавленных кислот на сернистые металлы, например на сульфид железа:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

Сероводород — бесцветный газ с характерным запахом гниющего белка. Он немного тяжелее воздуха, сжижается при —60,3 °С и затвердевает при —85,6 °С. На воздухе сероводород горит голубоватым пламенем, образуя диоксид серы и воду:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

Если внести в пламя сероводорода какой-нибудь холодный предмет, например фарфоровую чашку, то температура пламени значительно понижается и сероводород окисляется только до свободной серы, оседающей на чашке в виде желтого налета:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

Сероводород легко воспламеняется; смесь его с воздухом взрывает. *Сероводород очень ядовит.* Длительное вдыхание воздуха, содержащего этот газ даже в небольших количествах, вызывает тяжелые отравления.

При 20 °С один объем воды растворяет 2,5 объема сероводорода. Раствор сероводорода в воде называется *сероводородной водой.* При стоянии на воздухе, особенно на свету, сероводородная вода скоро становится мутной от выделяющейся серы. Это происходит в результате окисления сероводорода кислородом воздуха (см. предыдущую реакцию). Раствор сероводорода в воде обладает свойствами кислоты.

Сероводород — слабая двухосновная кислота. Она диссоциирует ступенчато и в основном по первой ступени:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \qquad (K_1 = 6 \cdot 10^{-8})$$

Диссоциация по второй ступени

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \qquad (K_2 = 10^{-14})$$

протекает в ничтожно малой степени.

Сероводород — сильный восстановитель. При действии сильных окислителей он окисляется до диоксида серы или до серной кислоты; глубина окисления зависит от условий: температуры, pH раствора, концентрации окислителя. Например, реакция с хлором обычно протекает до образования серной кислоты:

$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$$

Сероводород встречается в природе в вулканических газах и в водах минеральных источников. Кроме того, он образуется при разложении белков погибших животных и растений, а также при гниении пищевых отбросов.

Средние соли сероводорода называются сульфидами. Их можно получать различными способами, в том числе непосредственным соединением металлов с серой. Смешав, например, железные опилки с порошком серы и нагрев смесь в одном месте, можно легко вызвать реакцию железа с серой, которая дальше идет сама и сопровождается выделением большого количества теплоты:

$$Fe + S = FeS \qquad +100{,}4 \text{ кДж}$$

Многие сульфиды можно получить, действуя сероводородом на растворимые в воде соли соответствующих металлов. Например, при пропускании сероводорода через раствор какой-нибудь соли меди(II) появляется черный осадок сульфида меди(II)

$$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$Cu^{2+} + H_2S = CuS\downarrow + 2H^+$$

Несмотря на то, что в ходе реакции получается кислота, CuS выпадает в осадок: сульфид меди не растворяется ни в воде, ни в разбавленных кислотах. Но при действии сероводорода на раствор какой-либо соли железа(II) осадка не получается — сульфид железа(II) FeS нерастворим в воде, но растворяется в кислотах. Это различие обусловлено тем, что произведение растворимости CuS много меньше произведения растворимости FeS (см. табл. 16 на стр. 242). О взаимодействии сульфидов металлов с кислотами более подробно говорится в § 91.

Некоторые сульфиды растворимы в воде, например, Na_2S и K_2S. Понятно, что они не могут быть получены из солей соответствующих металлов действием сероводорода или других сульфидов.

Различиями в растворимости сульфидов пользуются в аналитической химии для последовательного осаждения металлов из растворов их солей.

Сульфиды, как соли очень слабой кислоты, подвергаются гидролизу. Например, Na_2S при растворении в воде почти целиком гидролизуется с образованием кислой соли — гидросульфида натрия:

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH$$

или

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$$

Серебряные и медные предметы чернеют в воздухе и в воде, содержащих сероводород. Это происходит оттого, что они покрываются налетом соответствующего сульфида. При этом окислителем служит кислород, находящийся в воздухе или растворенный в воде:

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$$

При взбалтывании раствора какого-нибудь сульфида, например сульфида натрия, с серой последняя растворяется в нем, и после выпаривания получается остаток, содержащий, кроме сульфида натрия, также соединения с бо́льшим содержанием серы — от Na_2S_2 до Na_2S_5. Такие соединения называются полисульфидами или многосернистыми металлами.

Среди сульфидов имеется много соединений переменного состава. Например, сульфид железа(II) может иметь состав от $FeS_{1,01}$ до $FeS_{1,14}$.

Природные сульфиды составляют основу руд цветных и редких металлов и широко используются в металлургии. Некоторые из них служат также сырьем для получения серной кислоты. В этих же целях используется и природный полисульфид — железный колчедан (пирит) FeS_2 (см. §§ 126 и 129). Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов находят применение в химической и в легкой промышленности. Так, Na_2S, CaS и BaS применяются в кожевенном производстве для удаления волосяного покрова с кож. Сульфиды щелочноземельных металлов, цинка и кадмия служат основой люминофоров (см. стр. 604). Некоторые сульфиды обладают полупроводниковыми свойствами и применяются в электронной технике.

129. Диоксид серы. Сернистая кислота. Диоксид (двуокись) серы SO_2 образуется при сжигании серы в воздухе или кислороде. Он получается также при прокаливании на воздухе («обжигании») сульфидов металлов, например железного колчедана:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

По этой реакции диоксид серы получают обычно в промышленности (о других промышленных способах получения SO_2 см. в § 131).

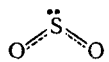
Диоксид серы — бесцветный газ («сернистый газ») с резким запахом горячей серы. Он довольно легко конденсируется в бесцветную жидкость, кипящую при —10,0 °С. При испарении жидкого SO_2 происходит сильное понижение температуры (до —50 °С).

Диоксид серы хорошо растворяется в воде (около 40 объемов в 1 объеме воды при 20 °С); при этом частично происходит реакция с водой и образуется сернистая кислота:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$

Таким образом, диоксид серы является ангидридом сернистой кислоты. При нагревании растворимость SO_2 уменьшается и равновесие смещается влево; постепенно весь диоксид серы снова выделяется из раствора.

Молекула SO_2 построена аналогично молекуле озона. Ядра составляющих ее атомов образуют равнобедренный треугольник:



Здесь атом серы, как и центральный атом кислорода в молекуле озона, находится в состоянии sp^2-гибридизации и угол OSO близок к 120°. Ориентированная перпендикулярно к плоскости молекулы p_z-орбиталь атома серы не участвует в гибридизации. За счет этой орбитали и аналогично ориентированных p_z-орбиталей атомов кислорода образуется трехцентровая π-связь; осуществляющая ее пара электронов принадлежит всем трем атомам молекулы.

Диоксид серы применяют для получения серной кислоты, а также (в значительно меньших количествах) для беления соломы, шерсти, шелка и как дезинфицирующее средство (для уничтожения плесневых грибков в подвалах, погребах, винных бочках, бродильных чанах).

Сернистая кислота H_2SO_3 — очень непрочное соединение. Она известна только в водных растворах. При попытках выделить сернистую кислоту она распадается на SO_2 и воду. Например, при действии концентрированной серной кислоты на сульфит натрия вместо сернистой кислоты выделяется диоксид серы:

$$NaSO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

Раствор сернистой кислоты необходимо предохранять от доступа воздуха, иначе она, поглощая из воздуха кислород, медленно окисляется в серную кислоту:

$$2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4$$

Сернистая кислота — хороший восстановитель. Например, свободные галогены восстанавливаются ею в галогеноводороды:

$$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

Однако при взаимодействии с сильными восстановителями сернистая кислота может играть роль окислителя. Так, реакция ее с сероводородом в основном протекает согласно уравнению:

$$H_2SO_3 + 2H_2S = 3S\downarrow + 3H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} 1 & \overset{+IV}{S} + 4e^- = S^0 \\ 2 & \overset{-II}{S} = S^0 + 2e^- \end{array}$$

Будучи двухосновной ($K_1 \approx 2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$), сернистая кислота образует два ряда солей. Средние ее соли называются сульфитами, кислые — гидросульфитами *.

Как и кислота, сульфиты и гидросульфиты являются восстановителями. При их окислении получаются соли серной кислоты.

Сульфиты наиболее активных металлов при прокаливании разлагаются с образованием сульфидов и сульфатов (реакция самоокисления-самовосстановления):

$$4Na_2SO_3 = Na_2S + 3Na_2SO_4$$

$$\begin{array}{r|l} 3 & \overset{+IV}{S} = \overset{+VI}{S} + 2e^- \\ 1 & \overset{+IV}{S} + 6e^- = \overset{-II}{S} \end{array}$$

Сульфиты калия и натрия применяются для отбеливания некоторых материалов, в текстильной промышленности при крашении тканей, в фотографии. Раствор $Ca(HSO_3)_2$ (эта соль существует только в растворе) применяется для переработки древесины в так называемую сульфитную целлюлозу, из которой потом получают бумагу.

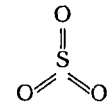
130. Триоксид серы. Серная кислота. Диоксид серы может присоединять кислород, переходя при этом в *триоксид (трехокись) серы*. При обычных условиях эта реакция протекает чрезвычайно медленно. Гораздо быстрее и легче она проходит при повышенной температуре в присутствии катализаторов.

Триоксид серы представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость плотностью 1,92 г/см^3, кипящую при 44,7 °С и кристаллизующуюся при 16,8 °С. При хранении, особенно в присутствии следов влаги, это вещество видоизменяется, превращаясь в длинные шелковистые кристаллы.

Свободные молекулы SO_3 (в газообразном состоянии) построены в форме правильного треугольника, в центре которого находится атом серы, а в вершинах — атомы кислорода. Как и в молекуле SO_2, атом серы находится здесь в состоянии sp^2-гибридизации; в соответствии с этим ядра всех четырех атомов,

* Гидросульфитом натрия иногда неправильно называют дитионит натрия $Na_2S_2O_4$ — натриевую соль дитионистой кислоты $H_2S_2O_4$.

входящих в состав молекулы SO_3, расположены в одной плоскости, а валентные углы OSO равны 120°:

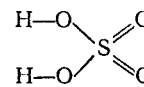


Атом серы в молекуле SO_3 связан с атомами кислорода тремя двухцентровыми σ-связями и одной четырехцентровой π-связью (ср. со структурой молекулы SO_2 — § 129). Кроме того, за счет неподеленных $2p$-электронных пар атомов кислорода и свободных $3d$-орбиталей атома серы здесь возможно образование дополнительных ковалентных связей, подобно тому, как это имеет место в молекуле Cl_2 (стр. 341).

Триоксид серы — ангидрид серной кислоты; последняя образуется при взаимодействии SO_3 с водой:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 \qquad +88 \text{ кДж}$$

Структура молекул серной кислоты соответствует формуле:



Безводная H_2SO_4 — бесцветная маслянистая жидкость, кристаллизующаяся при 10,3 °С.

При нагревании безводная серная кислота (так называемый «моногидрат») отщепляет SO_3, который улетучивается. Отщепление идет до тех пор, пока не получится азеотропный раствор. Он содержит 98,3 % (масс.) H_2SO_4 и 1,7 % (масс.) воды. Этот раствор кипит и перегоняется без изменения состава при 338,8 °С. Азеотропный раствор в конечном счете получается и при перегонке разбавленной серной кислоты. В этом случае отгоняется преимущественно вода до тех пор, пока концентрация кислоты не достигает 98,3 % (масс.).

При растворении серной кислоты в воде образуются гидраты и выделяется очень большое количество теплоты. Поэтому смешивать концентрированную серную кислоту с водой следует с осторожностью. Во избежание разбрызгивания разогретого поверхностного слоя раствора, надо вливать серную кислоту (как более тяжелую) в воду небольшими порциями или тонкой струйкой; ни в коем случае не следует вливать воду в кислоту.

Серная кислота жадно поглощает пары воды и поэтому часто применяется для осушения газов. Способностью поглощать воду объясняется и обугливание многих органических веществ, особенно относящихся к классу углеводов (клетчатка, сахар и др.), при действии на них концентрированной серной кислоты. В состав углеводов водород и кислород входят в таком же отношении, в каком они находятся в воде. Серная кислота отнимает от углеводов водород и кислород, которые образуют воду, а углерод выделяется в виде угля.

Концентрированная серная кислота, особенно горячая, — энергичный окислитель. Она окисляет HI и HBr (но не HCl) до свободных галогенов, уголь — до CO_2, серу — до SO_2. Указанные реакции выражаются уравнениями:

$$8HI + H_2SO_4 = 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$
$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$C + 2H_2SO_4 = CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Взаимодействие серной кислоты с металлами протекает различно в зависимости от ее концентрации. Разбавленная серная кислота окисляет своим ионом водорода. Поэтому она взаимодействует только с теми металлами, которые стоят в ряду напряжений до водорода, например:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

Однако свинец не растворяется в разбавленной кислоте, поскольку образующаяся соль $PbSO_4$ нерастворима.

Концентрированная серная кислота является окислителем за счет серы(VI). Она окисляет металлы, стоящие в ряду напряжений до серебра включительно. Продукты ее восстановления могут быть различными в зависимости от активности металла и от условий (концентрация кислоты, температура). При взаимодействии с малоактивными металлами, например с медью, кислота восстанавливается до SO_2:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

При взаимодействии с более активными металлами продуктами восстановления могут быть как SO_2, так и свободная сера и сероводород. Например, при взаимодействии с цинком могут протекать реакции:

$$Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + S\downarrow + 4H_2O$$
$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

О действии серной кислоты на железо см. § 242.

Серная кислота — сильная двухосновная кислота. По первой ступени в растворах невысокой концентрации она диссоциирует практически нацело:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$$

Диссоциация по второй ступени

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

протекает в меньшей степени. Константа диссоциации серной кислоты по второй ступени, выраженная через активности ионов, $K_2 = 10^{-2}$.

Как кислота двухосновная, серная кислота образует два ряда солей: средние и кислые. Средние соли серной кислоты называются сульфатами, а кислые — гидросульфатами.

Большинство солей серной кислоты довольно хорошо растворяется в воде. К практически нерастворимым относятся сульфаты бария $BaSO_4$, стронция $SrSO_4$ и свинца $PbSO_4$. Мало растворим сульфат кальция $CaSO_4$. Произведение растворимости $BaSO_4$ равно $1{,}1 \cdot 10^{-10}$, $SrSO_4$ $3{,}2 \cdot 10^{-7}$, $PbSO_4$ $1{,}6 \cdot 10^{-8}$, $CaSO_4$ $1{,}3 \cdot 10^{-4}$.

Сульфат бария нерастворим не только в воде, но и в разбавленных кислотах. Поэтому образование белого нерастворимого в кислотах осадка при действии на какой-нибудь раствор солью бария служит указанием на присутствие в этом растворе ионов SO_4^{2-};

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$$

Таким образом, растворимые соли бария служат реактивом на сульфат-ион.

К важнейшим солям серной кислоты относятся следующие.

Сульфат натрия Na_2SO_4. Кристаллизуется из водных растворов с десятью молекулами воды ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) и в таком виде называется *глауберовой солью* по имени немецкого врача и химика И. Р. Глаубера, который первым получил ее действием серной кислоты на хлорид натрия. Безводная соль применяется при изготовлении стекла.

Сульфат калия K_2SO_4. Бесцветные кристаллы, хорошо растворимы в воде. Образует ряд двойных солей, в частности квасцы (см. ниже).

Сульфат магния $MgSO_4$. Содержится в морской воде. Из растворов кристаллизуется в виде гидрата $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Сульфат кальция $CaSO_4$. Встречается в природе в больших количествах в виде минерала *гипса* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При нагревании до 150—170 °С гипс теряет $^3/_4$ содержащейся в нем кристаллизационной воды и переходит в так называемый *жженый гипс*, или *алебастр* ($2CaSO_4 \cdot H_2O$). Будучи замешан с водой в жидкое тесто, жженый гипс довольно быстро затвердевает, снова превращаясь в $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Благодаря этому свойству гипс применяется для изготовления отливочных форм и слепков с различных предметов, а также в качестве вяжущего материала для штукатурки стен и потолков. В хирургии при переломах используют гипсовые повязки.

Безводный сульфат кальция называется *ангидритом*.

Купоросы. Так называются сульфаты меди, железа, цинка и некоторых других металлов, содержащие кристаллизационную воду.

Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ образует синие кристаллы. Применяется для электролитического покрытия металлов медью, для приготовления некоторых минеральных красок, а также в каче-

стве исходного вещества при получении других соединений меди. В сельском хозяйстве разбавленным раствором медного купороса пользуются для опрыскивания растений и протравливания зерна перед посевом, чтобы уничтожить споры вредных грибков.

Железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — см. стр. 668.

Квасцы. Если к раствору сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ прибавить раствор сульфата калия K_2SO_4 и оставить жидкость кристаллизоваться, то из нее выделяются красивые бесцветные кристаллы состава $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ или $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Это *алюмокалиевые квасцы* — двойная соль серной кислоты и металлов калия и алюминия *.

Двойные соли существуют только в твердом виде. Раствор алюмокалиевых квасцов в воде содержит ионы K^+, Al^{3+} и SO_4^{2-}.

Вместо алюминия в состав квасцов могут входить другие трехвалентные металлы — железо, хром, а вместо калия — натрий или аммоний. Например, хромокалиевые квасцы имеют состав $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

Двусерная кислота. Олеум. Раствор триоксида серы в серной кислоте называется *олеумом*. Он широко применяется в промышленности, например, для очистки нефтепродуктов, для производства некоторых красителей, взрывчатых веществ.

В олеуме часть молекул SO_3 соединяется с серной кислотой. При этом получается *двусерная, или пиросерная, кислота* $H_2S_2O_7$:

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2S_2O_7$$

При охлаждении олеума двусерная кислота выделяется в виде бесцветных кристаллов.

Соли пиросерной кислоты — дисульфаты или пиросульфаты получаются нагреванием гидросульфатов. Например:

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$$

При нагревании выше температуры плавления дисульфаты разлагаются с выделением SO_3, переходя в сульфаты:

$$K_2S_2O_7 = SO_3 + K_2SO_4$$

131. Получение и применение серной кислоты. В промышленности серная кислота получается окислением диоксида серы SO_2 до триоксида с последующим взаимодействием SO_3 с водой.

Необходимый для производства кислоты диоксид серы получают в технике различными способами. Наиболее распространенным из них является обжиг железного колчедана при доступе воздуха (см. § 129).

В СССР вместо пирита обжигу преимущественно подвергают *флотационный колчедан* — продукт флотации (см. § 192) медных руд с низким содержанием меди — и *углистый колчедан*, получаемый при обогащении каменных углей с высоким содержанием серы.

* О применении алюмокалиевых квасцов см. стр. 618.

Образующийся при обжиге колчедана оксид железа(III) («колчеданный огарок») удаляется из печей и может быть использован для получения железа, а смесь диоксида серы с кислородом и азотом воздуха пропускается через очистительные аппараты, в которых она освобождается от пыли и других примесей.

Диоксид серы получают также сжиганием серы. В этом случае образуется газ, свободный от вредных примесей; поэтому отпадает необходимость в очистительных аппаратах, что значительно упрощает производство серной кислоты.

Важным источником получения диоксида серы служат отходящие газы заводов цветной металлургии. Значение этого источника видно хотя бы из того, что при выплавке 1 т меди образуется 7,5 т SO_2, из которого можно получить более 10 т серной кислоты.

Большое количество SO_2 извлекают из топочных газов, особенно получаемых при сжигании каменного угля, содержащего много серы.

Сырьем для получения SO_2 служит также гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и ангидрит $CaSO_4$. Эти минералы при 1350—1400 °С разлагаются с образованием SO_2:

$$2CaSO_4 = 2CaO + 2SO_2 + O_2$$

Если прокаливать гипс, смешанный в необходимой пропорции с оксидом железа(III) Fe_2O_3, оксидом алюминия Al_2O_3 и кремнеземом SiO_2, то одновременно с диоксидом серы получается цемент.

При получении серной кислоты SO_2 окисляют двумя методами: контактным и нитрозным.

Контактный метод основан на присоединении кислорода к диоксиду серы при соприкосновении (контакте) этих газов с катализатором. Обязательным условием успешного протекания процесса является полное удаление примесей из реакционных газов, так как даже ничтожные следы некоторых веществ (соединений мышьяка, фосфора и др.) «отравляют» катализатор, вызывая быструю потерю им своей активности.

В качестве катализатора для окисления SO_2 применяют ванадиевый ангидрид V_2O_5.

При получении серной кислоты контактным методом смесь диоксида серы и воздуха после освобождения от примесей проходит через подогреватель, обогреваемый выходящими из контактного аппарата газами, и поступает в контактный аппарат. На катализаторе происходит окисление SO_2 в SO_3, сопровождающееся выделением значительного количества теплоты:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 \qquad +197 \text{ кДж}$$

Увеличение содержания кислорода в смеси повышает выход SO_3, смещая равновесие вправо. При 450 °С и избытке кислорода степень превращения SO_2 в SO_3 достигает 95—97 %.

Образовавшийся в контактном аппарате триоксид серы пропускают в 96—98 %-ную серную кислоту, которая, насыщаясь SO_3, превращается в олеум.

В России производство серной кислоты по контактному методу впервые было осуществлено на Тентелевском заводе (ныне завод

«Красный химик») в Петербурге. Разработанная химиками этого завода «тентелевская система» была одной из самых совершенных систем своего времени и получила мировую известность. По этой системе были построены контактные установки в ряде стран, в том числе в Японии и США.

Нитрозный метод. Контактный метод получения серной кислоты стал применяться сравнительно недавно. До этого серную кислоту получали исключительно нитрозным методом, сущность которого заключается в окислении диоксида серы диоксидом азота NO_2 в присутствии воды.

Газообразный диоксид азота реагирует с диоксидом серы согласно уравнению:

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$$

Отдавая диоксиду серы часть кислорода, NO_2 превращается в другой газ — оксид азота(II) NO. Последний взаимодействует с кислородом воздуха, в результате чего вновь образуется диоксид азота

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

который идет на окисление новых порций SO_2.

Таким образом, при производстве серной кислоты NO служит по существу катализатором, ускоряющим процесс окисления диоксида серы.

Промышленность выпускает несколько сортов серной кислоты. Они различаются между собою концентрацией, а также содержанием примесей. Бóльшая часть производимой кислоты имеет плотность 1,825—1,84 г/см^3, что соответствует массовой доле H_2SO_4 от 91 до 94 %.

Серная кислота — один из важнейших продуктов основной химической промышленности; к последней относится производство кислот, щелочей, солей, минеральных удобрений и хлора. Основным потребителем серной кислоты является производство минеральных удобрений. Она служит также для получения многих других кислот, применяется в большом количестве в органическом синтезе, при производстве взрывчатых веществ, для очистки керосина, нефтяных масел и продуктов коксохимической промышленности (бензола, толуола), при изготовлении красок, травлении черных металлов (снятие окалины).

До Октябрьской революции производство серной кислоты в России было ничтожным по сравнению с производством ее в других странах. Продукция всех заводов составляла в 1913 г. всего около 145 тыс. т.

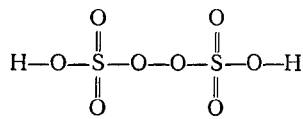
После революции положение резко изменилось. Старые заводы были расширены и заново переоборудованы. Была создана отечественная сырьевая база для сернокислотной промышленности и построен ряд новых заводов. Это позволило значительно увеличить производство серной кислоты:

Годы	млн. т
1940	1,6
1964	7,6
1985	26,0

132. Пероксодвусерная кислота. При электролизе 50 % раствора серной кислоты на катоде разряжаются ионы водорода, а на аноде HSO_4^-. Последние, теряя свои заряды, соединяются попарно и образуют *пероксодвусерную, или надсерную, кислоту* $H_2S_2O_8$:

$$2HSO_4^- = H_2S_2O_8 + 2e^-$$

Пероксодвусерная кислота является производным пероксида водорода и промежуточным продуктом при получении последней электрохимическим путем (см. § 117). Строение ее можно выразить формулой:

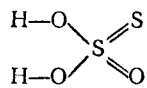


Как и в пероксиде водорода, два атома кислорода связаны здесь ковалентной связью, образуя «цепочку», характерную для пероксидов. Такие кислоты получили общее название пероксокислот (надкислот) и, кроме серы, известны для ряда других элементов. Изучением пероксокислот много занимался Л. В. Писаржевский *, которому химия обязана классическими исследованиями в этой области.

Все пероксокислоты обладают, подобно пероксидам, сильными окислительными свойствами.

Соли пероксодвусерной кислоты — пероксодисульфаты — применяются для некоторых технических целей, как средство для отбелки и в качестве окислителей в лабораторной практике.

133. Тиосерная кислота. Если прокипятить водный раствор сульфита натрия Na_2SO_3 с серой и, отфильтровав излишек серы, оставить охлаждаться, то из раствора выделяются бесцветные прозрачные кристаллы нового вещества, состав которого выражается формулой $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Это вещество — натриевая соль *тиосерной кислоты* $H_2S_2O_3$ **. Структурная формула тиосерной кислоты имеет следующий вид:



Тиосерная кислота неустойчива. Уже при комнатной температуре она распадается. Значительно устойчивее ее соли — тиосульфаты. Из них наиболее употребителен тиосульфат натрия

---

* Лев Владимирович Писаржевский (1874—1938) — ученый и педагог, смело использовавший достижения физики для изучения и объяснения химических процессов. Важнейшие его работы посвящены исследованию пероксидов и пероксокислот, разработке теории растворов, приложению электронной теории к химии и разработке теории гальванических элементов.

** Вещества, которые можно рассматривать как получающиеся из кислородсодержащих кислот путем замещения в них всего части кислорода серой, называются тиокислотами, а соответствующие им соли — тиосолями. В частности, тиосерную кислоту можно представить как серную кислоту, в молекуле которой вместо одного из атомов кислорода находится атом серы. Поэтому для $H_2S_2O_3$ принято название «тиосерная кислота».

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, известный также под неправильным названием «гипосульфит».

При добавлении к раствору тиосульфата натрия какой-нибудь кислоты, например соляной, появляется запах диоксида серы и через некоторое время жидкость становится мутной от выделившейся серы.

По-видимому, вначале образуется тиосерная кислота

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = H_2S_2O_3 + 2NaCl$$

которая далее разлагается согласно уравнению:

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2\uparrow + S\downarrow$$

Изучение свойств тиосульфата натрия приводит к выводу, что атомы серы, входящие в его состав, имеют различную окисленность: у одного из них степень окисленности +4, у другого 0.

Тиосульфат натрия — восстановитель. Хлор, бром и другие сильные окислители окисляют его до серной кислоты или до ее соли. Например:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2H_2SO_4 + 2NaCl + 6HCl$$

Иначе протекает окисление тиосульфата натрия менее сильными окислителями. Под действием, например, иода тиосульфат натрия окисляется до соли *тетратионовой кислоты* $H_2S_4O_6$:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Эта реакция служит основой одного из методов количественного химического анализа (иодометрии), с помощью которого определяют содержание некоторых окислителей и восстановителей.

Тетратионовая кислота $H_2S_4O_6$ принадлежит к группе политионовых кислот. Это двухосновные кислоты общей формулы $H_2S_xO_6$, где x может принимать значения от 2 до 6, а возможно и больше. Политионовые кислоты неустойчивы и известны лишь в водных растворах. Соли политионовых кислот — политионаты — более устойчивы; некоторые из них получены в виде кристаллов.

Тиосульфат натрия применяется в фотографии как закрепитель (см. стр. 561), в текстильной промышленности для удаления остатков хлора после отбелки тканей, в медицине, в ветеринарии.

134. Соединения серы с галогенами. При пропускании хлора через расплавленную серу образуется хлорид серы(I) (или *хлористая сера*), представляющий собой жидкость, кипящую при 137 °С. Молекулярная масса этого вещества, как показывает плотность его пара, отвечает формуле S_2Cl_2.

Хлорид серы(I) растворяет в себе серу в количестве до 66 % (масс.). Вода разлагает S_2Cl_2 с образованием диоксида серы, хлороводорода и сероводорода:

$$S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + H_2S + 2HCl$$

Хлорид серы(I) применяется для вулканизации каучука.

Известны еще два соединения серы с хлором (SCl_2 и SCl_4), не имеющие практического значения. С фтором сера образует газообразный фторид серы(VI) SF_6, с бромом — бромид серы(I) S_2Br_2.

135. Селен (Selenium). Теллур (Tellurium). Селен мало распространен в природе. В земной коре содержание селена составляет 0,00006 % (масс.). Его соединения встречаются в виде примесей к природным соединениям серы с металлами (PbS, FeS_2 и др.). Поэтому селен получают из отходов, образующихся при производстве серной кислоты, при электролитическом рафинировании меди и при некоторых других процессах.

Теллур принадлежит к числу редких элементов: содержание его в земной коре составляет всего 0,000001 % (масс.).

В свободном состоянии селен, подобно сере, образует несколько аллотропических видоизменений, из которых наиболее известны *аморфный селен*, представляющий собой красно-бурый порошок, и *серый селен*, образующий хрупкие кристаллы с металлическим блеском.

Теллур тоже известен в виде аморфной модификации и в виде кристаллов светло-серого цвета, обладающих металлическим блеском.

Селен — типичный полупроводник (см. § 190). Важным свойством его как полупроводника является резкое увеличение электрической проводимости при освещении. На границе селена с металлическим проводником образуется запорный слой — участок цепи, способный пропускать электрический ток только в одном направлении. В связи с этими свойствами селен применяется в полупроводниковой технике для изготовления выпрямителей и фотоэлементов с запорным слоем. Теллур — тоже полупроводник, но его применение более ограничено. Селениды и теллуриды некоторых металлов также обладают полупроводниковыми свойствами и применяются в электронике. В небольших количествах теллур служит легирующей добавкой к свинцу, улучшая его механические свойства.

Селеноводород H_2Se и *теллуроводород* H_2Te представляют собой бесцветные газы с отвратительным запахом. Водные растворы их являются кислотами, константы диссоциации которых несколько больше, чем константа диссоциации сероводорода.

В химическом отношении селеноводород и теллуроводород чрезвычайно похожи на сероводород. Как и сероводород, они в сильной степени обладают восстановительными свойствами. При нагревании оба они разлагаются. При этом H_2Te менее стоек, чем H_2Se: подобно тому, как это происходит в ряду галогеноводородов, прочность молекул уменьшается при переходе $H_2O \rightarrow H_2S \rightarrow H_2Se \rightarrow H_2Te$. Соли селеноводорода и теллуроводорода — селениды и теллуриды — сходны с сульфидами в отношении растворимости в воде и кислотах. Действуя на селениды и теллуриды сильными кислотами, можно получить селеноводород и теллуроводород.

При сжигании селена и теллура на воздухе или в кислороде получаются диоксиды SeO_2 и TeO_2, находящиеся при обычных условиях в твердом состоянии и являющиеся ангидридами *селени-*

стой H_2SeO_3 и *теллуристой* H_2TeO_3 кислот. В отличие от диоксида серы, SeO_2 и TeO_2 проявляют преимущественно окислительные свойства, легко восстанавливаясь до свободных селена и теллура, например:

$$SeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + Se\downarrow$$

Действием сильных окислителей диоксиды селена и теллура могут быть переведены соответственно в селеновую H_2SeO_4 и теллуровую H_2TeO_4 кислоты.

Селеновая кислота H_2SeO_4 принадлежит к сильным кислотам. Подобно серной кислоте, она малолетуча, энергично соединяется с водой, обугливает органические вещества и обладает сильными окислительными свойствами. Соли ее — селенаты — очень похожи на сульфаты. Бариевая и свинцовая соли этой кислоты, как и соответствующие соли серной кислоты, нерастворимы.

Теллуровая кислота H_2TeO_4, в отличие от селеновой и серной, очень слабая кислота. Из раствора она выделяется в виде кристаллов ортотеллуровой кислоты состава H_6TeO_6. Это шестиосновная кислота; она образует ряд солей, например ортотеллурат серебра Ag_6TeO_6. При нагревании ортотеллуровая кислота отщепляет две молекулы воды и переходит в двухосновную кислоту H_2TeO_4.

Все соединения селена и теллура ядовиты.

Глава XIV ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ПЯТОЙ ГРУППЫ

К главной подгруппе V группы периодической системы принадлежат *азот*, *фосфор*, *мышьяк*, *сурьма* и *висмут*.

Эти элементы, имея пять электронов в наружном слое атома, характеризуются в целом как неметаллы. Однако способность к присоединению электронов выражена у них значительно слабее, чем у соответствующих элементов VI и VII групп. Благодаря наличию пяти наружных электронов, высшая положительная окисленность элементов этой подгруппы равна +5, а отрицательная —3. Вследствие относительно меньшей электроотрицательности связь рассматриваемых элементов с водородом менее полярна, чем связь с водородом элементов VI и VII групп. Поэтому водородные соединения этих элементов не отщепляют в водном растворе ионы водорода и, таким образом, не обладают кислотными свойствами.

Физические и химические свойства элементов подгруппы азота изменяются с увеличением порядкового номера в той же последовательности, которая наблюдалась в ранее рассмотренных группах. Но так как неметаллические свойства выражены у азота

слабее, чем у кислорода и тем более фтора, то ослабление этих свойств при переходе к следующим элементам влечет за собой появление и нарастание металлических свойств. Последние заметны уже у мышьяка, сурьма приблизительно в равной степени обладает теми и другими свойствами, а у висмута металлические свойства преобладают над неметаллическими.

Важнейшие свойства элементов рассматриваемой подгруппы приведены в табл. 27.

Таблица 27. **Некоторые свойства азота и его аналогов**

	Азот	Фосфор	Мышьяк	Сурьма	Висмут
Строение внешнего электронного слоя атома	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Энергия ионизации атома, эВ	14,53	10,49	9,82	8,64	7,3
Относительная электроотрицательность	3,07	2,2	2,1	1,8	1,7
Радиус атома, нм	0,071	0,13	0,148	0,161	0,182
Температура плавления, °С	—210,0	44,1 *	**	630,5	271,3
Температура кипения, °С	—195,8	257	**	1634	1550
Плотность, г/см³	0,81 3*	1,83 *	5,72 4*	6,68	9,80

* Белый фосфор.
** Сублимируется при 615 °С.
3* Жидкий при —196 °С.
4* Серый мышьяк.

АЗОТ (NITROGENIUM)*

136. Азот в природе. Получение и свойства азота. Бóльшая часть азота находится в природе в свободном состоянии. Свободный азот является главной составной частью воздуха, который содержит 78,2 % (об.) азота. Неорганические соединения азота не встречаются в природе в больших количествах, если не считать натриевую селитру $NaNO_3$, образующую мощные пласты на побережье Тихого океана в Чили. Почва содержит незначительные количества азота, преимущественно в виде солей азотной кислоты. Но в виде сложных органических соединений — белков — азот входит в состав всех живых организмов. Превращения, которым подвергаются белки в клетках растений и животных, составляют основу всех жизненных процессов. Без белка нет жизни, а так как азот является обязательной составной частью белка, то понятно, какую важную роль играет этот элемент в живой природе.

Общее содержание азота в земной коре (включая гидросферу и атмосферу) составляет 0,04 % (масс.).

* Название «азот» происходит от греческого слова «азоос», что значит безжизненный. Латинское название азота — nitrogenium — буквально означает «рождающий селитру».

Получение азота из воздуха сводится в основном к отделению его от кислорода. В промышленности это осуществляется путем испарения жидкого воздуха в специальных установках.

В лабораториях обычно пользуются азотом, поставляемым в баллонах под повышенным давлением или в сосудах Дьюара. Можно получать азот разложением некоторых его соединений, например нитрита аммония NH_4NO_2, который разлагается с выделением азота при сравнительно небольшом нагревании:

$$NH_4NO_2 = N_2\uparrow + 2H_2O$$

В молекуле азота N_2 атомы связаны тройной связью. Энергия диссоциации этой молекулы очень велика (945 кДж/моль), поэтому термическая диссоциация азота делается заметной лишь при очень сильном нагревании (при 3000 °С диссоциирует около 0,1 %).

Азот — бесцветный газ, не имеющий запаха и весьма мало растворимый в воде. Он немного легче воздуха: масса 1 л азота равна 1,25 г.

Молекулярный азот — химически малоактивное вещество. При комнатной температуре он взаимодействует лишь с литием. Малая активность азота объясняется большой прочностью его молекул, обусловливающей высокую энергию активации реакций, протекающих с участием азота. Однако при нагревании он начинает реагировать со многими металлами — с магнием, кальцием, титаном. С водородом азот вступает во взаимодействие при высоких температуре и давлении в присутствии катализатора. Реакция азота с кислородом начинается при 3000—4000 °С.

Животные, помещенные в атмосферу азота, быстро погибают, но не вследствие ядовитости азота, а из-за отсутствия кислорода.

Основное применение азот находит в качестве исходного продукта для синтеза аммиака и некоторых других соединений. Кроме того, он применяется для заполнения электрических ламп, для создания инертной среды при промышленном проведении некоторых химических реакций, при перекачке горючих жидкостей.

137. Аммиак. Соли аммония. Азот образует несколько соединений с водородом; из них наибольшее значение имеет аммиак — бесцветный газ с характерным резким запахом (запах «нашатырного спирта»).

В лаборатории аммиак обычно получают, нагревая хлорид аммония NH_4Cl с гашеной известью $Ca(OH)_2$. Реакция выражается уравнением

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3\uparrow$$

Выделяющийся аммиак содержит пары воды. Для осушения его пропускают через натронную известь (смесь извести с едким натром).

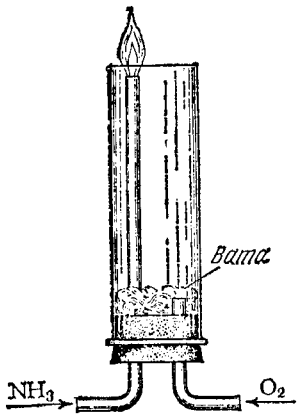


Рис. 114. Прибор для демонстрации горения аммиака в кислороде.

Масса 1 л аммиака при нормальных условиях равна 0,77 г. Поскольку этот газ значительно легче воздуха, то его можно собирать в перевернутые вверх дном сосуды.

При охлаждении до —33,4 °С аммиак под обычным давлением превращается в прозрачную жидкость, затвердевающую при —77,8 °С.

Электронная структура и пространственное строение молекулы аммиака рассмотрены в § 43. В жидком аммиаке молекулы NH_3 ($\mu = 1{,}48$ D) связаны между собой водородными связями, что обусловливает сравнительно высокую температуру кипения аммиака (—33,4 °С), не соответствующую его малой молекулярной массе (17).

Аммиак очень хорошо растворим в воде: 1 объем воды растворяет при комнатной температуре около 700 объемов аммиака. Концентрированный раствор содержит 25 % (масс.) NH_3 и имеет плотность 0,91 г/см^3. Раствор аммиака в воде иногда называют *нашатырным спиртом*. Обычный медицинский нашатырный спирт содержит 10 % NH_3. С повышением температуры растворимость аммиака уменьшается, поэтому он выделяется при нагревании из концентрированного раствора, чем иногда пользуются в лабораториях для получения небольших количеств газообразного аммиака.

При низкой температуре из раствора аммиака может быть выделен кристаллогидрат $NH_3 \cdot H_2O$, плавящийся при —79 °С. Известен также кристаллогидрат состава $2NH_3 \cdot H_2O$. В этих гидратах молекулы воды и аммиака соединены между собой водородными связями.

В химическом отношении аммиак довольно активен; он вступает во взаимодействие со многими веществами. В аммиаке азот имеет самую низкую степень окисленности (—3). Поэтому аммиак обладает только восстановительными свойствами. Если пропускать ток NH_3 по трубке, вставленной в другую широкую трубку (рис. 114), по которой проходит кислород, то аммиак можно легко зажечь; он горит бледным зеленоватым пламенем. При горении аммиака образуется вода и свободный азот:

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2$$

При других условиях аммиак может окисляться до оксида азота NO (см. § 143).

В отличие от водородных соединений неметаллов VI и VII групп, аммиак не обладает кислотными свойствами. Однако атомы водорода в его молекуле могут замещаться атомами металлов. При

полном замещении водорода металлом образуются соединения, называемые нитридами. Некоторые из них, например нитриды кальция и магния, получаются при непосредственном взаимодействии азота с металлами при высокой температуре:

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$$

При соприкосновении с водой многие нитриды полностью гидролизуются с образованием аммиака и гидроксида металла. Например:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$$

При замещении в молекулах аммиака только одного атома водорода металлами образуются амиды металлов. Так, пропуская аммиак над расплавленным натрием, можно получить *амид натрия* $NaNH_2$ в виде бесцветных кристаллов:

$$2NH_3 + 2Na = 2NaNH_2 + H_2$$

Вода разлагает амид натрия:

$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3\uparrow$$

Обладая сильными основными и водоотнимающими свойствами, амид натрия нашел применение при некоторых органических синтезах, например, в производстве красителя индиго и некоторых лекарственных препаратов.

Водород в аммиаке может замещаться также галогенами. Так, при действии хлора на концентрированный раствор хлорида аммония получается *нитрид хлора*, или *хлористый азот*, NCl_3

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl$$

в виде тяжелой маслянистой взрывчатой жидкости.

Подобными же свойствами обладает *нитрид иода* (*иодистый азот*), образующийся в виде черного, нерастворимого в воде порошка при действии иода на аммиак. Во влажном состоянии он безопасен, но высушенный взрывается от малейшего прикосновения; при этом выделяются пары иода фиолетового цвета.

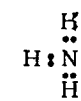
С фтором азот образует устойчивый *фторид азота* NF_3.

Из данных табл. 6 (стр. 118) видно, что электроотрицательность хлора и иода меньше, а фтора больше, чем электроотрицательность азота. Отсюда следует, что в соединениях NCl_3 и NI_3 степень окисленности азота равна —3, а в NF_3 она равна +3. Поэтому фторид азота отличается по свойствам от нитридов хлора и иода. Например, при взаимодействии с водою NCl_3 или NI_3 образуется аммиак, а в случае NF_3 получается оксид азота(III):

$$NCl_3 + 3H_2O = NH_3 + 3HOCl$$

$$2NF_3 + 3H_2O = N_2O_3 + 6HF$$

Атом азота в молекуле аммиака связан тремя ковалентными связями с атомами водорода и сохраняет при этом одну неподеленную электронную пару:



Выступая в качестве донора электронной пары, атом азота может участвовать в образовании по донорно-акцепторному способу четвертой ковалентной связи с другими атомами или ионами, обладающими электроноакцепторными свойствами. Этим объяс-

няется чрезвычайно характерная для аммиака способность вступать в реакции присоединения.

Примеры сложных (комплексных) соединений, образуемых аммиаком в результате реакций присоединения, приведены в §§ 200 и 201, а также в гл. XVIII. Выше (стр. 124) уже было рассмотрено взаимодействие молекулы NH_3 с ионом водорода, приводящее к образованию иона аммония NH_4^+:

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

В этой реакции аммиак служит акцептором протона и, следовательно, с точки зрения протонной теории кислот и оснований (стр. 237) проявляет свойства основания. Действительно, реагируя с кислотами, находящимися в свободном состоянии или в растворе, аммиак нейтрализует их, образуя соли аммония. Например, с соляной кислотой получается хлорид аммония NH_4Cl:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Взаимодействие аммиака с водой тоже приводит к образованию не только гидратов аммиака, но частично и иона аммония:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

В результате концентрация ионов OH^- в растворе возрастает. Именно поэтому водные растворы аммиака обладают щелочной реакцией. Однако по установившейся традиции водный раствор аммиака обычно обозначают формулой NH_4OH и называют гидроксидом аммония, а щелочную реакцию этого раствора рассматривают как результат диссоциации молекул NH_4OH.

Аммиак — слабое основание. При 18 °С константа равновесия его ионизации (см. предыдущее уравнение) равна $1{,}8 \cdot 10^{-5}$. В 1 л одномолярного водного раствора аммиака содержится всего лишь 0,0042 эквивалента ионов OH^- и NH_4^+; такой раствор при 18 °С имеет pH 11,77.

Большинство солей аммония бесцветны и хорошо растворимы в воде. По некоторым своим свойствам они подобны солям щелочных металлов, особенно калия (ионы K^+ и NH_4^+ имеют близкие размеры).

Поскольку водный раствор аммиака представляет собой слабое основание, то соли аммония в растворах гидролизуются. Растворы солей, образованных аммиаком и сильными кислотами, имеют слабокислую реакцию.

Гидролиз иона аммония обычно записывают в такой форме:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

Однако правильнее рассматривать его как обратимый переход протона от иона аммония к молекуле воды:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

При добавлении щелочи к водному раствору какой-либо соли аммония ионы H_3O^+ связываются ионами OH^- в молекулы воды и равновесие гидролиза смещается вправо. Происходящий при этом процесс можно выразить уравнением:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

При нагревании раствора аммиак улетучивается, в чем нетрудно убедиться по запаху. Таким образом, присутствие любой аммонийной соли в растворе можно обнаружить, нагревая раствор со щелочью (реакция на ион аммония).

Соли аммония термически неустойчивы. При нагревании они разлагаются. Это разложение может происходить обратимо или необратимо. Соли аммония, анион которых не является окислителем или лишь в слабой степени проявляет окислительные свойства, распадаются обратимо. Например, при нагревании хлорид аммония как бы возгоняется — разлагается на аммиак и хлороводород, которые на холодных частях сосуда вновь соединяются в хлорид аммония:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

При обратимом распаде солей аммония, образованных нелетучими кислотами, улетучивается только аммиак. Однако продукты разложения — аммиак и кислота, — будучи смешаны, вновь соединяются друг с другом. Примерами могут служить реакции распада сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ или фосфата аммония $(NH_4)_3PO_4$.

Соли аммония, анион которых проявляет более резко выраженные окислительные свойства, распадаются необратимо: протекает окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой ион аммония окисляется, а анион восстанавливается. Примерами могут служить распад NH_4NO_2 (§ 136) или разложение нитрата аммония:

$$NH_4NO_3 = N_2O\uparrow + 2H_2O$$

Аммиак и соли аммония находят широкое применение. Как уже говорилось, аммиак даже при невысоком давлении (0,7—0,8 МПа) легко превращается в жидкость. Поскольку при испарении жидкого аммиака поглощается большое количество теплоты (1,37 кДж/г), то жидкий аммиак используется в различных холодильных устройствах.

Водные растворы аммиака применяются в химических лабораториях и производствах как слабое легколетучее основание; их используют также в медицине и в быту. Но бóльшая часть получаемого в промышленности аммиака идет на приготовление азотной кислоты, а также других азотсодержащих веществ. К важнейшим из них относятся азотные удобрения, прежде всего сульфат и нитрат аммония и карбамид (стр. 427).

Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ служит хорошим удобрением и производится в больших количествах.

Нитрат аммония NH_4NO_3 тоже применяется в качестве удобрения; процентное содержание усвояемого азота в этой соли выше, чем в других нитратах или солях аммония. Кроме того, нитрат аммония образует взрывчатые смеси с горючими веществами (аммоналы), применяемые для взрывных работ.

Хлорид аммония, или *нашатырь*, NH_4Cl применяется в красильном деле, в ситцепечатании, при паянии и лужении, а также в гальванических элементах. Применение хлорида аммония при паянии основано на том, что он способствует удалению с поверхности металла оксидных пленок, благодаря чему припой хорошо пристает к металлу. При соприкосновении сильно нагретого металла с хлоридом аммония оксиды, находящиеся на поверхности металла, либо восстанавливаются, либо переходят в хлориды. Последние, будучи более летучи, чем оксиды, удаляются с поверхности металла. Для случая меди и железа основные происходящие при этом процессы можно выразить такими уравнениями:

$$4CuO + 2NH_4Cl = 3Cu + CuCl_2 + N_2 + 4H_2O$$

$$Fe_3O_4 + 8NH_4Cl = FeCl_2 + 2FeCl_3 + 8NH_3 + 4H_2O$$

Первая из этих реакций является окислительно-восстановительной: медь, будучи менее активным металлом, чем железо, восстанавливается аммиаком, который образуется при нагревании NH_4Cl.

Жидкий аммиак и насыщенные им растворы аммонийных солей применяют в качестве удобрений. Одним из главных преимуществ таких удобрений является повышенное содержание в них азота.

138. Фиксация атмосферного азота. Получение аммиака. До конца прошлого столетия аммиак получался в промышленном масштабе исключительно как побочный продукт при коксовании каменного угля. Каменный уголь содержит от 1 до 2 % азота. При сухой перегонке угля почти весь этот азот выделяется в виде аммиака и солей аммония. Отделение аммиака и солей аммония от других газообразных продуктов сухой перегонки достигается пропусканием коксового газа через воду. Из этой *аммиачной* или, как ее называют, *газовой воды* аммиак выделяется при нагревании с известью.

Долгое время газовая вода служила единственным источником получения аммиака. Но в начале XX века были разработаны новые промышленные способы получения аммиака, основанные на связывании или, как говорят, фиксации атмосферного азота. Чтобы оценить, какое огромное значение для человечества имели эти открытия, нужно ясно представить себе роль азота в жизненных процессах.

Как мы уже говорили, азот — обязательная составная часть белков; он необходим для питания всякого живого существа. Однако, несмотря на огромные, практически неисчерпаемые запасы свободного азота в атмосфере, ни животные, ни растения (за не-

большими исключениями) не могут непосредственно пользоваться этим азотом для питания.

Растения берут азот из почвы, где он содержится главным образом в виде различных органических соединений, которые постепенно превращаются в соли азотной кислоты и соли аммония. Растворяясь во влаге почвы, эти соли поглощаются корнями растений, а затем перерабатываются в их клетках в белки.

Животные не могут усваивать азот даже в виде солей. Для питания им необходимы белки, вырабатываемые растениями или другими животными. Поэтому существование животных находится в полной зависимости от растений; только при посредстве растений они могут получать необходимый им азот.

Почва обычно содержит очень незначительные количества азота, который все время извлекается из нее растениями. При уборке с полей урожая уносится и извлеченный растениями из почвы азот. Таким образом, почва истощается и становится все менее и менее плодородной. Поэтому для получения хороших урожаев необходимо постоянно пополнять убыль азота в почве путем введения в нее различных азотных удобрений.

До начала первой мировой войны 1914—1918 гг. главным минеральным азотным удобрением служила натриевая (чилийская) селитра, ввозившаяся в Европу из Южной Америки. Она же являлась единственным видом сырья для получения азотной кислоты, необходимой в производстве взрывчатых веществ и других соединений азота. Ограниченность запасов природной селитры, их отдаленность от основных потребителей, а главным образом — стремление освободиться от ввоза сырья выдвинули перед химической промышленностью многих стран задачу использования атмосферного азота для получения азотных соединений. Успешное решение этой задачи явилось одним из крупнейших завоеваний химии начала XX века. В течение одного десятилетия были открыты несколько технических способов фиксации азота воздуха.

Первым по времени открытия (1904 г.) является цианамидный способ получения аммиака, основанный на способности азота при высокой температуре взаимодействовать с карбидом кальция CaC_2, образуя *цианамид кальция** $CaCN_2$:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C \qquad +301 \text{ кДж}$$

Цианамид кальция — порошок, окрашенный в темно-серый цвет примесью угля. При действии на него водяного пара под давлением около 0,6 МПа он легко разлагается с образованием аммиака и карбоната кальция:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3\uparrow \qquad +75 \text{ кДж}$$

* Цианамид кальция $Ca{=}N{-}C{\equiv}N$ можно рассматривать как производное цианамида $H_2N{-}CN$.

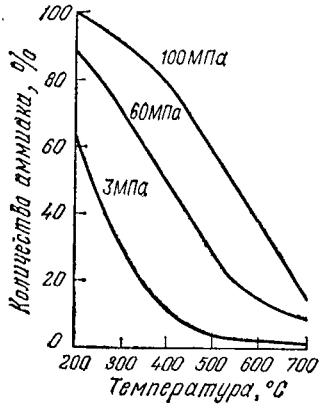


Рис. 115. Зависимость выхода аммиака от температуры при различных давлениях.

Первый завод для получения цианамида кальция мощностью 4 тыс. т в год был построен в 1906 г. в Италии. В 1921 г. мировое производство цианамида кальция достигло 500 тыс. т в год. Но затем строительство новых заводов почти прекратилось, так как преобладающее значение получил другой метод промышленного производства аммиака — синтез аммиака из водорода и азота*.

При комнатной температуре азот не взаимодействует с водородом. Но уже давно было известно, что если пропускать через смесь этих газов электрические искры, то образуется некоторое количество аммиака. Подробное изучение этой реакции показало, что реакция между азотом и водородом обратима:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad +92 \text{ кДж}$$

При высокой температуре, создаваемой электрическими разрядами, равновесие сильно сдвинуто влево — количество получающегося аммиака очень мало. Все попытки увеличить его долгое время кончались неудачей. Только в начале XX века удалось, наконец, найти условия, при которых выход аммиака становится достаточным для проведения процесса в заводском масштабе. Оказалось, что этими условиями являются высокое давление и низкая температура (см. § 64).

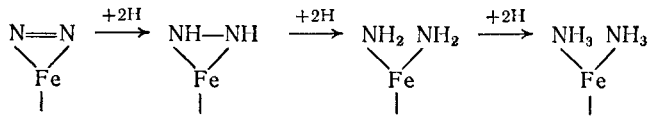
Но при низких температурах скорость реакции настолько мала, что потребовалось бы слишком много времени для получения значительных количеств аммиака. Ускорения процесса удалось добиться применением катализаторов. Из различных исследованных веществ наилучшим оказалось определенным образом приготовленное пористое железо, содержащее небольшие количества оксидов алюминия, калия, кальция и кремния.

Реакцию ведут при температуре около 500 °С, компенсируя вызываемый этим сдвиг равновесия влево повышенным давлением. Рис. 115 показывает, как изменяется содержание аммиака при достижении равновесия в системе в зависимости от температуры и давления. Нетрудно убедиться, что один и тот же выход аммиака может быть получен как при сравнительно низкой, так и при более

* В настоящее время бо́льшая часть производимого цианамида кальция используется непосредственно в качестве азотного удобрения. Часть цианамида кальция перерабатывается на карбамид (см. стр. 427) и цианистые соединения. Он применяется также в качестве дефолианта, т. е. вещества, вызывающего опадание листьев растений, что облегчает машинную уборку урожая.

высокой температуре, если в последнем случае увеличить давление. Но при повышении температуры возрастает скорость реакции и нужное количество аммиака получается за более короткое время.

При осуществлении синтеза аммиака на железном катализаторе первая стадия реакции представляет собой адсорбцию железом молекул водорода и азота. Молекулы водорода при этом диссоциируют на атомы, а молекулы азота делаются менее прочными — часть связей в них разрывается. Далее реакция протекает приблизительно по такой схеме:



Образующиеся на поверхности катализатора молекулы аммиака вытесняются молекулами азота, и превращение повторяется.

Все промышленные установки синтеза аммиака работают с использованием принципа циркуляции: после реакции смесь газов охлаждается, содержащийся в ней аммиак конденсируется и отделяется, а непрореагировавшие азот и водород смешиваются со свежей порцией газов, снова подаются на катализатор и т. д. Применение циркуляции увеличивает производительность всей системы.

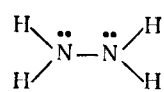
Синтез аммиака можно проводить при различных давлениях от 15 до 100 МПа. Наибольшее распространение получили системы, работающие при среднем давлении (30 МПа); в экономическом отношении они наиболее целесообразны.

В настоящее время синтез аммиака является основным способом связывания атмосферного азота.

139. Гидразин. Гидроксиламин. Азидоводород. Кроме аммиака, азот образует еще несколько соединений с водородом, не имеющих, однако, такого значения, как аммиак. Важнейшие из них следующие.

Гидразин N_2H_4 — бесцветная жидкость, кипящая при 113,5 °С, получается при действии гипохлорита натрия NaClO на концентрированный раствор аммиака.

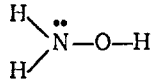
Структурная формула гидразина:



В молекуле гидразина атомы азота имеют неподеленные пары электронов. Это обусловливает способность гидразина к реакциям присоединения. Гидразин хорошо растворяется в воде, а при взаимодействии с кислотами присоединяет по донорно-акцепторному способу один или два иона водорода, образуя два ряда солей — например хлориды гидразония $N_2H_4 \cdot HCl$ и $N_2H_4 \cdot 2HCl$. Таким образом, гидразин обладает основными свойствами.

Гидразин — хороший восстановитель. При его горении в атмосфере воздуха или кислорода выделяется очень большое количество теплоты, вследствие чего гидразин нашел применение в качестве составной части топлива ракетных двигателей. Гидразин и все его производные сильно ядовиты.

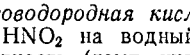
Гидроксиламин NH_2OH — бесцветные кристаллы (темп. плавл. около 33 °С). Его структурная формула:



В молекуле гидроксиламина атом азота имеет неподеленную пару электронов. Поэтому, подобно аммиаку и гидразину, он способен к реакциям присоединения с образованием связей по донорно-акцепторному способу. Гидроксиламин хорошо растворяется в воде, а с кислотами дает соли, например хлорид гидроксиламмония $(NH_3OH)Cl$. Степень окисленности азота в гидроксиламине равна —1. Поэтому он проявляет как восстановительные, так и окислительные свойства. Однако более характерна восстановительная способность гидроксиламина. В частности, он применяется как восстановитель (главным образом в виде солей) в лабораторной практике. Кроме того, его используют в производстве некоторых органических веществ.

Азидоводород, или азотистоводородная кислота, HN_3 может быть получен действием азотистой кислоты HNO_2 на водный раствор гидразина; он представляет собой бесцветную жидкость (темп. кип. 36 °С) с резким запахом.

Азидоводород принадлежит к числу слабых кислот ($K = 3 \cdot 10^{-5}$). В водном растворе он диссоциирует на ионы H^+ и N_3^-. Анион азидоводорода N_3 имеет линейное строение. Его электронную структуру можно выразить схемой:



Как сам азидоводород, так и его соли — а з и д ы — очень взрывчаты. Азид свинца $Pb(N_3)_2$ применяется для снаряжения капсюлей-детонаторов.

140. Оксиды азота. Азот образует с кислородом ряд оксидов; все они могут быть получены из азотной кислоты или ее солей.

Оксид азота(I), или *закись азота,* N_2O получается при нагревании нитрата аммония:

$$NH_4NO_3 = N_2O\uparrow + 2H_2O$$

Оксид азота(I) представляет собою бесцветный газ со слабым запахом и сладковатым вкусом. Он мало растворим в воде: один объем воды при 20 °С растворяет 0,63 объема N_2O.

Оксид азота(I) — термодинамически неустойчивое соединение. Стандартная энергия Гиббса его образования положительна ($\Delta G^\circ_{обр} = 104$ кДж/моль). Однако вследствие большой прочности связей в молекуле N_2O энергии активации реакций, протекающих с участием этого вещества, высоки. В частности, высока энергия активации распада N_2O. Поэтому при комнатной температуре оксид азота(I) устойчив. Однако при повышенных температурах он разлагается на азот и кислород; разложение идет тем быстрее, чем выше температура.

Ни с водой, ни с кислотами, ни со щелочью оксид азота(I) не реагирует.

Электронная структура молекулы N_2O рассмотрена в § 41.

Вдыхание небольших количеств оксида азота(I) приводит к притуплению болевой чувствительности, вследствие чего этот газ иногда применяют в смеси с кислородом для наркоза. Большие

количества оксида азота(I) действуют на нервную систему возбуждающе; поэтому раньше его называли «веселящим газом».

Оксид азота(II), или *окись азота*, NO представляет собой бесцветный трудно сжижаемый газ. Жидкий оксид азота(II) кипит при —151,7 °С и затвердевает при —163,7 °С. В воде он мало растворим: 1 объем воды растворяет при 0 °С всего 0,07 объема NO.

По химическим свойствам оксид азота(II) относится к числу безразличных оксидов, так как не образует никакой кислоты.

Подобно N_2O оксид азота(II) термодинамически неустойчив — стандартная энергия Гиббса его образования положительна ($\Delta G^\circ_{обр} = 86{,}6$ кДж/моль). Но, опять-таки подобно N_2O, при комнатной температуре NO не разлагается, потому что его молекулы достаточно прочны. Лишь при температурах выше 1000 °С его распад на азот и кислород начинает протекать с заметной скоростью. При очень высоких температурах, по причинам, рассмотренным в § 65, распад NO проходит не до конца — в системе $NO—N_2—O_2$ устанавливается равновесие. Благодаря этому оксид азота(II) можно получить из простых веществ при температурах электрической дуги (3000—4000 °С).

В лаборатории оксид азота(II) обычно получают взаимодействием 30—35 %-ной азотной кислоты с медью:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

В промышленности он является промежуточным продуктом при производстве азотной кислоты (см. § 143).

Для оксида азота(II) характерна окислительно-восстановительная двойственность. Под действием сильных окислителей он окисляется, а в присутствии сильных восстановителей — восстанавливается. Например, он легко окисляется кислородом воздуха до диоксида азота:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

В то же время смесь равных объемов NO и H_2 при нагревании взрывает:

$$2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O \qquad +655 \text{ кДж}$$

Электронная структура молекулы NO лучше всего описывается методом МО. На рис. 116 представлена схема заполнения МО в молекуле NO (ср. с аналогичными схемами для молекул N_2 и CO — рис. 51 и 53 на стр. 142 и 143). Молекула NO имеет на один электрон больше, чем молекулы N_2 и CO: этот электрон находится на разрыхляющей орбитали $\pi^{разр}2p$. Таким образом, число связывающих электронов превышает здесь число разрыхляющих на пять. Это соответствует кратности связи 2,5 (5 : 2 = 2,5). Действительно, энергия диссоциации молекулы NO на атомы (632 кДж/моль) имеет промежуточное значение по сравнению с соответствующими величинами для молекулы O_2 (498 кДж/моль), в которой кратность связи равна двум, и молекулы N_2

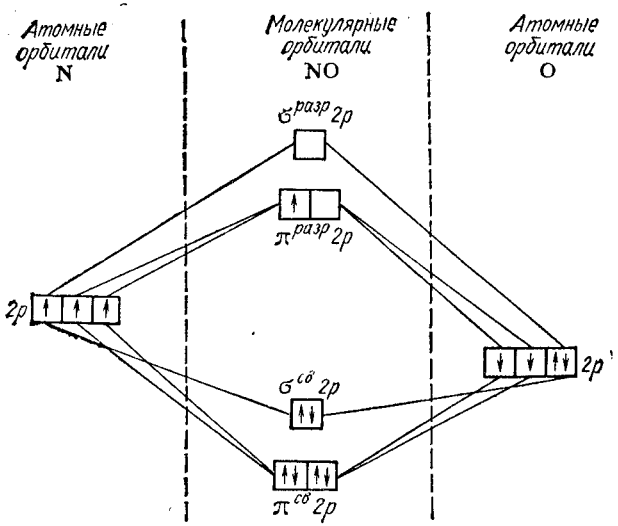


Рис. 116. Энергетическая схема образования молекулы NO.

(945 кДж/моль), где связь тройная. Вместе с тем, по энергии диссоциации молекула NO близка к молекулярному иону кислорода O_2^+ (644 кДж/моль), в котором кратность связи также равна 2,5 (см. стр. 142).

При отрыве от молекулы NO одного электрона образуется ион NO^+, не содержащий разрыхляющих электронов; кратность связи между атомами возрастает при этом до трех (шесть связывающих электронов). Поэтому энергия диссоциации иона NO^+ (1050 кДж/моль) выше энергии диссоциации молекулы NO и близка к соответствующей величине для молекулы CO (1076 кДж/моль), в которой кратность связи равна трем.

Диоксид (или *двуокись*) *азота* NO_2 — бурый ядовитый газ, обладающий характерным запахом. Он легко сгущается в красноватую жидкость (темп. кип. 21 °С), которая при охлаждении постепенно светлеет и при —11,2 °С замерзает, образуя бесцветную кристаллическую массу. При нагревании газообразного диоксида азота его окраска, наоборот, усиливается, а при 140 °С становится почти черной. Изменение окраски диоксида азота при повышении температуры сопровождается и изменением его молекулярной массы. При низкой температуре плотность пара приблизительно отвечает удвоенной формуле N_2O_4. С повышением температуры плотность пара уменьшается и при 140 °С соответствует формуле NO_2. Бесцветные кристаллы, существующие при —11,2 °С и ниже, состоят из молекул N_2O_4. По мере нагревания молекулы N_2O_4 диссоциируют с образованием молекул темно-бурого диоксида азота; полная диссоциация происходит при 140 °С. Таким образом, при

температурах от —11,2 до 140 °С молекулы NO_2 и N_2O_4 находятся в равновесии друг с другом:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 \qquad -56{,}9 \text{ кДж}$$

Выше 140 °С начинается диссоциация NO_2 на NO и кислород.

Диоксид азота — очень энергичный окислитель. Многие вещества могут гореть в атмосфере NO_2, отнимая от него кислород. Диоксид серы окисляется им в триоксид, на чем основан нитрозный метод получения серной кислоты (см. § 131).

Пары NO_2 ядовиты. Вдыхание их вызывает сильное раздражение дыхательных путей и может привести к серьезному отравлению.

При растворении в воде NO_2 вступает в реакцию с водой, образуя азотную и азотистую кислоты:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

Поэтому диоксид азота можно считать смешанным ангидридом этих кислот.

Но азотистая кислота очень нестойка и быстро разлагается:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Поэтому практически взаимодействие диоксида азота с водой, особенно с горячей, идет согласно уравнению

$$6NO_2 + 2H_2O = 4HNO_3 + 2NO$$

которое можно получить сложением двух предыдущих уравнений, если предварительно первое из них умножить на три.

В присутствии воздуха образующийся оксид азота немедленно окисляется в диоксид азота, так что в этом случае NO_2 в конечном итоге полностью переходит в азотную кислоту:

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$$

Эта реакция используется в современных способах получения азотной кислоты.

Если растворять диоксид азота в щелочах, то образуется смесь солей азотной и азотистой кислот, например:

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

Оксид азота(III), или *азотистый ангидрид*, N_2O_3 представляет собой темно-синюю жидкость, уже при низких температурах разлагающуюся на NO и NO_2. Смесь равных объемов NO и NO_2 при охлаждении вновь образует N_2O_3:

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$$

Оксиду азота(III) соответствует азотистая кислота HNO_2.

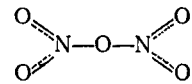
Оксид азота(V), или *азотный ангидрид*, N_2O_5 — белые кристаллы, уже при комнатной температуре постепенно разлагающиеся

на NO_2 и O_2. Он может быть получен действием фосфорного ангидрида на азотную кислоту:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3$$

Оксид азота (V) — очень сильный окислитель. Многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются. В воде оксид азота (V) хорошо растворяется с образованием азотной кислоты.

В твердом состоянии N_2O_5 образован нитратным ионом NO_3^- и ионом нитрония NO_2^+. Последний содержит такое же число электронов, что и молекула CO_2 и, подобно последней, имеет линейное строение: $O=\overset{+}{N}=O$. В парáх молекула N_2O_5 симметрична; ее строение может быть представлено следующей валентной схемой, в которой пунктиром показаны трехцентровые связи (ср. с валентной схемой молекулы азотной кислоты на стр. 134):



141. Азотистая кислота. Если нагревать нитрат калия или натрия, то они теряют часть кислорода и переходят в соли азотистой кислоты HNO_2. Разложение идет легче в присутствии свинца, связывающего выделяющийся кислород:

$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO$$

Соли азотистой кислоты — нитриты — образуют кристаллы, хорошо растворимые в воде (за исключением нитрита серебра). Нитрит натрия $NaNO_2$ применяется при производстве различных красителей.

При действии на раствор какого-нибудь нитрита разбавленной серной кислотой получается свободная азотистая кислота:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_2$$

Она принадлежит к числу слабых кислот ($K = 4 \cdot 10^{-4}$) и известна только в сильно разбавленных водных растворах. При концентрировании раствора или при его нагревании азотистая кислота распадается:

$$2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$$

Степень окисленности азота в азотистой кислоте равна +3, т. е. является промежуточной между низшими и высшей из возможных значений степени окисленности азота. Поэтому HNO_2 проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Под действием восстановителей она восстанавливается (обычно до NO), а в реакциях с окислителями — окисляется до HNO_3. Примерами могут служить следующие реакции:

$$2HNO_2 + 2KI + H_2SO_4 = 2NO\uparrow + I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5HNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

142. Азотная кислота. Чистая азотная кислота HNO_3 — бесцветная жидкость плотностью 1,51 г/см^3, при —42 °С застывающая в прозрачную кристаллическую массу. На воздухе она, подобно концентрированной соляной кислоте, «дымит», так как пары ее образуют с влагой воздуха мелкие капельки тумана.

Азотная кислота не отличается прочностью. Уже под влиянием света она постепенно разлагается:

$$4HNO_3 = 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$$

Чем выше температура и чем концентрированнее кислота, тем быстрее идет разложение. Выделяющийся диоксид азота растворяется в кислоте и придает ей бурую окраску.

Азотная кислота принадлежит к числу наиболее сильных кислот; в разбавленных растворах она полностью распадается на ионы H^+ и NO_3^-.

Характерным свойством азотной кислоты является ее ярко выраженная окислительная способность. Азотная кислота — один из энергичнейших окислителей. Многие неметаллы легко окисляются ею, превращаясь в соответствующие кислоты. Так, сера при кипячении с азотной кислотой постепенно окисляется в серную кислоту, фосфор — в фосфорную. Тлеющий уголек, погруженный в концентрированную HNO_3, ярко разгорается.

Азотная кислота действует почти на все металлы (за исключением золота, платины, тантала, родия, иридия), превращая их в нитраты, а некоторые металлы — в оксиды.

Концентрированная HNO_3 пассивирует некоторые металлы. Еще Ломоносов открыл, что железо, легко растворяющееся в разбавленной азотной кислоте, не растворяется в холодной концентрированной HNO_3. Позже было установлено, что аналогичное действие азотная кислота оказывает на хром и алюминий. Эти металлы переходят под действием концентрированной азотной кислоты в пассивное состояние (см. § 100).

Степень окисленности азота в азотной кислоте равна +5. Выступая в качестве окислителя, HNO_3 может восстанавливаться до различных продуктов:

+IV	+III	+II	+I	0	-III
NO_2	N_2O_3	NO	N_2O	N_2	NH_4NO_3

Какое из этих веществ образуется, т. е. насколько глубоко восстанавливается азотная кислота в том или ином случае, зависит от природы восстановителя и от условий реакции, прежде всего от концентрации кислоты. Чем выше концентрация HNO_3, тем менее глубоко она восстанавливается. При реакциях с концентрированной кислотой чаще всего выделяется NO_2. При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с малоактивными металлами, например, с медью, выделяется NO. В случае более активных металлов — железа, цинка — образуется N_2O. Сильно разбавленная

азотная кислота взаимодействует с активными металлами — цинком, магнием, алюминием — с образованием иона аммония, дающего с кислотой нитрат аммония. Обычно одновременно образуются несколько продуктов.

Для иллюстрации приведем схемы реакций окисления некоторых металлов азотной кислотой *:

$$Cu + HNO_3\ (конц.) \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2\uparrow + H_2O$$
$$Cu + HNO_3\ (разбавл.) \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO\uparrow + H_2O$$
$$Mg + HNO_3\ (разбавл.) \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + H_2O$$
$$Zn + HNO_3\ (очень\ разбавл.) \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$$

При действии азотной кислоты на металлы водород, как правило, не выделяется.

При окислении неметаллов концентрированная азотная кислота, как и в случае металлов, восстанавливается до NO_2, например

$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Более разбавленная кислота обычно восстанавливается до NO, например:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$$

Приведенные схемы иллюстрируют наиболее типичные случаи взаимодействия азотной кислоты с металлами и неметаллами. Вообще же, окислительно-восстановительные реакции, идущие с участием HNO_3, протекают сложно.

Смесь, состоящая из 1 объема азотной и 3—4 объемов концентрированной соляной кислоты, называется *царской водкой*. Царская водка растворяет некоторые металлы, не взаимодействующие с азотной кислотой, в том числе и «царя металлов» — золото. Действие ее объясняется тем, что азотная кислота окисляет соляную с выделением свободного хлора и образованием *хлороксида азота*(III), или *хлорида нитрозила*, NOCl:

$$\overset{+V}{H}NO_3 + 3HCl = Cl_2 + 2H_2O + \overset{+III}{N}OCl$$

Хлорид нитрозила является промежуточным продуктом реакции и разлагается:

$$2NOCl = 2NO + Cl_2$$

Хлор в момент выделения состоит из атомов, что и обусловливает высокую окислительную способность царской водки. Реакции окисления золота и платины протекают в основном согласно следующим уравнениям:

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$
$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl = 3PtCl_4 + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

* Учащемуся рекомендуется самому составить полные уравнения этих реакций.

С избытком соляной кислоты хлорид золота(III) и хлорид платины(IV) образуют комплексные соединения $H[AuCl_4]$ и $H_2[PtCl_6]$.

На многие органические вещества азотная кислота действует так, что один или несколько атомов водорода в молекуле органического соединения замещаются нитрогруппами — NO_2. Этот процесс называется нитрованием и имеет большое значение в органической химии.

Электронная структура молекулы HNO_3 рассмотрена в § 44.

Азотная кислота — одно из важнейших соединений азота: в больших количествах она расходуется в производстве азотных удобрений, взрывчатых веществ и органических красителей, служит окислителем во многих химических процессах, используется в производстве серной кислоты по нитрозному способу, применяется для изготовления целлюлозных лаков, кинопленки.

Соли азотной кислоты называются нитратами. Все они хорошо растворяются в воде, а при нагревании разлагаются с выделением кислорода. При этом нитраты наиболее активных металлов переходят в нитриты:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2\uparrow$$

Нитраты большинства остальных металлов при нагревании распадаются на оксид металла, кислород и диоксид азота. Например:

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Наконец, нитраты наименее активных металлов (например, серебра, золота) разлагаются при нагревании до свободного металла:

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Легко отщепляя кислород, нитраты при высокой температуре являются энергичными окислителями. Их водные растворы, напротив, почти не проявляют окислительных свойств.

Наиболее важное значение имеют нитраты натрия, калия, аммония и кальция, которые на практике называются селитрами.

Нитрат натрия $NaNO_3$, или *натриевая селитра*, иногда называемая также *чилийской селитрой*, встречается в большом количестве в природе только в Чили.

Нитрат калия KNO_3, или *калийная селитра*, в небольших количествах также встречается в природе, но главным образом получается искусственно при взаимодействии нитрата натрия с хлоридом калия.

Обе эти соли используются в качестве удобрений, причем нитрат калия содержит два необходимых растениям элемента: азот и калий. Нитраты натрия и калия применяются также при стекловарении и в пищевой промышленности для консервирования продуктов.

Нитрат кальция $Ca(NO_3)_2$, или *кальциевая селитра*, получается в больших количествах нейтрализацией азотной кислоты известью; применяется как удобрение.

Нитрат аммония NH_4NO_3 — см. стр. 390.

143. Промышленное получение азотной кислоты. Современные промышленные способы получения азотной кислоты основаны на каталитическом окислении аммиака кислородом воздуха. При описании свойств аммиака (см. § 137) было указано, что он горит в кислороде, причем продуктами реакции являются вода и свободный азот. Но в присутствии катализаторов окисление аммиака кислородом может протекать иначе. Если пропускать смесь аммиака с воздухом над катализатором, то при 750 °С и определенном составе смеси происходит почти полное превращение NH_3 в NO:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O \qquad +907 \text{ кДж}$$

Образовавшийся NO легко переходит в NO_2, который с водой в присутствии кислорода воздуха дает азотную кислоту (см. § 140).

В качестве катализаторов при окислении аммиака используют сплавы на основе платины.

Получаемая окислением аммиака азотная кислота имеет концентрацию, не превышающую 60 %. При необходимости ее концентрируют.

Промышленностью выпускается разбавленная азотная кислота концентрацией 55, 47 и 45 %, а концентрированная — 98 и 97 %. Концентрированную кислоту перевозят в алюминиевых цистернах, разбавленную — в цистернах из кислотоупорной стали.

144. Круговорот азота в природе. При гниении органических веществ значительная часть содержащегося в них азота превращается в аммиак, который под влиянием живущих в почве нитрифицирующих бактерий окисляется затем в азотную кислоту. Последняя, вступая в реакцию с находящимися в почве карбонатами, например с карбонатом кальция $CaCO_3$, образует нитраты:

$$2HNO_3 + CaCO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Некоторая же часть азота всегда выделяется при гниении в свободном виде в атмосферу. Свободный азот выделяется также при горении органических веществ, при сжигании дров, каменного угля, торфа. Кроме того, существуют бактерии, которые при недостаточном доступе воздуха могут отнимать кислород от нитратов, разрушая их с выделением свободного азота. Деятельность этих денитрифицирующих бактерий приводит к тому, что часть азота из доступной для зеленых растений формы (нитраты) переходит в недоступную (свободный азот). Таким образом, далеко не весь азот, входивший в состав погибших растений, возвращается обратно в почву; часть его постепенно выделяется в свободном виде.

Непрерывная убыль минеральных азотных соединений давно должна была бы привести к полному прекращению жизни на Земле, если бы в природе не существовали процессы, возмещающие потери азота. К таким процессам относятся прежде всего происходящие в атмосфере электрические разряды, при которых всегда образуется некоторое количество оксидов азота; последние с водой дают азотную кислоту, превращающуюся в почве в нитраты. Другим источником пополнения азотных соединений почвы является жизнедеятельность так называемых азотобактерий, способных усваивать атмосферный азот. Некоторые из этих бактерий поселяются на корнях растений из семейства бобовых, вызывая образование характерных вздутий — «клубеньков», почему они и получили название клубеньковых бактерий. Усваивая атмосферный азот, клубеньковые бактерии перерабатывают его в азотные соединения, а растения, в свою очередь, превращают последние в белки и другие сложные вещества.

Таким образом, в природе совершается непрерывный круговорот азота. Однако ежегодно с урожаем с полей убираются наиболее богатые белками части растений, например зерно. Поэтому в почву необходимо вносить удобрения, возмещающие убыль в ней важнейших элементов питания растений.

Изучение вопросов питания растений и повышения урожайности последних путем применения удобрений является предметом специальной отрасли химии, получившей название агрохимии. Большой вклад в развитие этой науки внесен французским ученым Ж. Б. Буссенго (1802—1887), немецким химиком Ю. Либихом (1803—1873) и русским ученым Д. Н. Прянишниковым *.

ФОСФОР (PHOSPHORUS)

145. Фосфор в природе. Получение и свойства фосфора. Фосфор принадлежит к числу довольно распространенных элементов; содержание его в земной коре составляет около 0,1 % (масс.). Вследствие легкой окисляемости фосфор в свободном состоянии в природе не встречается.

Из природных соединений фосфора самым важным является ортофосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$, который в виде минерала *фосфорита* иногда образует большие залежи. В СССР богатейшие месторождения фосфоритов находятся в Южном Казахстане в горах Каратау. Часто встречается также минерал *апатит*, содержащий, кроме $Ca_3(PO_4)_2$, еще CaF_2 или $CaCl_2$. Огромные залежи апатита были открыты в двадцатых годах нашего столетия на Кольском

* Дмитрий Николаевич Прянишников (1865—1948) — академик, Герой Социалистического Труда, лауреат Ленинской и Государственных премий, основоположник и руководитель советской школы агрохимиков. Автор многочисленных научных трудов, в том числе по вопросам азотного питания растений.

полуострове. Это месторождение по своим запасам самое большое в мире.

Фосфор, как и азот, необходим для всех живых существ, так как он входит в состав некоторых белков как растительного, так и животного происхождения. В растениях фосфор содержится главным образом в белках семян, в животных организмах — в белках молока, крови, мозговой и нервной тканей. Кроме того, большое количество фосфора содержится в костях позвоночных животных в основном в виде соединений $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ и $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 \cdot H_2O$. В виде кислотного остатка фосфорной кислоты фосфор входит в состав нуклеиновых кислот — сложных органических полимерных соединений, содержащихся во всех живых организмах. Эти кислоты принимают непосредственное участие в процессах передачи наследственных свойств живой клетки.

Сырьем для получения фосфора и его соединений служат фосфориты и апатиты. Природный фосфорит или апатит измельчают, смешивают с песком и углем и накаливают в печах с помощью электрического тока без доступа воздуха.

Чтобы понять происходящую реакцию, представим фосфат кальция как соединение оксида кальция с фосфорным ангидридом ($3CaO \cdot P_2O_5$); песок же состоит в основном из диоксида кремния SiO_2. При высокой температуре диоксид кремния вытесняет фосфорный ангидрид и, соединяясь с оксидом кальция, образует легкоплавкий силикат кальция $CaSiO_3$, а фосфорный ангидрид восстанавливается углем до свободного фосфора:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$$
$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO$$

Складывая оба уравнения, получаем:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 2P + 5CO$$

Фосфор выделяется в виде паров, которые конденсируются в приемнике под водой.

Фосфор образует несколько аллотропических видоизменений.

Белый фосфор получается в твердом состоянии при быстром охлаждении паров фосфора; его плотность 1,83 г/см^3. В чистом виде белый фосфор совершенно бесцветен и прозрачен; продажный продукт обычно окрашен в желтоватый цвет и по внешнему виду похож на воск. На холоду белый фосфор хрупок, но при температуре выше 15 °С становится мягким и легко режется ножом.

На воздухе белый фосфор очень быстро окисляется и при этом светится в темноте. Отсюда произошло название «фосфор», которое в переводе с греческого означает «светоносный». Уже при слабом нагревании, для чего достаточно простого трения, фосфор воспламеняется и сгорает, выделяя большое количество теплоты. Фосфор может и самовоспламениться на воздухе вследствие выде-

ления теплоты при окислении. Чтобы защитить белый фосфор от окисления, его сохраняют под водой. В воде белый фосфор нерастворим; хорошо растворяется в сероуглероде.

Белый фосфор имеет молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся тетраэдрические молекулы P_4. Прочность связи между атомами в этих молекулах сравнительно невелика. Это объясняет высокую химическую активность белого фосфора.

Белый фосфор — сильный яд, даже в малых дозах действующий смертельно.

Если белый фосфор долго нагревать без доступа воздуха при 250—300 °С, то он превращается в другое видоизменение фосфора, имеющее красно-фиолетовый цвет и называемое красным фосфором. Такое же превращение происходит, но только очень медленно, под действием света.

Красный фосфор по своим свойствам резко отличается от белого: он очень медленно окисляется на воздухе, не светится в темноте, загорается только при 260 °С, не растворяется в сероуглероде и неядовит. Плотность красного фосфора составляет 2,0—2,4 г/см^3. Переменное значение плотности обусловлено тем, что красный фосфор состоит из нескольких форм. Их структура не вполне выяснена, однако известно, что они являются полимерными веществами.

При сильном нагревании красный фосфор, не плавясь, испаряется (сублимируется). При охлаждении паров получается белый фосфор.

Черный фосфор образуется из белого при нагревании его до 200—220 °С под очень высоким давлением. По виду он похож на графит, жирен на ощупь и тяжелее других видоизменений; его плотность равна 2,7 г/см^3. Черный фосфор — полупроводник.

Применение фосфора весьма разнообразно. Большое количество его расходуется на производство спичек.

При изготовлении спичек применяется красный фосфор; он содержится в массе, которая наносится на спичечную коробку. Головка же спички состоит из смеси горючих веществ с бертолетовой солью и соединениями, катализирующими распад соли (MnO_2, Fe_2O_3 и др.).

Кроме спичечного производства, фосфор применяется в металлургии. Он используется для получения некоторых полупроводников — фосфида галлия GaP, фосфида индия InP. В состав других полупроводников он вводится в очень небольших количествах в качестве необходимой добавки. Кроме того, он входит в состав некоторых металлических материалов, например оловянистых бронз.

При горении фосфора образуется густой белый дым; поэтому белым фосфором снаряжают боеприпасы (артиллерийские снаряды, авиабомбы и др.), предназначенные для образования дымовых завес. Большое количество фосфора идет на производство

фосфорорганических препаратов, к числу которых относятся весьма эффективные средства уничтожения насекомых-вредителей.

Свободный фосфор чрезвычайно активен. Он непосредственно взаимодействует со многими простыми веществами с выделением большого количества теплоты. Легче всего фосфор соединяется с кислородом, затем с галогенами, серой и со многими металлами, причем в последнем случае образуются фосфиды, аналогичные нитридам, — например Ca_3P_2, Mg_3P_2 и др. Все эти свойства особенно резко проявляются у белого фосфора; красный фосфор реагирует менее энергично, черный вообще с трудом вступает в химические взаимодействия.

146. Соединения фосфора с водородом и галогенами. С водородом фосфор образует газообразный *фосфористый водород*, или *фосфин*, PH_3. Его можно получить кипячением белого фосфора с раствором щелочи или действием соляной кислоты на фосфид кальция Ca_3P_2:

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3\uparrow$$

Фосфин — бесцветный газ с чесночным запахом, *очень ядовитый* *. При его горении образуются фосфорный ангидрид и вода:

$$2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O$$

Основные свойства выражены у фосфина слабее, чем у аммиака. Он образует соли только с наиболее сильными кислотами, например $HClO_4$, HCl. В этих солях катионом является ион *фосфония* PH_4^+. Примером может служить *хлорид фосфония* PH_4Cl. Соли фосфония — очень непрочные соединения; при взаимодействии с водой они разлагаются на галогеноводород и фосфин.

Фосфор непосредственно соединяется со всеми галогенами с выделением большого количества теплоты. Практическое значение имеют главным образом соединения фосфора с хлором.

Хлорид фосфора(III), или *треххлористый фосфор*, PCl_3 получается при пропускании хлора над расплавленным фосфором. Он представляет собой жидкость, кипящую при 75 °С.

При действии воды PCl_3 полностью гидролизуется с образованием хлороводорода и фосфористой кислоты H_3PO_3:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

При пропускании хлора в треххлористый фосфор получается *хлорид фосфора*(V), или *пятихлористый фосфор*, PCl_5, который при обычных условиях образует твердую белую массу. Пятихлористый фосфор тоже разлагается водой с образованием хлороводорода и фосфорной кислоты. Аналогичные соединения фосфор образует с бромом, иодом и фтором; однако для иода соединение состава PI_5 неизвестно.

* Одновременно с фосфином иногда образуется небольшое количество жидкого *дифосфина* P_2H_4, пары которого самовоспламеняются на воздухе.

Хлориды фосфора применяются при синтезах различных органических веществ.

147. Оксиды и кислоты фосфора. К важнейшим оксидам фосфора принадлежат P_2O_3 и P_2O_5.

Оксид фосфора(III), или *фосфористый ангидрид*, P_2O_3 получается при медленном окислении фосфора или когда фосфор сгорает при недостаточном доступе кислорода. Это белые кристаллы, плавящиеся при 23,8 °С. Молекулярная масса его при низких температурах соответствует формуле P_4O_6. При действии холодной воды оксид фосфора(III) медленно взаимодействует с ней, образуя *фосфористую кислоту* H_3PO_3. Как оксид фосфора(III), так и фосфористая кислота обладают сильно выраженными восстановительными свойствами.

Оксид фосфора(V), или *фосфорный ангидрид*, P_2O_5 образуется при горении фосфора на воздухе или в кислороде в виде белой объемистой снегообразной массы. Плотность его пара соответствует формуле P_4O_{10}.

Оксид фосфора(V) жадно соединяется с водой и потому применяется как очень сильное водоотнимающее средство. На воздухе оксид фосфора(V), притягивая влагу, быстро превращается в расплывающуюся массу метафосфорной кислоты.

Фосфорные кислоты. Оксиду фосфора(V) отвечает несколько кислот. Важнейшая из них — это ортофосфорная кислота H_3PO_4, называемая обычно просто фосфорной. Другие фосфорные кислоты представляют собою полимерные соединения. В анионе всех фосфорных кислот атом фосфора, находящийся в состоянии sp^3-гибридизации, окружен четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдра. Ортофосфорная кислота построена из изолированных тетраэдров, в других фосфорных кислотах тетраэдры PO_4 объединены через атомы кислорода в агрегаты, содержащие от двух до весьма большого числа — порядка 10^5 — атомов фосфора.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 образует бесцветные прозрачные кристаллы, плавящиеся при 42,35 °С. В воде она растворяется очень хорошо.

Ортофосфорная кислота не принадлежит к числу сильных кислот. Константы ее диссоциации равны: $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 10^{-12}$. Будучи трехосновной, она образует три ряда солей: средние и кислые с одним или с двумя атомами водорода в кислотном остатке. Средние соли фосфорной кислоты называют ортофосфатами или просто фосфатами, кислые — гидрофосфатами:

Na_3PO_4; $Ca_3(PO_4)_2$ — трехзамещенные, или средние фосфаты

Na_2HPO_4; $CaHPO_4$ — двухзамещенные фосфаты, или гидрофосфаты

NaH_2PO_4; $Ca(H_2PO_4)_2$ — однозамещенные фосфаты, или дигидрофосфаты

Дигидрофосфаты растворимы в воде; из гидрофосфатов и средних фосфатов хорошо растворимы лишь соли щелочных металлов и аммония.

В водных растворах фосфаты гидролизуются. При этом растворы средних солей щелочных металлов имеют сильно щелочную реакцию. Например, pH 1 % раствора Na_3PO_4 равен 12,1. В случае кислых солей гидролиз сопровождается диссоциацией кислотного остатка (см. § 92). Поэтому растворы гидрофосфатов щелочных металлов имеют слабо щелочную реакцию, а растворы дигидрофосфатов этих металлов — слабокислую. Например, pH 1 % раствора Na_2HPO_4 равен 8,9, а NaH_2PO_4 — 6,4.

В лаборатории фосфорную кислоту можно получать окислением фосфора 30 %-ной HNO_3. Реакция протекает согласно уравнению:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$$

В промышленности фосфорную кислоту получают двумя методами: экстракционным и термическим. В основе экстракционного метода лежит обработка природных фосфатов серной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$$

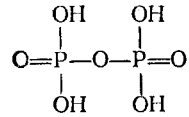
Образующуюся фосфорную кислоту отфильтровывают от сульфата кальция и концентрируют выпариванием. Термический метод состоит в восстановлении природных фосфатов до свободного фосфора с последующим его сжиганием и растворением образующегося фосфорного ангидрида в воде. Получаемая по этому методу *термическая фосфорная кислота* отличается более высокой чистотой и повышенной концентрацией.

Помимо производства удобрений (см. § 148), фосфорную кислоту используют при изготовлении реактивов, многих органических веществ, для создания защитных покрытий на металлах. Фосфаты кальция и аммония применяются при производстве эмалей, в фармацевтической промышленности.

Все другие фосфорные кислоты представляют собой продукты соединения тетраэдров PO_4. В большинстве своем эти кислоты не выделены в свободном состоянии, а известны в виде смесей, в водных растворах или в виде солей. В зависимости от способа соединения групп PO_4 в фосфатные комплексы эти кислоты разделяются на *полифосфорные* и *метафосфорные* кислоты. Полифосфорные кислоты и их соли — полифосфаты — построены из цепочек —PO_3—O—PO_3—. В метафосфорных кислотах и их солях — метафосфатах — тетраэдры PO_4 образуют кольца.

Из полифосфорных кислот в кристаллическом состоянии выделена только простейшая *двуфосфорная* (или *пирофосфорная*) *кислота* $H_4P_2O_7$, образующая бесцветные кристаллы, плавящиеся при 61 °C. Ион $P_2O_7^{4-}$ построен из двух тетраэдров PO_4 с общим атомом

кислорода. Структурная формула двуфосфорной кислоты:



Двуфосфорная кислота хорошо растворяется в воде и является несколько более сильной кислотой, чем H_3PO_4 ($K_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 10^{-2}$, $K_3 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 4 \cdot 10^{-10}$). Ее соли называются дифосфатами, или пирофосфатами.

Метафосфорные кислоты имеют общую формулу $H_nP_nO_{3n}$, где n может принимать значения от 3 до 8; однако часто их состав выражают простейшей формулой HPO_3. Эти кислоты представляют собою стеклообразные вещества. В раствор они переходят в виде полимеров, имеющих кольцевую структуру. С течением времени кольца расщепляются и образуются цепные полифосфорные кислоты. *Метафосфорные кислоты ядовиты.* Известны соли метафосфорных кислот — метафосфаты. Некоторые из них выделены в виде кристаллов, например $Na_3P_3O_9$, $Na_4P_4O_{12}$, $Ca_3(P_3O_9)_2$. Метафосфаты применяются для умягчения воды и снижения ее коррозионной активности, для удаления накипи с паровых котлов, а также входят в состав некоторых моющих средств.

148. Минеральные удобрения. Как уже указывалось выше, для повышения урожайности сельскохозяйственных культур огромное значение имеет внесение в почву элементов, необходимых для роста и развития растений. Эти элементы вносятся в почву в виде органических (навоз, торф и др.) и минеральных (продукты химической переработки минерального сырья) удобрений. Производство последних является одной из важнейших отраслей химической промышленности.

К важнейшим минеральным удобрениям принадлежат фосфорные удобрения. Природные соединения фосфора — фосфориты и апатиты — содержат фосфор в виде нерастворимого среднего фосфата $Ca_3(PO_4)_2$, который плохо усваивается растениями. Для получения легко усваиваемых удобрений фосфориты подвергают химической переработке, заключающейся в превращении средней соли в кислую. Таким путем приготовляют наиболее важные фосфорные удобрения — суперфосфат, двойной суперфосфат и преципитат.

Для получения *суперфосфата* мелко размолотый природный фосфорит смешивают с серной кислотой. Смесь энергично перемешивают и загружают в непрерывно действующие камеры, где реакция заканчивается:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$$

В результате получается смесь сульфата кальция с дигидрофосфатом $Ca(H_2PO_4)_2$, сравнительно легко растворимым в воде. Эта

смесь в измельченном или гранулированном виде и называется суперфосфатом.

Простой суперфосфат — удобрение со сравнительно невысоким содержанием питательных веществ.

Двойной суперфосфат представляет собой продукт разложения природного фосфата фосфорной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

В двойном суперфосфате отсутствует сульфат кальция, что снижает затраты на его перевозку и внесение в почву.

Преципитат представляет собой фосфорное удобрение, в состав которого входит гидрофосфат кальция $CaHPO_4$, нерастворимый в воде, но растворяющийся при его внесении в кислые почвы.

Описанные выше фосфорные удобрения называются простыми, так как содержат только один из необходимых растениям элементов. Более перспективными являются сложные минеральные удобрения, содержащие несколько питательных веществ (аммофос, нитрофоска и др.).

Аммофос получают путем взаимодействия фосфорной кислоты с аммиаком. В зависимости от степени нейтрализации образуется моноаммонийфосфат $NH_4H_2PO_4$ или диаммонийфосфат $(NH_4)_2HPO_4$.

Нитрофоска — тройное удобрение, содержащее азот, фосфор и калий. Получают нитрофоску сплавлением гидрофосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$, нитрата аммония NH_4NO_3 и хлорида (или сульфата) калия.

До революции производства минеральных удобрений в России практически не было; вся продукция нескольких мелких заводов составляла в 1913 г. около 89 тыс. т. Строительство новых заводов началось в нашей стране лишь в 1925—1926 гг. и приобрело в дальнейшем большой размах.

В 1985 г. выработано минеральных удобрений (в пересчете на 100 % питательных веществ) 33,2 млн. т, а в 1990 г. их выпуск должен достичь 41—43 млн. т. Одновременно с ростом количества производимых удобрений будет улучшен и их ассортимент, предполагается значительно увеличить производство наиболее эффективных комбинированных и сложных удобрений.

О микроудобрениях см. стр. 558.

МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ

149. Мышьяк (Arsenicum). Мышьяк встречается в природе большей частью в соединениях с металлами или серой и лишь изредка в свободном состоянии. Содержание мышьяка в земной коре составляет 0,0005 % (масс.).

Обычно мышьяк получают из *мышьяковистого колчедана* FeAsS. При его нагревании в атмосфере воздуха образуется оксид

мышьяка(III) As_2O_3, который далее восстанавливают углем до свободного мышьяка.

Подобно фосфору, мышьяк существует в нескольких аллотропических модификациях. Наиболее устойчив при обычных условиях и при нагревании *металлический*, или *серый*, *мышьяк*. Он образует серо-стальную хрупкую кристаллическую массу с металлическим блеском на свежем изломе. Плотность серого мышьяка равна 5,72 г/см^3. При нагревании под нормальным давлением он сублимируется. В отличие от других модификаций, серый мышьяк обладает металлической электрической проводимостью.

В воде мышьяк нерастворим. На воздухе при комнатной температуре он окисляется очень медленно, а при сильном нагревании сгорает, образуя белый оксид As_2O_3 и распространяя характерный чесночный запах. При высокой температуре мышьяк непосредственно взаимодействует со многими элементами. Сильные окислители переводят его в мышьяковую кислоту, например:

$$2As + 5Cl_2 + 8H_2O = 2H_3AsO_4 + 10HCl$$

Как свободный мышьяк, так и все его соединения — сильные яды.

В соединениях мышьяк проявляет степень окисленности +5, +3 и −3.

Гидрид мышьяка, или *арсин*, AsH_3 представляет собой бесцветный, очень ядовитый газ с характерным чесночным запахом, мало растворимый в воде. Арсин образуется при восстановлении всех соединений мышьяка водородом в момент выделения. Например:

$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3\uparrow + 6ZnSO_4 + 3H_2O$$

Арсин сравнительно нестоек и при нагревании легко разлагается на водород и свободный мышьяк. Это свойство арсина используется для открытия мышьяка в различных веществах. На анализируемое вещество действуют восстановителем и, если в нем содержится какое-либо соединение мышьяка или мышьяк в свободном состоянии, то образуется AsH_3. Далее продукты восстановления нагревают, арсин разлагается, а выделяющийся мышьяк образует на холодных частях прибора характерный черный блестящий налет, называемый «мышьяковым зеркалом».

С некоторыми металлами мышьяк образует соединения — а р с е н и д ы, многие из которых можно рассматривать как продукты замещения водорода в арсине атомами металла — например, Cu_3As, Ca_3As_2.

С кислородом мышьяк образует два оксида: As_2O_3 и As_2O_5.

Оксид мышьяка(III), или *мышьяковистый ангидрид*, As_2O_3 образуется при сгорании мышьяка на воздухе или при прокаливании мышьяковых руд. Это вещество белого цвета, которое называют *белым мышьяком*. Оксид мышьяка(III) довольно плохо растворяется в воде: насыщенный при 15 °С раствор содержит всего 1,5 %

As_2O_3. При растворении в воде оксид мышьяка(III) взаимодействует с нею, и образуется гидроксид мышьяка(III) или мышьяковистая кислота:

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2As(OH)_3$$

Гидроксид мышьяка(III) амфотерен, но у него преобладают кислотные свойства.

Ортомышьяковистая (или *мышьяковистая*) *кислота* H_3AsO_3 в свободном состоянии не получена и известна лишь в водном растворе, в котором устанавливается равновесие:

$$H_3AsO_3 \rightleftarrows H_2O + HAsO_2$$

Это равновесие сильно смещено вправо, т. е. преобладающей формой является *метамышьяковистая кислота* $HAsO_2$. Константа диссоциации этой кислоты $K = 6 \cdot 10^{-10}$. При действии щелочей на As_2O_3 получаются соли мышьяковистой кислоты — арсениты, — например

$$As_2O_3 + 6KOH = 2K_3AsO_3 + 3H_2O$$

Соединения мышьяка(III) проявляют восстановительные свойства; при их окислении получаются соединения мышьяка(V).

Мышьяковая кислота H_3AsO_4 при обычных условиях находится в твердом состоянии; она хорошо растворима в воде. По силе мышьяковая кислота почти равна фосфорной. Соли ее — арсенаты — очень похожи на соответствующие фосфаты. Известны также мета- и двумышьяковая кислоты. При прокаливании мышьяковой кислоты получается *оксид мышьяка*(V), или *мышьяковый ангидрид*, As_2O_5 в виде белой стеклообразной массы.

Кислотные свойства мышьяковой кислоты выражены значительно сильнее, чем у мышьяковистой. В этом проявляется рассмотренная на стр. 357 и 358 общая закономерность, согласно которой с повышением степени окисленности элемента кислотные свойства его гидроксидов усиливаются, а основные — ослабевают.

Будучи трехосновной, мышьяковая кислота образует средние (арсенаты) и кислые (гидро- и дигидроарсенаты) соли, например Na_3AsO_4, Na_2HAsO_4, NaH_2AsO_4.

В кислой среде мышьяковая кислота и арсенаты проявляют свойства окислителей.

В § 99 отмечалось, что электродные потенциалы процессов, протекающих с участием воды, ионов водорода или гидроксид-ионов, имеют тем бóльшую величину, чем кислее раствор. Иначе говоря, если в электрохимическом процессе принимает участие вода и продукты ее диссоциации, то окислитель сильнее проявляет окислительные свойства в кислой среде, а восстановитель сильнее проявляет восстановительные свойства в щелочной среде. Эта общая закономерность хорошо видна на примере соединений мышьяка. Мышьяковая кислота и ее соли в кислой среде взаимодействуют с восстановителями, переходя в мышьяковистую кислоту или в арсениты. Например:

$$K_3AsO_4 + 2KI + H_2SO_4 = K_3AsO_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

Здесь процесс восстановления описывается уравнением:

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e^- = AsO_3^{3-} + H_2O$$

а процесс окисления — уравнением:

$$2I^- = I_2 + 2e^-$$

Видно, что восстановление протекает с участием воды и ионов H^+, а окисление — без их участия. Следовательно, pH среды влияет только на потенциал процесса восстановления: чем меньше pH, тем выше этот потенциал и тем более сильным окислителем является ион AsO_4^{3-}.

В то же время в щелочной среде мышьяковистая кислота и ее соли легко окисляются, переходя в арсенаты, например:

$$K_3AsO_3 + I_2 + 2KOH = K_3AsO_4 + 2KI + H_2O$$

Здесь процесс восстановления описывается уравнением:

$$I_2 + 2e^- = 2I^-$$

а процесс окисления — уравнением:

$$AsO_3^{3-} + 2OH^- = AsO_4^{3-} + H_2O + 2e^-$$

В этом случае вода и ионы OH^- принимают участие только в окислении. Следовательно, здесь pH среды влияет лишь на потенциал процесса окисления: чем больше pH, тем ниже этот потенциал и тем более сильным восстановителем служит ион AsO_3^{3-}.

Таким образом, мы видим, что направление протекания окислительно-восстановительных реакций, идущих с участием воды и продуктов ее диссоциации, может изменяться при переходе от кислой среды к щелочной.

Сульфиды мышьяка. Если пропускать сероводород в подкисленный соляной кислотой раствор мышьяковистой кислоты, то образуется желтый осадок сульфида мышьяка(III) As_2S_3, нерастворимый в соляной кислоте. Происходящие реакции можно выразить уравнениями

$$H_3AsO_3 + 3HCl \rightleftarrows AsCl_3 + 3H_2O$$

$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 6HCl$$

Аналогично можно получить желтый осадок сульфида мышьяка(V) As_2S_5, действуя сероводородом на раствор мышьяковой кислоты в присутствии соляной кислоты:

$$H_3AsO_4 + 5HCl \rightleftarrows AsCl_5 + 4H_2O$$

$$2AsCl_5 + 5H_2S = As_2S_5\downarrow + 10HCl$$

При взаимодействии сульфидов мышьяка с сульфидами щелочных металлов Na_2S, K_2S или с сульфидом аммония $(NH_4)_2S$ образуются растворимые в воде соли *тиомышьяковистой* (H_3AsS_3) и *тиомышьяковой* (H_3AsS_4) кислот. Кислоты H_3AsS_3 и H_3AsS_4 можно рассматривать как соответствующие кислородсодержащие кислоты мышьяка, в которых весь кислород замещен серой:

$$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3$$

тиоарсенит натрия

$$As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4$$

тиоарсенат натрия

Применение свободного мышьяка ограничено. Но соединения мышьяка применяют в медицине, а также в сельском хозяйстве,

где они используются в качестве инсектицидов, т.е средств для уничтожения вредных насекомых.

Оксид мышьяка(III) применяется как яд для уничтожения грызунов.

150. Сурьма (Stibium). Сурьма обычно встречается в природе в соединении с серой — в виде *сурьмяного блеска*, или *антимонита*, Sb_2S_3. Несмотря на то, что содержание сурьмы в земной коре сравнительно невелико [0,00005 % (масс.)], сурьма была известна еще в глубокой древности. Это объясняется распространенностью в природе сурьмяного блеска и легкостью получения из него сурьмы. При прокаливании на воздухе сурьмяный блеск превращается в оксид сурьмы Sb_2O_3, из которого сурьма получается путем восстановления углем.

В свободном состоянии сурьма образует серебристо-белые кристаллы, обладающие металлическим блеском и имеющие плотность 6,68 г/см^3. Напоминая по внешнему виду металл, кристаллическая сурьма отличается хрупкостью и значительно хуже проводит теплоту и электрический ток, чем обычные металлы. Кроме кристаллической сурьмы, известны и другие ее аллотропические видоизменения.

Сурьму вводят в некоторые сплавы для придания им твердости. Сплав, состоящий из сурьмы, свинца и небольшого количества олова, называется *типографским металлом* или *гартом* и служит для изготовления типографского шрифта. Из сплава сурьмы со свинцом (от 5 до 15 % Sb) изготовляют пластины свинцовых аккумуляторов, листы и трубы для химической промышленности. Кроме того, сурьму применяют как добавку к германию для придания ему определенных полупроводниковых свойств.

В царской России, несмотря на наличие сырьевой базы, сурьму не получали. Выплавка сурьмы из отечественных руд началась лишь после Октябрьской революции.

В своих соединениях сурьма обнаруживает большое сходство с мышьяком, но отличается от него более сильно выраженными металлическими свойствами.

Стибин, или *гидрид сурьмы*, SbH_3 — ядовитый газ, образующийся в тех же условиях, что и арсин. При нагревании он еще легче, чем арсин, разлагается на сурьму и водород.

Сурьма образует соединения с металлами — антимониды, — которые можно рассматривать как продукты замещения водорода в стибине атомами металла. В этих соединениях сурьма, как и в SbH_3, имеет степень окисленности —3. Некоторые из антимонидов, в частности AlSb, GaSb и InSb, обладают полупроводниковыми свойствами и используются в электронной промышленности.

Оксид сурьмы(III), или *сурьмянистый ангидрид*, Sb_2O_3 — типичный амфотерный оксид с некоторым преобладанием основных свойств. В сильных кислотах, например серной и соляной, оксид

сурьмы(III) растворяется с образованием солей сурьмы(III):

$$Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Оксид сурьмы(III) растворяется также в щелочах с образованием солей *сурьмянистой* H_3SbO_3 или *метасурьмянистой* $HSbO_2$ кислоты. Например:

$$Sb_2O_3 + 2NaOH = 2NaSbO_2 + H_2O$$

Сурьмянистая кислота, или *гидроксид сурьмы*(III), $Sb(OH)_3$ получается в виде белого осадка при действии щелочей на соли сурьмы(III):

$$SbCl_3 + 3NaOH = Sb(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

Осадок легко растворяется как в избытке щелочи, так и в кислотах.

Соли сурьмы(III), как соли слабого основания, в водном растворе подвергаются гидролизу с образованием основных солей:

$$SbCl_3 + 2H_2O \rightleftarrows Sb(OH)_2Cl + 2HCl$$

Образующаяся основная соль $Sb(OH)_2Cl$ неустойчива и разлагается с отщеплением молекулы воды:

$$Sb(OH)_2Cl = SbOCl\downarrow + H_2O$$

В соли SbOCl группа SbO играет роль одновалентного металла; эту группу называют антимонилом. Полученная основная соль называется или *хлоридом антимонила*, или *хлороксидом сурьмы*.

Оксид сурьмы(V), или *сурьмяный ангидрид*, Sb_2O_5 обладает главным образом кислотными свойствами; ему соответствует *сурьмяная кислота*, существующая в водном растворе в нескольких формах. Соли сурьмяной кислоты называются антимонатами.

Сульфиды сурьмы Sb_2S_3 и Sb_2S_5 по свойствам аналогичны сульфидам мышьяка. Они представляют собой вещества оранжево-красного цвета, растворяющиеся в сульфидах щелочных металлов и аммония с образованием тиосолей. Сульфиды сурьмы используются при производстве спичек и в резиновой промышленности.

151. Висмут (Bismuthum). Последний член подгруппы — висмут — характеризуется преобладанием металлических свойств над неметаллическими и может рассматриваться как металл.

Висмут — мало распространенный в природе элемент: содержание его в земной коре составляет 0,00002 % (масс.). В природе он встречается как в свободном состоянии, так и в виде соединений — *висмутовой охры* Bi_2O_3 и *висмутового блеска* Bi_2S_3.

В свободном состоянии висмут представляет собой блестящий розовато-белый хрупкий металл плотностью 9,8 г/см^3. Его применяют как в чистом виде, так и в сплавах. Чистый висмут используют главным образом в энергетических ядерных реакторах в качестве теплоносителя. С некоторыми металлами висмут

образует легкоплавкие сплавы; например, сплав висмута со свинцом, оловом и кадмием плавится при 70 °С. Эти сплавы применяют, в частности, в автоматических огнетушителях, действие которых основано на расплавлении пробки, изготовленной из такого сплава. Кроме того, они используются как припои.

На воздухе висмут при комнатной температуре не окисляется, но при сильном нагревании сгорает, образуя оксид висмута Bi_2O_3. Соляная и разбавленная серная кислоты на висмут не действуют. Он растворяется в азотной кислоте невысокой концентрации и в горячей концентрированной серной:

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$2Bi + 6H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

Висмутин, или *гидрид висмута,* BiH_3 очень нестоек и разлагается уже при комнатной температуре.

Оксид висмута (III) Bi_2O_3 образуется при прокаливании висмута на воздухе, а также при разложении нитрата висмута. Он имеет основной характер и растворяется в кислотах с образованием солей висмута (III).

Гидроксид висмута (III), или *гидроокись висмута,* $Bi(OH)_3$ получается в виде белого осадка при действии щелочей на растворимые соли висмута:

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$$

Гидроксид висмута (III) — очень слабое основание. Поэтому соли висмута (III) легко подвергаются гидролизу, переходя в основные соли, мало растворимые в воде.

Нитрат висмута, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, выкристаллизовывается из раствора, получающегося в результате взаимодействия висмута с азотной кислотой. Он растворяется в небольшом количестве воды, подкисленной азотной кислотой. При разбавлении раствора водой происходит гидролиз и выпадают основные соли, состав которых зависит от условий. Часто образуется соль состава $BiONO_3$. Радикал BiO — висмутил — играет роль одновалентного металла:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftarrows BiONO_3 + 2HNO_3$$

Хлорид висмута $BiCl_3$ — гигроскопичные кристаллы, гидролизующиеся водой до хлорида висмутила BiOCl.

Сульфид висмута Bi_2S_3 образуется в виде черно-бурого осадка при действии сероводорода на растворы солей висмута. Осадок не растворяется в сульфидах щелочных металлов и аммония: в отличие от мышьяка и сурьмы, висмут не образует тиосолей.

Соединения висмута (III) применяются в медицине и ветеринарии.

Действием очень сильных окислителей на соединения висмута (III) можно получить соединения висмута (V). Важнейшие из

них это висмутаты — соли не выделенной в свободном состоянии висмутовой кислоты, например висмутат калия $KBiO_3$. Эти соединения представляют собой очень сильные окислители.

Глава XV ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

Главную подгруппу четвертой группы периодической системы образуют пять элементов — *углерод*, *кремний*, *германий*, *олово* и *свинец*.

При переходе от углерода к свинцу размеры атомов возрастают. Поэтому следует ожидать, что способность к присоединению электронов, а следовательно, и неметаллические свойства будут при этом ослабевать, легкость же отдачи электронов — возрастать. Действительно, уже у германия проявляются металлические свойства, а у олова и свинца они преобладают над неметаллическими. Таким образом, только первые два члена описываемой группы являются неметаллами, германий причисляют и к металлам, и к неметаллам, олово и свинец — металлы.

Для элементов рассматриваемой группы характерны степени окисленности +2 и +4. Соединения углерода и кремния, в которых

Таблица 28. Некоторые свойства углерода и его аналогов

	Углерод *	Кремний	Германий	Олово	Свинец
Строение внешнего электронного слоя атома	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Энергия ионизации атома $Э \rightarrow Э^+$, эВ	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Относительная электроотрицательность	2,5	1,8	1,8	1,8	1,9
Радиус атома, нм	0,077	0,134	0,139	0,155	0,175
Стандартная энтальпия атомизации при 25 °С, кДж на 1 моль атомов	715,0	451,9	379,1	302,1	195,0
Температура плавления, °С	3750 **	1420 [3*]	936	231,9	327,4
Температура кипения, °С	...	3300	2850	2620	1745
Плотность, г/см³	Алмаз 3,52 Графит 2,26	2,33 [3*]	5,32	Белое 7,29 Серое 5,85	11,34

* В стандартном состоянии углерод находится в виде графита.
** При давлении 12 МПа.
[3*] Кристаллический кремний.

степень окисленности этих элементов равна +2, немногочисленны и сравнительно мало стойки.

Некоторые свойства элементов главной подгруппы четвертой группы и образуемых ими простых веществ охарактеризованы в табл. 28.

УГЛЕРОД (CARBONEUM)

152. Углерод в природе. Углерод находится в природе как в свободном состоянии, так и в виде многочисленных соединений. Свободный углерод встречается в виде алмаза и графита. Алмазы образуют отдельные кристаллы или небольшого размера сростки, масса которых обычно колеблется от тысячных до десятых долей грамма. Самый большой из найденных алмазов весил 621,2 г. Кристаллы нередко имеют окраску, обусловленную примесями. Крупнейшие месторождения алмазов имеются в Африке (Заир, ЮАР), в Бразилии, в Индии.

Наиболее крупные месторождения графита образовались в результате воздействия высоких температур и давления на каменные угли. Залежи графита имеются в различных районах СССР.

Уголь, тоже состоящий из углерода, получается искусственным путем. Однако в природе есть вещества, близкие по своему составу к углю. Таковы различные виды ископаемого угля, образующие во многих местах земного шара мощные отложения. Некоторые из ископаемых углей содержат до 99 % углерода.

Соединения углерода очень распространены. Кроме ископаемого угля, в недрах Земли находятся большие скопления нефти, представляющей сложную смесь различных углеродсодержащих соединений, преимущественно углеводородов. В земной коре встречаются в огромных количествах соли угольной кислоты, особенно карбонат кальция. В воздухе всегда имеется диоксид углерода. Наконец, растительные и животные организмы состоят из веществ, в образовании которых главное участие принимает углерод. Таким образом, этот элемент — один из распространенных на Земле, хотя общее его содержание в земной коре составляет всего около 0,1 % (масс.).

По многочисленности и разнообразию своих соединений углерод занимает среди других элементов совершенно особое положение. Число изученных соединений углерода оценивают в настоящее время примерно в два миллиона, тогда как соединения всех остальных элементов, вместе взятые, исчисляются лишь сотнями тысяч.

Многообразие соединений углерода объясняется способностью его атомов связываться между собой с образованием длинных цепей или колец (см. § 162).

153. Аллотропия углерода. В свободном состоянии углерод известен в виде алмаза, кристаллизующегося в кубической системе, и графита, принадлежащего к гексагональной системе. Такие фор-

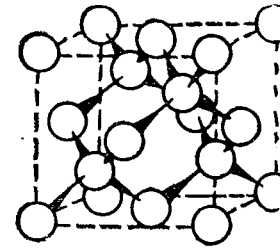


Рис. 117. Структура алмаза.
Стрелки показывают связи между атомами в тетраэдрах.

мы его, как древесный уголь, кокс, сажа, имеют неупорядоченную структуру. Синтетически получены *карбин* и *поликумулен* — разновидности углерода, состоящие из линейных цепных полимеров типа ···—C≡C—C≡C—··· или ···=C=C==C=···. Карбин обладает полупроводниковыми свойствами. При сильном нагревании без доступа воздуха он превращается в графит.

Алмаз — бесцветное, прозрачное вещество, чрезвычайно сильно преломляющее лучи света. Он кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке. При этом одна половина атомов располагается в вершинах и центрах граней одного куба, а другая — в вершинах и центрах граней другого куба, смещенного относительно первого в направлении его пространственной диагонали. Атомы углерода в алмазе находятся в состоянии sp^3-гибридизации и образуют трехмерную тетраэдрическую сетку, в которой они связаны друг с другом ковалентными связями *. Расстояние между атомами в тетраэдрах равно 0,154 нм. Структура алмаза показана на рис. 117.

Из всех простых веществ алмаз имеет максимальное число атомов, приходящихся на единицу объема, — атомы углерода «упакованы» в алмазе очень плотно. С этим, а также с большой прочностью связи в углеродных тетраэдрах связано то, что по твердости алмаз превосходит все известные вещества. Поэтому его широко применяют в промышленности; почти 80 % добываемых алмазов используются для технических целей. Его используют для обработки различных твердых материалов, для бурения горных пород. Будучи весьма твердым, алмаз в то же время хрупок. Получающийся при измельчении алмаза порошок служит для шлифовки драгоценных камней и самих алмазов. Должным образом отшлифованные прозрачные алмазы называются б р и л л и а н т а м и.

Ввиду большой ценности алмазов было предпринято много попыток получить их искусственным путем из графита. Однако долгое время эти попытки кончались неудачей. Только в 1955 г., применив очень высокое давление (порядка 10^{10} Па) и длительный нагрев при температуре около 3000 °С, американским, а одновременно и шведским ученым удалось получить синтетические алмазы. В Советском Союзе также разработан метод получения синтетических алмазов, а в 1961 г. начато их промышленное производство. Кроме того, в 1969 г. в СССР синтезированы нитевидные кристаллы

* Подобное тетраэдрическое расположение связей, образуемых атомом углерода, характерно также для предельных углеводородов и их производных (см. § 162).

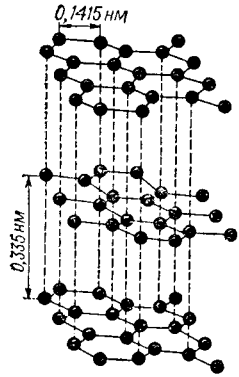


Рис. 118. Структура графита.

алмаза, причем их получают при обычном давлении. Нитевидные кристаллы, или «усы», имеют структуру, практически лишенную дефектов, и обладают очень высокой прочностью.

При прокаливании в кислороде алмаз сгорает, образуя диоксид углерода. Если сильно нагреть алмаз без доступа воздуха, то он превращается в графит.

Графит представляет собой темно-серые кристаллы со слабым металлическим блеском. Он имеет слоистую решетку. Все атомы углерода находятся здесь в состоянии sp^2-гибридизации: каждый из них образует три ковалентные σ-связи с соседними атомами, причем углы между направлениями связей равны 120°. В результате возникает плоская сетка, составленная из правильных шестиугольников, в вершинах которых находятся ядра атомов углерода; расстояние между соседними ядрами составляет 0,1415 нм.

В образовании σ-связей участвуют три электрона каждого атома углерода. Четвертый электрон внешнего слоя занимает $2p$-орбиталь, не участвующую в гибридизации. Такие негибридные электронные облака атомов углерода ориентированы перпендикулярно плоскости слоя и, перекрываясь друг с другом, образуют делокализованные π-связи *. Структура графита показана на рис. 118.

Соседние слои атомов углерода в кристалле графита находятся на довольно большом расстоянии друг от друга (0,335 нм); это указывает на малую прочность связи между атомами углерода, расположенными в разных слоях. Соседние слои связаны между собой в основном силами Ван-дер-Ваальса, но частично связь имеет металлический характер, т. е. обусловлена «обобществлением» электронов всеми атомами кристалла **. Этим объясняется сравнительно высокая электрическая проводимость и теплопроводность графита не только в направлении слоев, но и в перпендикулярном к ним направлении.

Рассмотренная структура графита обусловливает сильную анизотропию его свойств. Так, теплопроводность графита в направлении плоскости слоев равна 4,0 Дж/(см·с·К), а в перпендикулярном направлении составляет 0,79 Дж/(см·с·К). Электрическое сопротивление графита в направлении слоев в 10^4 раз меньше, чем в перпендикулярном направлении.

Отдельные слои атомов в кристалле графита, связанные между собой сравнительно слабо, легко отделяются друг от друга. Этим

* Аналогично образуются σ- и π-связи в молекуле бензола. Подробнее эта система связей будет рассмотрена в § 167.

** Природа металлической связи обсуждается в § 190.

объясняется малая механическая прочность графита. Если провести куском графита по бумаге, то мельчайшие кристаллики графита, имеющие вид чешуек, прилипают к бумаге, оставляя на ней серую черту. На этом основано применение графита для изготовления карандашей.

На воздухе графит не загорается даже при сильном накаливании, но легко сгорает в чистом кислороде, превращаясь в диоксид углерода.

Благодаря электрической проводимости графит применяется для изготовления электродов. Из смеси графита с глиной делают огнеупорные тигли для плавления металлов. Смешанный с маслом графит служит прекрасным смазочным средством, так как чешуйки его, заполняя неровности материала, создают гладкую поверхность, облегчающую скольжение. Графит применяют также в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

Кроме природного, в промышленности находит применение искусственный графит. Его получают главным образом из лучших сортов каменного угля. Превращение происходит при температурах около 3000 °С в электрических печах без доступа воздуха. На основе естественного и, особенно, искусственного графита изготовляют материалы, применяемые в химической промышленности. Благодаря их высокой химической стойкости они используются для футеровки, изготовления труб и др.

Графит термодинамически устойчив в широком интервале температур и давлений, в частности при обычных условиях. В связи с этим при расчетах термодинамических величин в качестве стандартного состояния углерода принимается графит. Алмаз термодинамически устойчив лишь при высоких давлениях (выше 10^9 Па). Однако скорость превращения алмаза в графит становится заметной лишь при температурах выше 1000 °С; при 1750 °С превращение алмаза в графит происходит быстро.

«Аморфный» углерод (уголь). При нагревании углеродсодержащих соединений без доступа воздуха из них выделяется черная масса, называемая «аморфным» углеродом или просто углем. Такой углерод состоит из мельчайших кристалликов с разупорядоченной структурой графита. Уголь растворяется во многих расплавленных металлах, например в железе, никеле, платине. Плотность угля колеблется от 1,8 до 2,1 г/см^3.

Угли существенно различаются по своим свойствам в зависимости от вещества, из которого они получены и способа получения. Кроме того, они всегда содержат примеси, сильно влияющие на их свойства. Важнейшие технические сорта угля: *кокс, древесный уголь, костяной уголь* и *сажа.*

Кокс получается при сухой перегонке каменного угля. Применяется он главным образом в металлургии при выплавке металлов из руд.

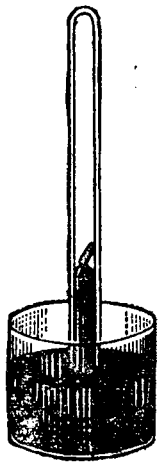


Рис. 119. Прибор для демонстрации поглощения аммиака углем.

Древесный уголь получается при нагревании дерева без доступа воздуха. При этом улавливают ценные продукты сухой перегонки — метиловый спирт, уксусную кислоту и др. Древесный уголь применяется в металлургической промышленности, в кузнечном деле.

Благодаря пористому строению, древесный уголь обладает высокой адсорбционной способностью.

Чтобы наблюдать адсорбцию газов углем, произведем следующий опыт. Наполним аммиаком стеклянный цилиндр и опустим открытый конец его в чашку с ртутью (рис. 119). Затем, прокалив на горелке кусочек древесного угля, погрузим его в ртуть и подведем под отверстие цилиндра с аммиаком. Уголь всплывает на поверхность ртути в цилиндре, и ртуть сейчас же начинает подниматься вверх вследствие поглощения аммиака углем.

Особенно хорошо поглощают газы активные угли (стр. 312). Они применяются для поглощения паров летучих жидкостей из воздуха и газовых смесей, в противогазах, а также в качестве катализатора в некоторых химических производствах.

Уголь обладает способностью адсорбировать не только газы, но и растворенные вещества. Это его свойство открыл в конце XVIII века русский академик Т. Е. Ловиц.

Костяной уголь получается путем обугливания обезжиренных костей. Он содержит от 7 до 11 % углерода, около 80 % фосфата кальция и другие соли. Костяной уголь отличается очень большой поглотительной способностью, особенно по отношению к органическим красителям, и служит для удаления из растворов различных красящих веществ.

Сажа представляет собой наиболее чистый «аморфный» углерод. В промышленности ее получают термическим разложением метана, а также сжиганием при недостаточном доступе воздуха смолы, скипидара и других богатых углеродом веществ. Сажа применяется в качестве черной краски (тушь, типографская краска), а также в производстве резины как ее составная часть.

154. Химические свойства углерода. Карбиды. При низких температурах и уголь, и графит и, в особенности, алмаз инертны. При нагревании их активность увеличивается: уголь легко соединяется с кислородом и служит хорошим восстановителем. Важнейший процесс металлургии — выплавка металлов из руд — осуществляется путем восстановления оксидов металлов углем (или монооксидом углерода).

С кислородом углерод образует *диоксид* (или *двуокись*) *углерода* CO_2, часто называемый также углекислым газом, и оксид углерода(II), или монооксид углерода, CO.

При очень высоких температурах углерод соединяется с водородом, серой, кремнием, бором и многими металлами; уголь вступает в реакции легче, чем графит и тем более алмаз.

Соединения углерода с металлами и другими элементами, которые по отношению к углероду являются электроположительными, называются карбидами. Их получают прокаливанием металлов или их оксидов с углем.

Карбиды — кристаллические тела. Природа химической связи в них может быть различной. Так, многие карбиды металлов главных подгрупп I, II и III групп периодической системы представляют собой солеобразные соединения с преобладанием ионной связи. К их числу относятся карбиды алюминия Al_4C_3 и кальция CaC_2. Первый из них можно рассматривать как продукт замещения водорода на металл в метане CH_4, а второй — в ацетилене C_2H_2. Действительно, при взаимодействии карбида алюминия с водой образуется метан

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4\uparrow$$

а при взаимодействии с водой карбида кальция — ацетилен:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$$

В карбидах кремния SiC (см. § 178) и бора B_4C связь между атомами ковалентная. Эти вещества характеризуются высокой твердостью, тугоплавкостью, химической инертностью.

Большинство металлов побочных подгрупп IV—VIII групп периодической системы образуют карбиды, связь в которых близка к металлической (см. § 190), вследствие чего эти карбиды в некоторых отношениях сходны с металлами, например обладают значительной электрической проводимостью. Они характеризуются также высокой твердостью и тугоплавкостью; карбиды этой группы применяются в ряде отраслей промышленности.

Большинство ценных свойств чугунов и сталей обусловлены присутствием в них карбида железа Fe_3C (см. § 238).

155. Диоксид углерода. Угольная кислота. Диоксид углерода CO_2 постоянно образуется в природе при окислении органических веществ (гниение растительных и животных остатков, дыхание, сжигание топлива). В больших количествах он выделяется из вулканических трещин и из вод минеральных источников.

В лабораториях диоксид углерода обычно получают, действуя на мрамор $CaCO_3$ соляной кислотой в аппарате Киппа:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

В промышленности большие количества диоксида углерода получают при обжиге известняка:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$$

Диоксид углерода при обычных условиях — бесцветный газ, примерно в 1,5 раза тяжелее воздуха, благодаря чему его можно переливать, как жидкость, из одного сосуда в другой. Масса 1 л CO_2 при нормальных условиях составляет 1,98 г. Растворимость диоксида углерода в воде невелика: 1 объем воды при 20 °С растворяет 0,88 объема CO_2, а при 0 °С — 1,7 объема. Применяется диоксид углерода при получении соды по аммиачно-хлоридному способу (см. стр. 426), для синтеза карбамида (стр. 427), для получения солей угольной кислоты, а также для газирования фруктовых и минеральных вод и других напитков.

Под давлением около 0,6 МПа диоксид углерода при комнатной температуре превращается в жидкость. Жидкий диоксид углерода хранят в стальных баллонах. При быстром выливании его из баллона поглощается вследствие испарения так много теплоты, что CO_2 превращается в твердую белую снегообразную массу, которая, не плавясь, сублимируется при —78,5 °С. Твердый диоксид углерода под названием «сухой лед» применяется для охлаждения скоропортящихся продуктов, для производства и сохранения мороженого, а также во многих других случаях, когда требуется получение низкой температуры.

Раствор CO_2 в воде имеет кисловатый вкус и обладает слабокислой реакцией, обусловленной присутствием в растворе небольших количеств угольной кислоты H_2CO_3, образующейся в результате обратимой реакции:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

Таким образом, диоксид углерода является ангидридом угольной кислоты.

Равновесие последней реакции сильно сдвинуто влево, лишь очень небольшое количество растворенного CO_2 превращается в угольную кислоту.

Угольная кислота H_2CO_3 может существовать только в водном растворе. При нагревании раствора диоксид углерода улетучивается, равновесие образования H_2CO_3 смещается влево, и в конце концов остается чистая вода.

Угольная кислота очень слабая. В растворе она диссоциирует главным образом на ионы H^+ и HCO_3^- и лишь в ничтожном количестве образует ионы CO_3^{2-}:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-}$$

Константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени, учитывающая равновесие ионов со всем количеством диоксида углерода в растворе (как в форме CO_2, так и в виде угольной кислоты), выражается соотношением:

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{[CO_2 + H_2CO_3]} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$$

Константа диссоциации по второй ступени:

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$$

Как двухосновная кислота, угольная кислота образует два ряда солей — средние и кислые; средние соли называются карбонатами, кислые — гидрокарбонатами.

Соли угольной кислоты могут быть получены или действием диоксида углерода на щелочи, или путем обменных реакций между растворимыми солями угольной кислоты и солями других кислот. Например:

$$NaOH + CO_2 = NaHCO_3$$
$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$
$$BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3\downarrow + 2NaCl$$

Со слабыми основаниями угольная кислота в большинстве случаев дает только основные соли, примером которых может служить карбонат гидроксомеди $(CuOH)_2CO_3$. Встречающийся в природе минерал такого состава называется *малахитом*.

При действии кислот, даже таких слабых, как уксусная, все карбонаты разлагаются с выделением диоксида углерода. Этой реакцией часто пользуются для открытия карбонатов, так как выделение CO_2 легко обнаружить по характерному шипению.

При нагревании все карбонаты, кроме солей щелочных металлов, разлагаются с выделением CO_2. Продуктами разложения в большинстве случаев являются оксиды соответствующих металлов, например:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2\uparrow$$
$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$$

Гидрокарбонаты щелочных металлов при нагревании переходят в карбонаты:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Большинство гидрокарбонатов, а также карбонаты калия, натрия, рубидия, цезия и аммония растворимы в воде; карбонаты других металлов в воде нерастворимы.

Растворы карбонатов щелочных металлов вследствие гидролиза имеют сильнощелочную реакцию

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

или

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

Из солей угольной кислоты в природе чрезвычайно распространен карбонат кальция $CaCO_3$. Он встречается в виде известняка, мела, мрамора.

Карбонат кальция нерастворим в воде. Поэтому известковая вода (раствор гидроксида кальция) при пропускании через нее диоксида углерода мутнеет:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Однако, если пропускать CO_2 через известковую воду долгое время, то мутная вначале жидкость постепенно светлеет и наконец становится совершенно прозрачной. Растворение происходит вследствие образования кислой соли — гидрокарбоната кальция:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

Гидрокарбонат кальция — вещество непрочное. При кипячении раствора или продолжительном его стоянии на воздухе гидрокарбонат разлагается с выделением CO_2 и образованием средней соли.

Растворимостью гидрокарбонатов в воде объясняется постоянное передвижение карбонатов в природе. Почвенные и грунтовые воды, содержащие CO_2, просачиваясь сквозь почву и особенно сквозь пласты известняка, растворяют карбонат кальция и уносят его с собой в виде гидрокарбоната в ручьи, реки и моря. Оттуда он попадает в организмы морских животных и идет на построение их скелетов или, выделяя диоксид углерода, снова превращается в карбонат кальция и отлагается в виде пластов.

Кроме карбоната кальция, в природе встречается в больших количествах карбонат магния $MgCO_3$, известный под названием *магнезита*. Карбонат магния, как и карбонат кальция, легко растворяется в воде, содержащей CO_2, переходя в растворимый гидрокарбонат.

Некоторые карбонаты являются ценными рудами и служат для получения металлов (например, шпатовый железняк $FeCO_3$, галмей $ZnCO_3$).

Карбонат натрия, или *сода*, Na_2CO_3. В виде кристаллогидрата сода отвечает формуле $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Однако этот кристаллогидрат легко выветривается — теряет часть кристаллизационной воды.

Сода — один из главных продуктов основной химической промышленности. Она в больших количествах потребляется стекольной, мыловаренной, целлюлозно-бумажной, текстильной, нефтяной и другими отраслями промышленности, а также служит для получения различных солей натрия. Применяется сода и в быту, главным образом как моющее средство.

В настоящее время соду получают в промышленности аммиачно-хлоридным способом, основанным на образовании гидрокарбоната натрия при реакции между хлоридом натрия и гидрокарбонатом аммония в водном растворе.

Концентрированный раствор хлорида натрия насыщают аммиаком, а затем пропускают в него под давлением диоксид углерода, получаемый обжигом известняка. При взаимодействии аммиака,

диоксида углерода и воды образуется гидрокарбонат аммония

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3$$

который, вступая в обменную реакцию с хлоридом натрия, образует хлорид аммония и гидрокарбонат натрия:

$$NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$$

Гидрокарбонат натрия сравнительно мало растворим в холодной воде и выделяется в виде осадка, который отфильтровывают.

При прокаливании гидрокарбонат натрия разлагается на карбонат, воду и диоксид углерода, вновь поступающий в производство:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Нагревая раствор, содержащий хлорид аммония, с гашеной известью, выделяют аммиак

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3\uparrow + CaCl_2 + 2H_2O$$

который также возвращается в производство.

Таким образом, единственным отходом производства является хлорид кальция, остающийся в растворе после выделения аммиака и имеющий ограниченное применение.

Полученный по аммиачно-хлоридному способу карбонат натрия не содержит кристаллизационой воды и называется *кальцинированной содой.*

Часть гидрокарбоната натрия используется без дальнейшей переработки. Например, под названием *питьевой*, или *двууглекислой, соды* он применяется в медицине, в хлебопечении, в пищевой промышленности.

Производство кальцинированной соды в СССР непрерывно растет. В 1957 г. оно составило 1,6 млн. т, примерно втрое превысив объем производства 1940 г., а в 1985 г. достигло 5,03 млн. т.

Карбонат калия, или *поташ*, K_2CO_3 представляет собой белый порошок, расплывающийся во влажном воздухе и хорошо растворимый в воде. Применяется он для получения мыла, при изготовлении тугоплавкого стекла, в фотографии. Поташ получают действием диоксида углерода на раствор гидроксида калия, образующийся при электролизе раствора хлорида калия:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

Важное в практическом отношении соединение — *карбамид*, или *мочевина*, $CO(NH_2)_2$ получается взаимодействием диоксида углерода с аммиаком под давлением:

$$CO_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O$$

Этот способ получения карбамида был открыт в 1870 г. А. И. Базаровым.

Карбамид представляет собой белые кристаллы, хорошо растворимые в воде. Он используется в сельском хозяйстве в качестве высококонцентрированного азотного удобрения и как добавка к корму жвачных животных. На основе карбамида получают дешевые пластические массы, так называемые карбамидные пластики. Он служит также исходным материалом для получения многих органических веществ и лекарственных препаратов. Некоторые производные карбамида обладают гербицидными свойствами — они применяются для борьбы с сорняками.

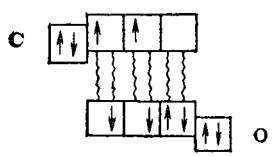
156. Оксид углерода(II). *Оксид углерода(II)*, или *монооксид углерода*, CO — бесцветный ядовитый газ, конденсирующийся в жидкость только при —192 °С и затвердевающий при —205 °С. В воде оксид углерода растворим очень мало и не вступает с ней в химическое взаимодействие.

Электронное строение молекулы CO рассмотрено на стр. 143. Как показано на рис. 53, шесть валентных электронов атомов углерода и кислорода размещаются на трех связывающих МО, образуя тройную связь; эта связь характеризуется высокой прочностью (1076 кДж/моль).

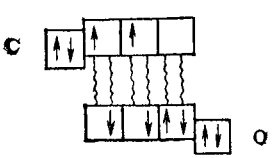
Образование тройной связи в молекуле CO можно объяснить и методом ВС. За счет двух неспаренных электронов, имеющихся в каждом из взаимодействующих атомов



возникают две ковалентные связи:



Как показывает эта схема, одна из орбиталей внешнего электронного слоя атома углерода остается незанятой электронами, так что этот атом может быть акцептором электронной пары. Атом же кислорода сохраняет на одной из *p*-орбиталей неподеленную электронную пару и обладает, следовательно, электроно-донорными свойствами. В результате образуется еще одна ковалентная связь — донорно-акцепторная:



В образовавшейся таким образом молекуле каждый из атомов имеет во внешнем слое восемь электронов. Структуру молекулы CO можно изобразить схемой:

$$C \leftarrow\!\equiv O$$

Здесь стрелкой показана связь, образованная по донорно-акцепторному способу.

Реакция образования оксида углерода(II) из простых веществ описывается уравнением:

$$C + {}^1/_2O_2 = CO\uparrow$$

Стандартная энергия Гиббса этой реакции равна —137 кДж/моль, однако стандартная энергия Гиббса реакции

$$C + O_2 = CO_2\uparrow$$

гораздо более отрицательна (—394 кДж/моль). Поэтому при невысоких температурах уголь сгорает до CO_2, а оксид углерода, даже при недостатке кислорода, почти не образуется. Иначе обстоит дело при повышении температуры. По достижении 400—500 °С начинает протекать реакция между углем и образовавшимся диоксидом углерода:

$$C + CO_2 = 2CO\uparrow$$

Эта реакция эндотермична и при 298 К изменение стандартной энергии Гиббса при ее протекании положительно (+120 кДж/моль). Однако в ходе превращения происходит двукратное увеличение числа молекул газа и энтропия системы сильно возрастает, так что энтропийное слагаемое энергии Гиббса имеет отрицательный знак. С увеличением температуры это слагаемое начинает преобладать (по абсолютной величине) над энтальпийным членом, в результате чего изменении энергии Гиббса при протекании реакции становится отрицательным. Уже при 800 °С степень превращения CO_2 в CO достигает 80%.

Рассмотренная реакция между углеродом и CO_2, приводящая к образованию монооксида углерода, осуществляется в очень больших масштабах в доменном процессе (см. § 239), а также в газогенераторах (см. § 159).

В лабораториях оксид углерода(II) обычно получают, прибавляя муравьиную кислоту HCOOH к нагретой серной кислоте. Последняя отнимает от муравьиной кислоты воду, выделяя оксид углерода(II):

$$HCOOH = CO\uparrow + H_2O$$

Эта реакция показывает, что оксид углерода(II) можно рассматривать как ангидрид муравьиной кислоты. Хотя муравьиная кислота не может быть получена непосредственно из оксида углерода(II) и воды, соли ее образуются при взаимодействии едких щелочей с оксидом углерода при 150—200 °С:

$$NaOH + CO = HCOONa$$

На воздухе оксид углерода горит голубоватым пламенем с выделением большого количества теплоты, превращаясь в CO_2:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \quad + 566 \text{ кДж}$$

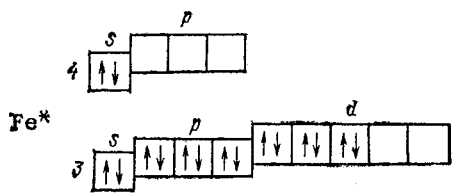
На солнечном свету или в присутствии активного угля (катализатор) оксид углерода непосредственно соединяется с хлором, образуя чрезвычайно ядовитый газ — *фосген*:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Фосген — важный промышленный продукт. Он применяется при производстве ряда органических и неорганических веществ, например красителей.

Оксид углерода(II) соединяется со многими металлами, образуя карбонилы металлов, например карбонил железа $Fe(CO)_5$, карбонил никеля $Ni(CO)_4$. Последние два вещества представляют собой летучие, весьма ядовитые жидкости. Большинство карбонилов металлов — кристаллические вещества. Наибольшее практическое значение имеют карбонилы никеля, кобальта и железа. Они применяются для получения высокочистых металлов (см. § 193), для нанесения металлических покрытий. Кроме того, они служат катализаторами многих важных химических реакций.

Химические связи в молекулах карбонилов металлов образованы по донорно-акцепторному способу за счет неспаренных электронных пар молекулы CO и свободных орбиталей возбужденного атома металла. Например, у возбужденного атома железа имеются пять незанятых валентных орбиталей:



Поэтому молекула карбонила железа имеет состав, отвечающий формуле $Fe(CO)_5$.

При повышенной температуре оксид углерода(II) — хороший восстановитель, играющий важную роль в металлургии при восстановлении металлов из их оксидов (см. §§ 192 и 239). Он используется также в качестве газообразного топлива (см. § 159) и входит в число исходных веществ в производстве ряда органических соединений.

Оксид углерода(II) очень ядовит и особенно опасен тем, что не имеет запаха; поэтому отравление им может произойти незаметно. Ядовитое действие оксида углерода, известное под названием угара, объясняется тем, что CO легко соединяется с гемоглобином крови и делает его неспособным переносить кислород от легких к тканям. При вдыхании свежего воздуха образовавшееся соединение (карбоксигемоглобин) постепенно разрушается, и гемоглобин восстанавливает способность поглощать кислород.

157. Соединения углерода с серой и азотом. Из соединений углерода с серой и азотом большое практическое значение имеют сероуглерод CS_2 и синильная кислота HCN.

Сероуглерод CS_2 получается пропусканием паров серы сквозь слой раскаленного угля. Это бесцветная, сильно преломляющая свет летучая жидкость, кипящая при 46 °С. При долгом хранении сероуглерод желтеет и приобретает неприятный запах.

Сероуглерод ядовит и легко воспламеняется. В нем хорошо растворяются сера, фосфор, иод, различные жиры и смолистые вещества. Сероуглерод используется для борьбы с вредителями растений и для получения вискозы (стр. 480).

Синильная кислота HCN. При высокой температуре, например в электрической дуге, углерод может непосредственно соединяться с азотом, образуя бесцветный ядовитый газ *дициан*, молекулярная масса которого соответствует формуле C_2N_2. По своим химическим свойствам дициан имеет некоторое сходство с галогенами. Подобно им, он образует соединение с водородом HCN, обладающее кислотными свойствами и получившее название *циановодорода,* или *синильной кислоты.*

Синильная кислота — бесцветная, очень летучая жидкость, кипящая при 26,7 °С и обладающая характерным запахом горького миндаля.

В водном растворе синильная кислота только в незначительной степени диссоциирует на ионы ($K = 8 \cdot 10^{-10}$).

Синильная кислота — сильный яд, действующий смертельно даже в ничтожных дозах (меньше 0,05 г).

Соли синильной кислоты называются цианидами. Из них наибольшее применение имеет цианид калия.

Цианид калия KCN — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Цианид калия так же ядовит, как и синильная кислота. На воздухе под действием CO_2 он довольно быстро разлагается, выделяя синильную кислоту и превращаясь в карбонат:

$$2KCN + H_2O + CO_2 = K_2CO_3 + 2HCN$$

Как соль очень слабой кислоты, цианид калия в воде в сильной степени подвергается гидролизу:

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$$

Поэтому раствор цианида калия имеет щелочную реакцию и сильно пахнет синильной кислотой. Аналогичными свойствами обладает и цианид натрия.

Цианиды калия и натрия способны растворять в присутствии кислорода воздуха золото и серебро. На этом основано их применение для извлечения этих металлов из руд (см. § 202). Кроме того, они используются в органическом синтезе, при гальваническом золочении и серебрении.

158. Топливо и его виды. Нефть, природный газ, каменный уголь, а также многие соединения углерода играют важнейшую роль в современной жизни как источники получения энергии. При сгорании угля и углеродсодержащих соединений выделяется теплота, которая используется для производственных процессов, отопления, приготовления пищи. Бóльшая же часть получаемой теплоты превращается в другие виды энергии и затрачивается на совершение механической работы.

К основным видам топлива относятся ископаемый уголь, торф, дрова, нефть и природный газ.

Ископаемый уголь используется как непосредственно для сжигания, так и для переработки в более ценные виды топлива — кокс, жидкое горючее, газообразное топливо.

В царской России добыча угля не удовлетворяла потребностей даже слабо развитой промышленности, и каменный уголь дополнительно ввозился из-за границы. Единственным поставщиком угля для всей страны был тогда Донбасс.

После Октябрьской революции в угольной промышленности произошли огромные изменения. Освоены новые угольные бассейны: в Средней Азии, на Кавказе, в Восточной Сибири. Начата разработка каменного угля и в ряде других районов страны. В 1940 г. в Советском Союзе было добыто угля 166 млн. т, в 1954 г. — 347 млн. т, а в 1985 — 726 млн. т. Однако доля угля в общем производстве топлива все время снижается за счет увеличения доли нефти и природного газа.

Ископаемый уголь представляет собой остатки древнего растительного мира. Чем старше уголь, тем богаче он углеродом.

Различают три главных вида ископаемых углей.

Антрацит — самый древний из ископаемых углей. Отличается большой плотностью и блеском. Содержит в среднем 95% углерода. В общих запасах углей СССР он составляет около 5,5%.

Каменный уголь содержит 75—90% углерода. Из всех ископаемых углей находит самое широкое применение.

Бурый уголь содержит 65—70% углерода. Имеет бурый цвет. Как самый молодой из ископаемых углей, часто сохраняет следы структуры дерева, из которого он образовался. Бурый уголь отличается большой гигроскопичностью и высокой зольностью (от 7 до 38%), поэтому используется только как местное топливо и как сырье для химической переработки. В частности, путем его гидрогенизации получают ценные виды жидкого топлива — бензин и керосин.

Торф — продукт первой стадии образования ископаемых углей. Он отлагается на дне болот из отмирающих частей болотных мхов. По разведанным запасам торфа СССР — самая богатая страна в мире. Содержание углерода в торфе составляет 55—60 %. Главный недостаток торфа для топлива — высокая зольность. Он используется как местное топливо.

При сухой перегонке торфа получают некоторые ценные химические продукты, а также *торфяной кокс*, содержащий очень мало серы, что позволяет применять его для выплавки высококачественного чугуна.

Дрова занимают второстепенное место в общем балансе топлива. В последние годы их применение в промышленности непрерывно уменьшается.

Нефть как топливо получила широкое применение с тех пор, как в конце XIX века был изобретен двигатель внутреннего сгорания, работающий на продуктах переработки нефти.

Однако нефть — не только удобное и высококалорийное топливо, но и важнейший вид сырья для производства самых разнообразных химических продуктов (синтетических спиртов, моющих средств, каучукоподобных материалов, растворителей и др.). Широко используют в качестве сырья для химической промышленности также *попутные газы* нефтедобычи и газы нефтепереработки. Добыча нефти в СССР возрастает из года в год:

Годы	Млн. т	Годы	Млн. т
1913	10,3	1954	59,3
1940	31,1	1985	595 (включая газовый конденсат)

Природный газ, состоящий из метана и других предельных углеводородов, — весьма дешевое и удобное топливо. Значение природного газа видно хотя бы из того, что за 25 лет (1937—1962 гг.) его добыча в капиталистических странах увеличилась почти в 6 раз.

В нашей стране использование природного газа началось практически только в послевоенные годы. Мощные месторождения природного газа были открыты в Украинской ССР, Краснодарском крае, Средней Азии и в ряде районов Сибири. В настоящее время построено много магистральных газопроводов большой протяженности. Они связывают источники добычи природного газа с районами его промышленного и бытового потребления.

Газовая промышленность относится к числу наиболее быстро развивающихся отраслей нашей тяжелой индустрии. Темпы ее роста характеризуются размерами добычи природного газа и получения газа путем переработки угля и сланцев. Общее количество полученного в нашей стране газа составило:

Годы	Млрд. м³	Годы	Млрд. м³
1913	0,02	1955	10,4
1940	3,2	1985	643

Будучи прекрасным топливом, природный газ является в то же время исключительно ценным и экономически выгодным сырьем для промышленности органического синтеза. На базе природного газа в нашей стране построен ряд новых химических заводов;

осуществляется также перевод на этот вид сырья действующих химических предприятий.

Одинаковые количества топлива дают при сжигании различные количества теплоты. Поэтому для оценки качества топлива определяют его теплотворную способность, т. е. количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании 1 кг топлива.

Приведем примерные значения теплотворной способности (в кДж/кг) различных видов топлива:

Дерево сухое	19 000	Антрацит	34 000
Торф сухой	23 000	Древесный уголь	34 000
Бурый уголь	28 000	Нефть	44 000
Каменный уголь	35 000	Природный газ	50 000

159. Газообразное топливо. По величине теплотворной способности все виды твердого топлива и нефть уступают природному газу. Высокая калорийность газообразного топлива обусловлена тем, что при его сгорании не затрачивается энергия на разрыв связей между атомами углерода, как в твердом топливе или в больших молекулах углеводородов нефти. Кроме того, газообразное топливо полностью смешивается с воздухом, так что при его сжигании требуется лишь очень небольшой избыток кислорода по сравнению с теоретической величиной. Это снижает потери теплоты на нагрев избытка кислорода (воздуха). Газ можно предварительно нагревать, благодаря чему повышается температура пламени. Его удобно транспортировать на большие расстояния, пользуясь газопроводами.

К важнейшим видам газообразного топлива относятся: природный газ (см. § 158), генераторные газы, коксовый газ.

Генераторные газы получают из твердого топлива путем частичного окисления содержащегося в нем углерода при высокой температуре. Этот процесс называется газификацией твердого топлива. Он осуществляется в специальных устройствах — газогенераторах, представляющих собой вертикальную шахту, в которую сверху загружают топливо, а снизу вдувают воздух, кислород, водяной пар или смеси этих веществ. В зависимости от состава вдуваемых газов различают воздушный, водяной, паровоздушный (смешанный) и другие генераторные газы.

Воздушный газ получают при вдувании воздуха. В нижней части генератора протекает реакция:

$$C + O_2 = CO_2 \qquad + 393{,}5 \text{ кДж}$$

Вследствие большого количества выделяющейся теплоты, температура достигает 1400—1600 °С, вышележащие слои угля раскаляются и уголь взаимодействует с CO_2:

$$C + CO_2 = 2CO \qquad - 172 \text{ кДж}$$

Получающийся газ в основном состоит из оксида углерода (II) и азота.

Паровоздушный (смешанный) газ получают при вдувании смеси воздуха с водяным паром. В этом случае одновременно с вышеприведенными реакциями происходит взаимодействие углерода с водяным паром:

$$C + H_2O = CO + H_2$$

Таким образом, в состав смешанного газа, кроме оксида углерода(II) и азота, входит водород, что повышает его теплотворную способность. Смешанный газ применяется в промышленности в качестве топлива. Он самый распространенный и дешевый из всех искусственных горючих газов.

Водяной газ получают при подаче на раскаленный уголь водяного пара. Газ содержит до 86% CO и H_2 и используется не в качестве горючего, а для синтеза химических продуктов.

Коксовым газом называется газ, получаемый нагреванием каменного угля до 900—1100 °С без доступа воздуха. Этот газ в чистом виде или в смеси с природным газом используется в качестве топлива для нагревания мартеновских печей, печей стекольной и керамической промышленности, а также в коммунальном хозяйстве. Кроме того, коксовый газ служит сырьем при синтезе химических продуктов.

Коксовый газ представляет собой смесь различных горючих газов. Состав его зависит от исходного материала, но в среднем выражается следующими числами [в % (об.)]:

Водород	59	Оксид углерода(II)	6
Метан	25	Бесполезные примеси (CO_2, N_2, O_2)	7
Другие углеводороды	3		

Подземная газификация угля. Превращение угля в газообразное топливо может быть осуществлено путем газификации угля непосредственно в местах залегания (под землей). Впервые мысль о возможности такого процесса была высказана Менделеевым в 1888 г.

В настоящее время в СССР и в ряде зарубежных стран проводятся работы по подземной газификации каменных углей и горючих сланцев.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

160. Общая характеристика органических соединений. Соединения углерода (за исключением некоторых наиболее простых) издавна получили название органических соединений, так как в природе они встречаются почти исключительно в организмах животных и растений, принимают участие в жизненных процессах или же являются продуктами жизнедеятельности или распада организмов. В отличие от органических соединений, такие вещества, как песок, глина, различные минералы, вода, оксиды углерода, угольная кислота, ее соли и другие, встречающиеся в

«неживой природе», получили название неорганических или минеральных веществ.

Деление веществ на органические и неорганические возникло вследствие своеобразия органических соединений, обладающих специфическими свойствами. Долгое время считалось, что углеродсодержащие вещества, образующиеся в организмах, в принципе, невозможно получать путем синтеза из неорганических соединений.

Образование органических веществ приписывалось влиянию особой, недоступной познанию «жизненной силы», действующей только в живых организмах и обусловливающей специфику органических веществ. Это учение, явившееся разновидностью идеалистических представлений о природе, получило название витализма (от латинского vis vitalis — жизненная сила). Виталисты пытались в явлениях живой природы найти доказательство существования в мире каких-то таинственных сил, не поддающихся изучению и не подчиняющихся общим физико-химическим законам. Концепция виталистов была наиболее полно сформулирована одним из самых авторитетных химиков первой половины XIX века — шведским ученым И. Я. Берцелиусом. Виталистические воззрения мешали прогрессу в изучении природы органических веществ и были опровергнуты в ходе развития науки.

В 1824 г. немецкий химик Ф. Велер, ученик Берцелиуса, впервые получил из неорганического вещества дицнана NC—CN при нагревании его с водой щавелевую кислоту HOOC—COOH — органическое соединение, которое до тех пор добывалось только из растений. В 1828 г. Велер осуществил первый синтез вещества животного происхождения: нагреванием неорганического соединения цианата аммония NH_4CNO получил мочевину (карбамид) $(NH_2)_2CO$; это вещество до тех пор выделяли лишь из мочи.

Вскоре были осуществлены в лабораторных условиях синтезы и других органических веществ: в 1845 г. в Германии Г. Кольбе синтезировал уксусную кислоту, в 1854 г. во Франции М. Бертло синтетическим путем получил жир, в 1861 г. в России А. М. Бутлеров осуществил синтез сахаристого вещества и т. д.

В настоящее время путем синтеза получают множество органических соединений. Более того, оказалось, что многие органические вещества гораздо проще и дешевле получать синтетически, чем выделять из природных продуктов. Наибольшим успехом химии 50—60-х годов XX века явился первый синтез простых белков — гормона инсулина и фермента * рибонуклеазы. Таким образом доказана возможность синтетического получения даже белков — наиболее сложных органических веществ, являющихся непременными

* Гормоны — вещества, выделяемые железами внутренней секреции — регуляторы важнейших функций организма животных и человека (так, инсулин — гормон поджелудочной железы, — регулятор сахарного обмена). Ферменты — см. стр. 172.

участниками жизненных процессов; по определению Ф. Энгельса: «Жизнь есть способ существования белковых тел».

С развитием синтеза органических соединений была уничтожена грань, отделяющая эти соединения от неорганических, однако название «органические соединения» сохранилось. Большинство известных в настоящее время соединений углерода в организмах даже не встречаются, а получены искусственным путем.

161. Отличительные особенности органических соединений. Как уже указывалось, число изученных в настоящее время соединений углерода чрезвычайно велико. Но при всем многообразии природных органических веществ, они обычно состоят из небольшого числа элементов; в их состав, кроме углерода, почти всегда входит водород, часто кислород и азот, иногда сера и фосфор. Эти элементы были названы органогенами (т. е. элементами, порождающими органические молекулы) *.

Среди органических соединений особенно распространено явление изомерии (см. § 162). Имеется множество соединений углерода, обладающих одинаковым качественным и количественным составом и одинаковой молекулярной массой, но совершенно различными физическими, а зачастую и химическими свойствами. Например, состав C_2H_6O и, соответственно, молекулярную массу 46,07 имеют два различных изомерных органических вещества: этиловый спирт — жидкость, кипящая при 78,4 °С, смешивающаяся с водой в любых соотношениях, и диметиловый эфир — газ, почти не растворимый в воде и существенно отличающийся от этилового спирта по химическим свойствам.

Явление изомерии, в частности, обусловливает огромное многообразие органических веществ.

В отличие от минеральных органические вещества своеобразно ведут себя при нагревании. Их температуры плавления не превышают 350—400 °С, в большинстве же они плавятся ниже 200—100 °С. При нагревании без доступа воздуха органические вещества могут подвергаться глубоким изменениям, в результате которых образуются новые вещества, обладающие совершенно иными свойствами, или же (при температурах порядка 400—600 °С) — полному разложению и обугливанию. Если же вести нагревание в присутствии кислорода воздуха или других окислителей, то органические вещества обычно полностью сгорают **; при этом входящие

* С развитием химии путем синтеза получены органические вещества, содержащие и многие другие элементы. Соединения, в которых в непосредственной связи с углеродом имеются металлы (Li, Na, K, Mg, Zn, Hg, Al, Sn, Pb и др.) и некоторые неметаллы (например, Si, As), были названы элементоорганическими соединениями.

** Лишь синтетически получены ценные органические вещества, отличающиеся исключительной устойчивостью к действию окислителей и высоких температур. Таковы, например, перфторуглероды (перфторпарафины или перфторалканы), фторопласт и др.

в их состав углерод и водород целиком превращаются в диоксид углерода и воду, а азот обычно выделяется в свободном состоянии *.

Одной из важных особенностей органических соединений, которая накладывает отпечаток на все их химические свойства, является характер связей между атомами в их молекулах. В подавляющем большинстве эти связи имеют ярко выраженный ковалентный характер. Поэтому органические вещества в большинстве неэлектролиты, не диссоциируют в растворах на ионы и сравнительно медленно взаимодействуют друг с другом. Время, необходимое для завершения реакций между органическими веществами, обычно измеряется часами, а иногда и днями. Вот почему в органической химии применение различных катализаторов имеет особенно большое значение.

Наконец, следует еще раз подчеркнуть исключительную биологическую роль органических соединений. Многие из них являются непосредственными носителями, участниками или продуктами процессов, протекающих в живых организмах, или же — такие, как ферменты, гормоны, витамины и др. — биологическими катализаторами, инициаторами и регуляторами этих процессов.

162. Теория химического строения органических соединений. Химическая природа органических соединений, свойства, отличающие их от соединений неорганических, а также их многообразие нашли объяснение в сформулированной Бутлеровым в 1861 г. теории химического строения (см. § 38).

Согласно этой теории, свойства соединений определяются их качественным и количественным составом, химическим строением, т. е. последовательным порядком соединения между собой образующих молекулу атомов, и их взаимным влиянием. Теория строения органических соединений, развитая и дополненная новейшими воззрениями в области химии и физики атомов и молекул, особенно представлениями о пространственной структуре молекул, о природе химических связей и о характере взаимного влияния атомов, составляет теоретическую основу органической химии **.

В современной теории строения органических соединений основными являются следующие положения.

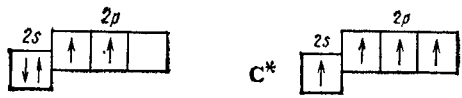
---

* На этом основан количественный анализ органических веществ: содержание углерода и водорода в сгоревшем веществе определяют по количеству образовавшихся CO_2 и H_2O, выделившийся N_2 измеряют непосредственно по объему, а содержание кислорода устанавливают по разности между массой сгоревшего вещества и массой содержавшихся в нем других элементов.

** Учение Бутлерова о взаимном влиянии атомов подробнее разрабатывалось его учеником профессором Московского университета В. В. Марковниковым (1838—1904), а также многими другими его учениками и последователями как в нашей стране, так и за рубежом. Изучение взаимного влияния атомов — одна из наиболее важных проблем современной химии органических соединений.

1. Все особенности органических соединений определяются, прежде всего, свойствами элемента углерода.

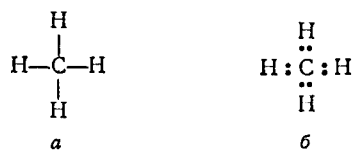
В соответствии с местом, которое углерод занимает в периодической системе, во внешнем электронном слое его атома (*L*-оболочка) имеются четыре электрона. Он не проявляет выраженной склонности отдавать или присоединять электроны, занимает в этом отношении промежуточное положение между металлами и неметаллами и характеризуется резко выраженной способностью образовывать ковалентные связи. Структура внешнего электронного слоя атома углерода может быть представлена следующими схемами:



нормальное состояние возбужденное состояние

Возбужденный атом углерода может участвовать в образовании четырех ковалентных связей. Поэтому в подавляющем большинстве своих соединений углерод проявляет ковалентность, равную четырем.

Так, простейшее органическое соединение углеводород *метан* имеет состав CH_4. Строение его можно изобразить структурой (*а*) или электронно-структурной (или электронной) (*б*) формулами:

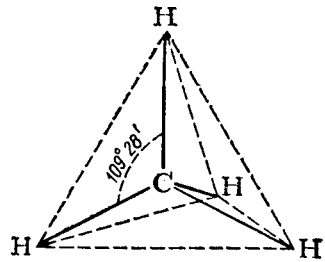


а *б*

Электронная формула показывает, что атом углерода в молекуле метана имеет устойчивую восьмиэлектронную внешнюю оболочку (электронный октет), а атомы водорода — устойчивую двухэлектронную оболочку (электронный дублет).

Все четыре ковалентных связи углерода в метане (и в других подобных соединениях) равноценны и симметрично направлены в пространстве. Атом углерода находится как бы в центре тетраэдра (правильной четырехгранной пирамиды), а четыре соединенных с ним атома (в случае метана — четыре атома водорода) — в вершинах тетраэдра (рис. 120). Углы между направлениями любой пары связей (валентные углы углерода) одинаковы и составляют 109° 28′.

Это объясняется тем, что в атоме углерода, когда он образует ковалентные связи с четырьмя другими атомами, из одной *s*- и трех *p*-орбиталей в результате sp^3-гибридизации образуются четыре симметрично расположенные в пространстве гибридные sp^3-орбитали, вытянутые в направлении к вершинам тетраэдра.



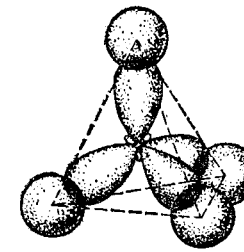


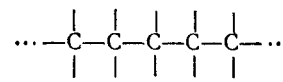
Рис. 120. Тетраэдрическая модель молекулы метана.

Рис. 121. Схема образования σ-связей в молекуле метана.

В результате перекрывания sp^3-гибридных электронных облаков углерода с электронными облаками других атомов (в метане — с шаровыми облаками 1*s*-электронов атомов водорода) образуются четыре тетраэдрически направленные ковалентные σ-связи (рис. 121; см. также стр. 131).

Тетраэдрическое строение молекулы метана наглядно выражается ее пространственными моделями — шариковой (рис. 122) или сегментовой (рис. 123). Белые шарики (сегменты) изображают атомы водорода, черные — углерода. Шариковая модель характеризует лишь взаимное пространственное расположение атомов, сегментовая — дает, кроме того, представление об относительных межатомных расстояниях (расстояниях между ядрами атомов). Как показано на рис. 122, структурная формула метана может рассматриваться как проекция его пространственной модели на плоскость чертежа.

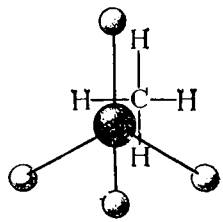
2. Исключительным свойством углерода, обусловливающим многообразие органических соединений, является способность его атомов соединяться прочными ковалентными связями друг с другом, образуя углеродные цепи практически неограниченной длины*



Валентности атомов углерода, не пошедшие на взаимное соединение, используются для присоединения других атомов или групп (в углеводородах — для присоединения водорода).

Так, углеводороды *этан* (C_2H_6) и *пропан* (C_3H_8) содержат цепи соответственно из двух и трех атомов углерода. Строение их выра-

* Кроме углерода цепи из одинаковых атомов образует его аналог из IV группы — кремний; однако такие цепи содержат не более шести атомов Si. Известны длинные цепи из атомов серы, но содержащие их соединения непрочны.



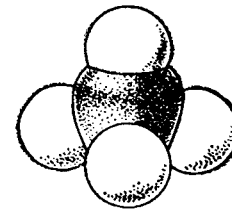
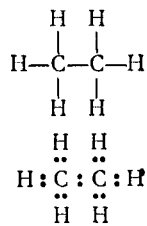


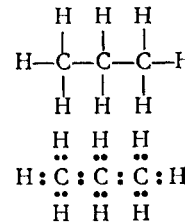
Рис. 122. Шариковая модель молекулы метана.

Рис. 123. Сегментовая модель молекулы метана.

жают следующие структурные и электронные формулы:



этан



пропан

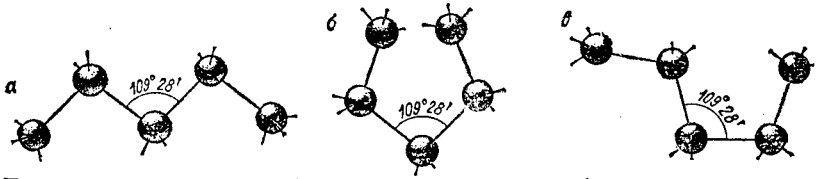
Известны соединения, содержащие в цепях сотни и более атомов углерода.

Наращивание углеродной цепи на один атом углерода ведет к увеличению состава на группу CH_2. Такое количественное изменение состава приводит к новому соединению, обладающему несколько иными свойствами, т. е уже качественно отличающемуся от исходного соединения; однако общий характер соединений сохраняется. Так, кроме углеводородов метана (CH_4), этана (C_2H_6), пропана (C_3H_8) существуют *бутан* (C_4H_{10}), *пентан* (C_5H_{12}) и т. д. Таким образом, в огромном многообразии органических веществ могут быть выделены ряды однотипных соединений, в которых каждый последующий член отличается от предыдущего на группу CH_2. Такие ряды называют гомологическими рядами, их члены по отношению друг к другу являются гомологами, а существование таких рядов называется явлением гомологии.

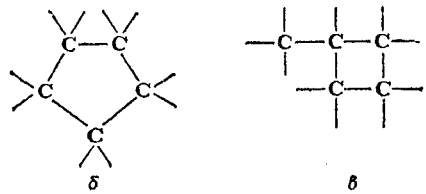
Следовательно, углеводороды метан, этан, пропан, бутан и т. д. — гомологи одного и того же ряда, который называют рядом предельных, или насыщенных, углеводородов (алканов) или, по первому представителю,— рядом метана.

Вследствие тетраэдрической направленности связей углерода, его атомы, входящие в цепь, располагаются не на прямой, а зигзагообразно, причем, благодаря возможности вращения атомов

вокруг оси связи, цепь в пространстве может принимать различные формы (конформации):



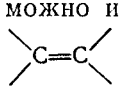
Такая структура цепей дает возможность сближаться концевым (*б*) или другим не смежным атомам углерода (*в*); в результате возникновения связи между этими атомами углеродные цепи могут замыкаться в кольца (циклы), например:



Таким образом, многообразие органических соединений определяется и тем, что при одинаковом числе атомов углерода в молекуле возможны соединения с открытой, незамкнутой цепью углеродных атомов, а также вещества, молекулы которых содержат циклы (циклические соединения).

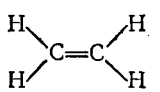
3. Ковалентные связи между атомами углерода, образованные одной парой обобщенных электронов, называют простыми (или ординарными) связями.

Связь между атомами углерода может осуществляться не одной, а двумя или тремя общими парами электронов. Тогда получаются цепи с кратными — двойными или тройными связями; эти связи можно изобразить следующим образом:



—C≡C—

Простейшие соединения, содержащие кратные связи, — углеводороды *этилен* (с двойной связью) и *ацетилен* (с тройной связью):



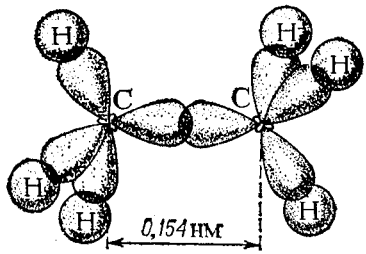
H—C≡C—H



H:C⋮⋮C:H

этилен ацетилен

Углеводороды с кратными связями называются непредельными или ненасыщенными. Этилен и ацетилен — первые



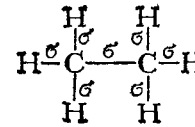


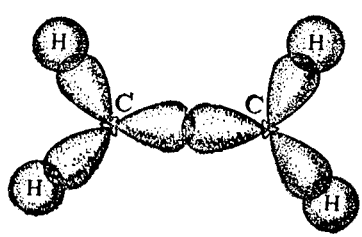
Рис. 124. Схема образования σ-связей в молекуле этана.

представители двух гомологических рядов — этиленовых и ацетиленовых углеводородов.

Простая ковалентная связь С—С (или С:С), образованная перекрыванием двух sp^3-гибридных электронных облаков по линии, соединяющей центры атомов (по оси связи), как, например, в этане (рис. 124), представляет собой σ-связь (см. § 42). Связи С—Н также являются σ-связями — они образуются перекрыванием по оси связи sp^3-гибридного облака атома С и шарового облака 1*s*-электрона атома Н.

Природа кратных углерод-углеродных связей несколько иная. Так, в молекуле этилена при образовании двойной ковалентной связи С = С (или С::С) в каждом из атомов углерода в гибридизации участвует одна *s*-орбиталь и только две *p*-орбитали (sp^2-гибридизация); одна из *p*-орбиталей каждого атома С не гибридизуется. В результате образуются три sp^2-гибридных электронных облака, которые участвуют в образовании трех σ-связей. Всего в молекуле этилена пять σ-связей (четыре С—Н и одна С—С); все они расположены в одной плоскости под углами около 120° друг к другу (рис. 125).

Таким образом, одна из электронных пар в связи С=С осуществляет σ-связь, а вторая — образуется *p*-электронами, не участвующими в гибридизации; их облака сохраняют форму объемной восьмерки («гантели»), ориентированы перпендикулярно к плоскости, в которой расположены σ-связи, и перекрываются над и под этой плоскостью (рис. 126), образуя π-связь (см. § 42).



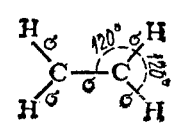


Рис. 125. Схема образования σ-связей в молекуле этилена.

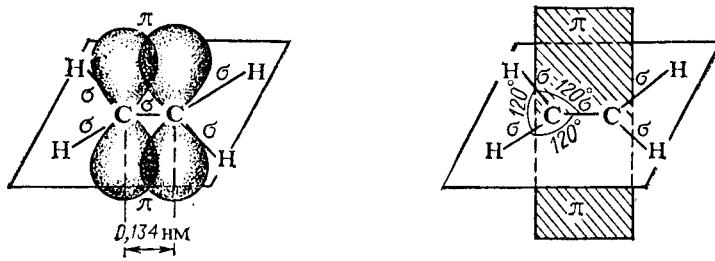


Рис. 126. Схема образования π-связи в молекуле этилена.

Следовательно, двойная связь C = C представляет собой сочетание одной σ- и одной π-связей.

Тройная связь C ≡ C (или C ⋮⋮ C) является сочетанием одной σ-связи и двух π-связей. Например, при образовании молекулы ацетилена в каждом из атомов углерода в гибридизации участвует одна *s*-орбиталь и только одна *p*-орбиталь (*sp*-гибридизация); в результате образуются два *sp*-гибридных электронных облака, участвующих в образовании двух σ-связей. Облака двух *p*-электронов каждого атома C не гибридизуются, сохраняют свою конфигурацию и участвуют в образовании двух π-связей. Таким образом, в ацетилене всего три σ-связи (одна C—C и две C—H), направленные вдоль одной прямой, и две π-связи, ориентированные в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 127).

Кратные (т. е. двойные и тройные) связи при реакциях легко превращаются в простые; тройная вначале переходит в двойную, а последняя — в простую. Это обусловлено их высокой реакционной способностью и имеет место при присоединении каких-либо атомов к паре атомов углерода, связанных кратной связью.

Переход кратных связей в простые объясняется тем, что обычно π-связи обладают меньшей прочностью и поэтому большей лабильностью по сравнению с *p*-связями. При образовании π-связей *p*-электронные облака с параллельными осями перекрываются в значительно меньшей степени, чем электронные облака, перекрывающиеся по оси связи (т. е. гибридные, *s*-электронные или ориентированные вдоль оси связи *p*-электронные облака).

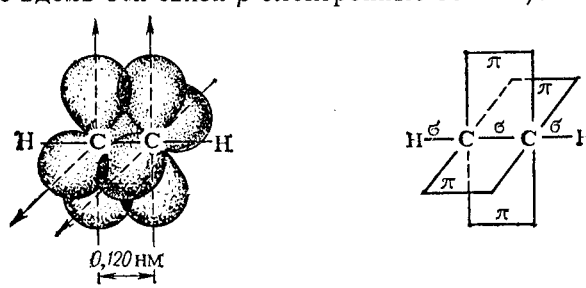


Рис. 127. Схема образования π-связей в молекуле ацетилена.

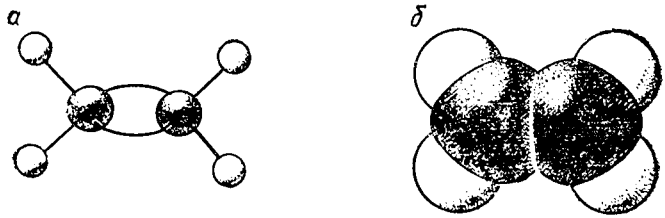


Рис. 128. Модели молекулы этилена:
а — шариковая; *б* — сегментовая.

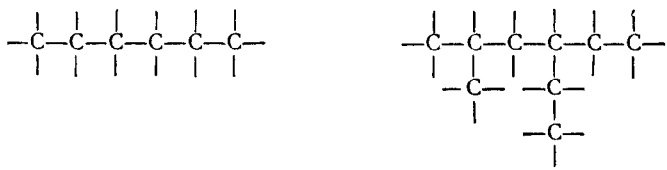
Кратные связи прочнее простых. Так, энергия разрыва связи C≡C составляет 535 кДж/моль, связи C=C — 423 кДж/моль, а связи C—C только 264 кДж/моль.

Из сказанного следует, что в формулах две черточки из трех в связи C≡C и одна черточка из двух в связи C=C выражают связи менее прочные, чем простая связь C—C.

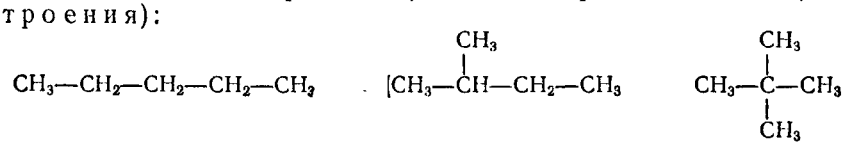
На рис. 128 и 129 представлены шариковые и сегментовые пространственные модели соединений с двойной (этилен) и с тройной (ацетилен) связями.

4. Теория строения объяснила многочисленные случаи изомерии органических соединений.

Цепи из атомов углерода могут быть неразветвленными или разветвленными:



Так, состав C_5H_{12} имеют три предельных углеводорода (пентана) с различным строением цепей — один с неразветвленной цепью (нормального строения) и два с разветвленной (изостроения):



пентан изопентаны

Состав C_4H_8 имеют три непредельных углеводорода (бутилена) — два нормального строения, но изомерные по положению

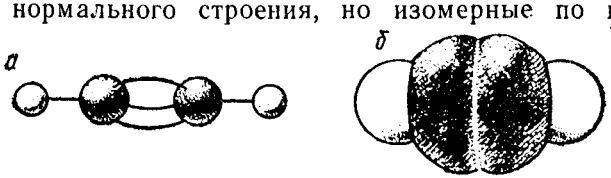
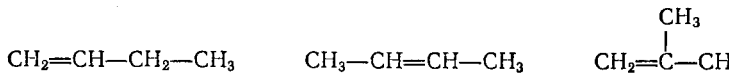


Рис. 129. Модели молекулы ацетилена:
а — шариковая; *б* — сегментовая.

двойной связи и один — изостроения:



бутилены изобутилен

Этим непредельным соединениям изомерны два циклических углеводорода, также имеющие состав C_4H_8 и изомерные друг другу по величине цикла:

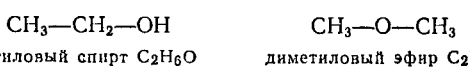


циклобутан метилциклопропан

При одном и том же составе соединения могут различаться по строению вследствие различного положения в углеродной цепи и других, не углеродных, атомов, например:



изомеры пропилбромида C_3H_7Br



этиловый спирт C_2H_6O диметиловый эфир C_2H_6O

Изомерия может быть обусловлена не только различным порядком соединения атомов. Известно несколько видов пространственной изомерии (стереоизомерии), заключающейся в том, что соответствующие изомеры (стереоизомеры) при одинаковом составе и порядке соединения атомов отличаются различным расположением атомов (или групп атомов) в пространстве.

Так, если в соединении имеется атом углерода, связанный с четырьмя разными атомами или группами атомов (асимметрический атом*), то возможны две пространственно-изомерные формы такого соединения. На рис. 130 представлены две тетраэдрические модели молочной кислоты $CH_3—*CH(OH)—COOH$, в которых асимметрический атом углерода (он в формуле помечен звездочкой) находится в центре тетраэдра. Нетрудно заметить, что эти модели невозможно совместить в пространстве: они построены зеркально и отображают пространственную конфигурацию молекул двух различных веществ (в данном примере молочных кислот), отличающихся некоторыми физическими, а главным образом, биологическими свойствами. Такая изомерия называется зер-

* Наличие такого атома приводит к асимметрии молекул; очевидно, что обе модели на рис. 130 несимметричны — ни через одну из них невозможно провести плоскость симметрии.

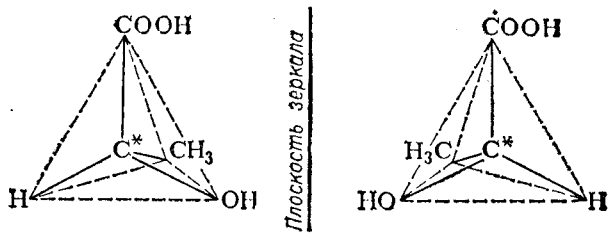
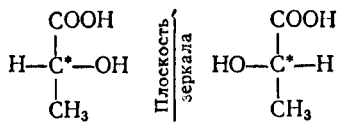
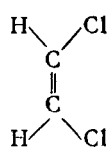


Рис. 130. Тетраэдрические модели молекул зеркальных изомеров молочной кислоты.

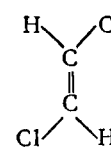
кальной стереоизомерией, а соответствующие изомеры — зеркальными изомерами*. Различие в пространственном строении зеркальных изомеров может быть представлено и при помощи структурных формул, в которых показано различное расположение атомных групп при асимметрическом атоме; например, для приведенных на рис. 130 зеркальных изомеров молочной кислоты:



Как уже указано, атомы углерода, соединенные двойной связью, лежат в одной плоскости с четырьмя связями, соединяющими их с другими атомами; углы между направлениями этих связей приблизительно одинаковы (рис. 126). Когда с каждым из атомов углерода при двойной связи соединены различные атомы или группы, возможна так называемая геометрическая стереоизомерия, или *цис-транс*-изомерия. Примером могут служить пространственные геометрические изомеры дихлорэтилена CHCl = CHCl:



цис-дихлорэтилен (темп. кип. 60 °С)



транс-дихлорэтилен (темп. кип. 48 °С)

В молекулах одного изомера атомы хлора расположены по одну сторону двойной связи, а в молекулах другого — по разные стороны. Первая конфигурация называется *цис-*, вторая — *транс-* конфигурацией. Геометрические изомеры отличаются друг от друга

* Стереоизомеры с асимметрическими атомами, в том числе и зеркальные, различаются по оптическим свойствам, а именно по влиянию на пропускаемый через них поляризованный свет; поэтому их называют также оптическими изомерами (см. в учебниках органической химии).

по физическим и химическим свойствам. Существование их обусловлено тем, что двойная связь исключает возможность свободного вращения соединенных ею атомов вокруг оси связи (такое вращение требует разрыва π-связи; см. рис. 126).

5. Взаимное влияние в молекулах органических веществ проявляют прежде всего атомы, непосредственно связанные друг с другом. В этом случае оно определяется характером химической связи между ними, степенью различия в их относительной электроотрицательности и, следовательно, степенью полярности связи.

Например, если судить по суммарным формулам, то в молекуле метана (CH_4) и в молекуле метилового спирта (CH_4O) все четыре атома водорода должны обладать одинаковыми свойствами. Но, как будет показано дальше, в метиловом спирте один из атомов водорода способен замещаться щелочным металлом, тогда как в метане атомы водорода такой способности не проявляют. Это объясняется тем, что в спирте атом водорода непосредственно связан не с углеродом, а с кислородом



В приведенных структурных формулах стрелками на черточках связей условно показано смещение пар электронов, образующих ковалентную связь, вследствие различной электроотрицательности атомов. В метане такое смещение в связи $H \rightarrow C$ невелико, поскольку электроотрицательность углерода (2,5) лишь незначительно превышает электроотрицательность водорода (2,1) (табл. 6, стр. 118). При этом молекула метана симметрична. В молекуле же спирта связь $O \leftarrow H$ значительно поляризована, поскольку кислород (электроотрицательность 3,5) гораздо больше оттягивает на себя электронную пару; поэтому атом водорода, соединенный с атомом кислорода, приобретает бо́льшую подвижность, т. е. легче отрывается в виде протона.

В органических молекулах имеет значение также взаимное влияние атомов, не связанных друг с другом непосредственно. Так, в метиловом спирте под влиянием кислорода увеличивается реакционная способность не только атома водорода, связанного с кислородом, но и атомов водорода, непосредственно с кислородом не связанных, а соединенных с углеродом. Благодаря этому метиловый спирт довольно легко окисляется, тогда как метан относительно устойчив к действию окислителей. Это объясняется тем, что кислород гидроксильной группы значительно оттягивает на себя пару электронов в связи $\overset{\delta+}{C} \rightarrow \overset{\delta-}{O}$, соединяющей его с углеродом, электроотрицательность которого меньше. В результате эф-

фективный заряд атома углерода становится более положительным, что вызывает дополнительное смещение пар электронов также и в связях H→C в метиловом спирте, сравнительно с теми же связями в молекуле метана. При действии окислителей атомы H, связанные с тем же атомом углерода, с которым связана группа OH, значительно легче, чем в углеводородах, отрываются и соединяются с кислородом, образуя воду. При этом атом углерода, связанный с группой OH, подвергается дальнейшему окислению (см. § 171).

Взаимное влияние атомов, непосредственно друг с другом не связанных, может передаваться на значительное расстояние по цепи атомов углерода и объясняется смещением плотности электронных облаков во всей молекуле под влиянием имеющихся в ней различных по электроотрицательности атомов или групп. Взаимное влияние может передаваться и через пространство, окружающее молекулу, — в результате перекрывания электронных облаков сближающихся атомов.

163. Классификация органических соединений. В зависимости от строения углеродных цепей, среди органических соединений выделяют следующие три ряда.

Соединения с открытой цепью атомов углерода, называемые также ациклическими, или соединения жирного ряда*. В зависимости от характера связей между атомами углерода, эти соединения подразделяют на предельные (или насыщенные), содержащие в молекулах только простые (ординарные) связи, и непредельные (или ненасыщенные), в молекулах которых имеются кратные (двойные или тройные) связи между атомами углерода.

Соединения с замкнутой цепью атомов углерода, или карбоциклические. Эти соединения в свою очередь подразделяются на:

а) соединения ароматического ряда; они характеризуются наличием в молекулах особой циклической группировки из шести атомов углерода — бензольного ароматического ядра. Эта группировка отличается характером связей между атомами углерода и придает содержащим ее соединениям особые химические свойства, называемые ароматическими свойствами (см. § 167).

б) алициклические соединения — все остальные карбоциклические соединения. Они различаются по числу атомов углерода в цикле и, в зависимости от характера связей между этими атомами, могут быть предельными или непредельными.

Гетероциклические соединения. В молекулах этих соединений имеются циклы, включающие, кроме атомов углерода,

* Последнее название возникло исторически: к первым изученным соединениям с длинными незамкнутыми углеродными цепями принадлежали кислоты, входящие в состав жиров.

также гетероатомы, т. е. атомы других элементов (кислорода, азота, серы и др.).

Соединения каждого из указанных рядов подразделяются на классы.

В рядах ациклических (жирных) и карбоциклических соединений простейшими являются углеводороды, состоящие только из углерода и водорода. Все остальные соединения этих рядов рассматривают как производные углеводородов, образованные замещением одного, двух или нескольких атомов водорода в углеводородной молекуле другими атомами или группами атомов *.

Остатки углеводородов, образующиеся при отнятии от их молекул одного, двух или нескольких атомов водорода, называют углеводородными радикалами; одновалентные радикалы обозначают символом R—, двухвалентные — символом —R— (или R<), трехвалентные — символом — R<.

Атомы или группы атомов, замещающие водород в углеводородной основе, образуют функциональные, или характеристические**, группы, обусловливающие общие химические свойства веществ, принадлежащих к одному и тому же классу производных углеводородов. Ниже приведены общие формулы и названия некоторых классов органических соединений (в скобках — формулы и названия функциональных групп).

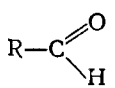
Галогенпроизводные углеводородов

R—F	R—Cl	R—Br	R—I
фторпроизводные	хлорпроизводные	бромпроизводные	иодпроизводные

Кислородсодержащие соединения

R—OH — спирты и фенолы (—OH — спиртовая или фенольная гидроксильная группа)

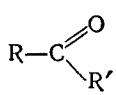
R—O—R или R—O—R′ — простые эфиры



альдегиды

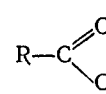


или

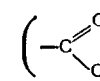


кетоны

( —карбонильная группа)



карбоновые кислоты

( —карбоксильная группа)

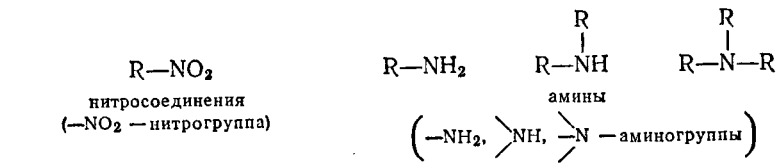
* В ряду гетероциклических соединений при классификации за основу принимаются гетероциклические группировки — пятичленные, шестичленные и т. д., содержащие азот, кислород, серу и другие гетероатомы.

** Термин характеристические группы принят систематической номенклатурой органических соединений, разрабатываемой Международным союзом теоретической и прикладной химии (номенклатура ИЮПАК, или IUPAC).



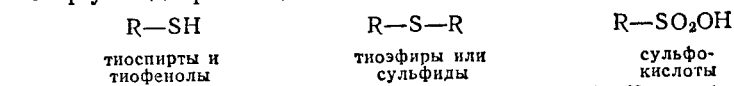
сложные эфиры | хлорангидриды кислот | ангидриды кислот

Азотсодержащие соединения



нитросоединения (—NO_2 — нитрогруппа) | амины

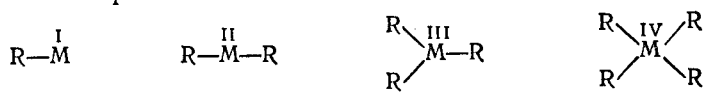
Серусодержащие соединения



тиоспирты и тиофенолы (—SH — сульфгидрильная или меркаптогруппа) | тиоэфиры или сульфиды | сульфокислоты (—SO_2OH — сульфогруппа)

Элементорганические соединения

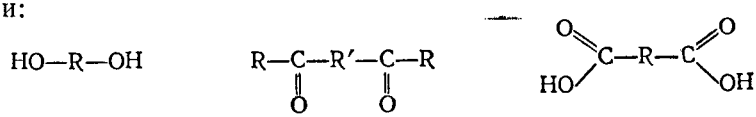
а) Металлорганические соединения *



б) Кремнийорганические соединения

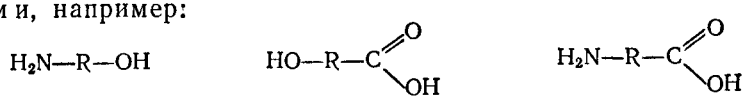


Возможны соединения с повторяющимися одинаковыми функциями:



двухатомные спирты | дикетоны | двухосновные кислоты

Вещества, в которых имеются различные функциональные группы, называются соединениями со смешанными функциями, например:



аминоспирты | гидроксикислоты (спиртокислоты) | аминокислоты

* $\overset{I}{M}$, $\overset{II}{M}$, $\overset{III}{M}$, $\overset{IV}{M}$ — одно-, двух-, трех-, четырехвалентные металлы.

Соединения со смешанными функциями обладают двойственной природой. Например, аминокислоты проявляют одновременно свойства и аминов, и кислот, но и те и другие свойства несколько изменяются вследствие взаимовлияния функциональных групп.

Классы органических веществ весьма разнообразны; ниже вкратце рассмотрены лишь важнейшие из них.

164. Предельные (насыщенные) углеводороды*. Простейший представитель класса предельных углеводородов — метан CH_4. Это бесцветный легкий горючий газ, не имеющий запаха и почти нерастворимый в воде. Температура его кипения равна —161,5 °С, температура затвердевания —182,5 °С.

Метан довольно часто встречается в природе. Он является основной составной частью *природного газа* газовых месторождений (до 97 %), в значительном количестве содержится в *попутном нефтяном газе* (выделяющемся при добыче нефти), а также в *коксовом газе*. Выделяется со дна болот, прудов и стоячих вод, где он образуется при разложении растительных остатков без доступа воздуха, почему метан получил также название *болотного газа*. Наконец, метан постоянно скапливается в каменноугольных шахтах, где его называют *рудничным газом*.

Смесь метана с воздухом крайне взрывоопасна (особенно в соотношении 1 : 10).

Молекула метана характеризуется сравнительно большой прочностью. При обычных условиях метан активно (со взрывом) реагирует с фтором, очень медленно взаимодействует с хлором и почти не реагирует с бромом. Реакция с хлором или бромом ускоряется под действием света, а также при нагревании и заключается в последовательном *замещении атомов* водорода атомами галогена с образованием галогенпроизводных, например:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{метилхлорид (хлорметан)}}{CH_3Cl} + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{дихлорметан}}{CH_2Cl_2} + HCl \text{ и т. д.}$$

Метан горит синеватым или почти бесцветным пламенем, выделяя большое количество теплоты (879 кДж/моль). Однако при обычных условиях он не окисляется раствором перманганата калия (фиолетовая окраска раствора $KMnO_4$ при контакте с предельными углеводородами не исчезает).

---

* По правилам систематической номенклатуры ИЮПАК предельные углеводороды называются алканами. Часто встречается и их старое название — парафины, — которое происходит от латинских слов parum affinitatis — лишенные сродства — и отражает исключительную неактивность этих углеводородов в реакциях.

Как уже было указано, метан — первый представитель гомологического ряда предельных или насыщенных углеводородов:

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14} ...	$C_{10}H_{22}$ и т. д.
метан	этан	пропан	бутан	пентан	гексан	декан

В молекулах этих соединений все связи между атомами углерода простые (ординарные), атомы углерода максимально, до предела «насыщены» водородом. Состав любого из гомологов отвечает общей формуле C_nH_{2n+2} (где n — число атомов углерода); эта закономерность дает возможность написать формулу состава для предельного углеводорода с любым числом С-атомов, например $C_{18}H_{38}$ (октадекан), $C_{100}H_{202}$ (гектан).

Состав одновалентных радикалов, получаемых отнятием атома водорода от молекулы предельного углеводорода, выражает формула C_nH_{2n+1}—. Названия их образуются заменой окончания -ан в названии углеводорода окончанием -ил. Так, от метана производится *метил* CH_3—, от этана — *этил* C_2H_5—, от пропана — *пропил* C_3H_7— и т. д.

Как и в других гомологических рядах, в ряду метана проявляется всеобщий закон природы — закон перехода количественных изменений в качественные. Изменение состава молекулы на группу CH_2 каждый раз приводит к новому веществу, которое хотя и имеет много общего с соседними членами ряда, но вместе с тем по некоторым свойствам отличается от них. Различие гомологов ясно проявляется в их физических свойствах. Низшие члены ряда предельных углеводородов (от CH_4 до C_4H_{10}) — газы; средние члены (от C_5H_{12} до $C_{16}H_{34}$) при температуре до 20 °С — жидкости, остальные при обычных условиях находятся в твердом состоянии. Во всех случаях температуры кипения и затвердевания тем выше, чем больше молекулярная масса углеводорода.

В то же время предельные углеводороды в химическом отношении подобны метану. Они весьма инертны, вступают лишь в реакции замещения водорода, протекающие крайне медленно, и не обесцвечивают на холоду растворы брома и перманганата калия.

Все предельные углеводороды горят и могут быть использованы в качестве топлива. Они входят в состав нефтей и продуктов их перегонки. При фракционной перегонке нефть разделяют на отличающиеся по температурам кипения фракции («погоны») и получают следующие нефтепродукты:

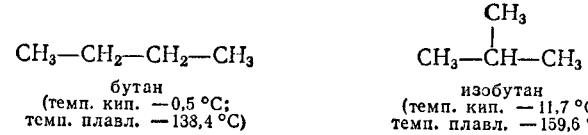
а) бензины (темп. кип. 40—180 °С) содержат углеводороды от C_5H_{12} до $C_{10}H_{22}$; при повторной перегонке из них могут быть выделены легкие нефтепродукты, кипящие в более узких пределах: *петролейный эфир* (40—70 °С), *авиационный бензин* (70—100 °С), *автомобильный бензин* (100—120 °С);

б) керосины (темп. кип. 180—270 °С) содержат углеводороды от $C_{10}H_{22}$ до $C_{16}H_{34}$;

в) соляровые масла (темп. кип. 270—360 °С) содержат смеси углеводородов от C_{12} до C_{20}; из них получают смазочные масла и различные виды дизельного топлива;

г) мазут (нефтяные остатки — до 40—50 %) содержит еще более тяжелые (высшие) углеводороды; из мазута получают *тяжелые смазочные масла, вазелин, парафин.*

Как уже было указано, с увеличением числа С-атомов в молекулах резко возрастает число изомеров предельных углеводородов. Метан CH_4, этан C_2H_6 и пропан C_3H_8 не имеют изомеров; бутанов C_4H_{10} существует два:



бутан (темп. кип. —0,5 °С; темп. плавл. —138,4 °С)

изобутан (темп. кип. —11,7 °С; темп. плавл. —159,6 °С)

Изомерных пентанов C_5H_{12} — три, гексанов C_6H_{14} — пять, гептанов C_7H_{16} — девять, октанов C_8H_{18} — 18, нонанов C_9H_{20} — 35. Все эти углеводороды получены. Деканов $C_{10}H_{22}$ может быть 75, а формулу $C_{15}H_{32}$ могут иметь уже 4347 изомерных углеводородов. Для высших гомологов пока известны лишь некоторые изомеры, однако принципиальная возможность их существования предсказана и доказана А. М. Бутлеровым; им был осуществлен первый синтез углеводорода с разветвленной цепью — изобутана.

Как отдельные гомологи, так и изомеры отличаются друг от друга не только физическими, но и химическими свойствами. Сильная разветвленность углеродной цепи часто приводит к повышению температур замерзания, и высокое содержание таких углеводородов в бензинах может ограничивать возможность использования последних в зимних условиях.

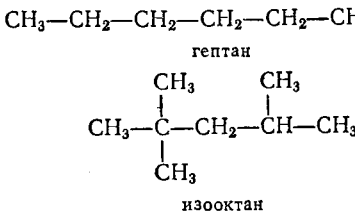
Различие в химических свойствах сказывается, в частности, на склонности некоторых углеводородов, входящих в состав моторного топлива, к детонации.

Детонация моторного топлива представляет собой чрезвычайно быстрое разложение (взрыв) углеводородов, которое происходит внезапно при сжатии горючей смеси в цилиндре двигателя. Детонация не дает возможности достигнуть высокой степени сжатия горючей смеси *, ведет к излишнему расходу топлива и быстрому износу мотора. Детонационные свойства топлива зависят от строения углеродных цепей в молекулах углеводородов, входящих в его состав. Изомеры с сильно разветвленной цепью детонируют гораздо труднее, чем изомеры с неразветвленной цепью.

Антидетонационные свойства моторного топлива характеризуют так называемым октановым числом (о. ч.). В качестве стандартных образцов для определения октанового числа берут угле-

* Увеличение степени сжатия повышает мощность двигателя.

водород гептан C_7H_{16} с неразветвленной цепью атомов, весьма легко детонирующий, и один из изомеров октана (изооктан), с разветвленной цепью атомов, мало склонный к детонации:



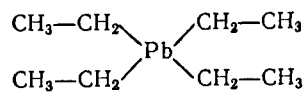
гептан

изооктан

Октановое число гептана принимается равным нулю, а изооктану приписывается о. ч. 100. Если о. ч. топлива равно 80, то это значит, что данный вид топлива детонирует в смеси с воздухом (при такой же степени сжатия), как смесь, состоящая из 80 % изооктана и 20 % гептана.

Повышение октанового числа топлива достигается увеличением содержания в нем углеводородов с разветвленной цепью атомов, а также прибавлением антидетонаторов, обычно тетраэтилсвинца, небольшое количество которого значительно снижает детонацию.

* *Тетраэтилсвинец* (ТЭС, «этиловая жидкость») представляет собой тяжелую ядовитую жидкость, строение молекул которой выражается формулой:



Тетраэтилсвинец относится к металлорганическим соединениям — веществам, в которых углеводородные радикалы непосредственно соединены с атомом какого-нибудь металла. Эти вещества находят все более широкое применение.

165. Непредельные (ненасыщенные) углеводороды. Простейший непредельный углеводород с двойной связью — *этилен* C_2H_4 или $CH_2{=}CH_2$, как уже указывалось, является родоначальником гомологического ряда непредельных этиленовых* углеводородов:

C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}	… $C_{10}H_{20}$ и т. д.
этилен	пропилен	бутилен	амилен	гексилен	децилен

Состав любого углеводорода этого ряда выражает общая формула C_nH_{2n} (где n — число атомов углерода).

* Раньше этиленовые углеводороды называли также олефинами, а углеводороды с двумя двойными связями — диэтиленовыми, или диолефинами. По систематической номенклатуре ИЮПАК углеводороды ряда этилена называют алкенами, с двумя двойными связями — алкадиенами, а ацетиленовые — алкинами.

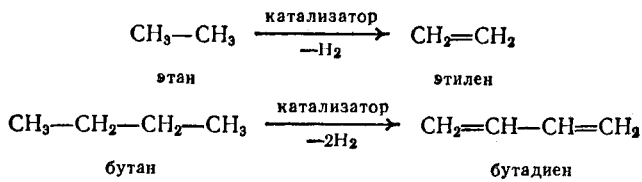
Состав членов гомологического ряда непредельных ацетиленовых* углеводородов (с тройной связью), родоначальником которых является *ацетилен* C_2H_2, или $CH{\equiv}CH$, выражается общей формулой C_nH_{2n-2}.

Общая формула C_nH_{2n-2} выражает также состав углеводородов с двумя двойными связями*; из них отметим *бутадиен* (или *дивинил*) C_4H_6 и *изопрен* C_5H_8, имеющие следующее строение:

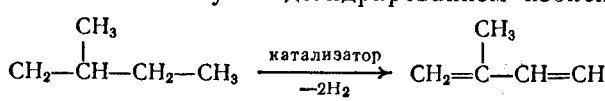


Известны углеводороды с бо́льшим числом двойных (полиены) или тройных (полиины) связей.

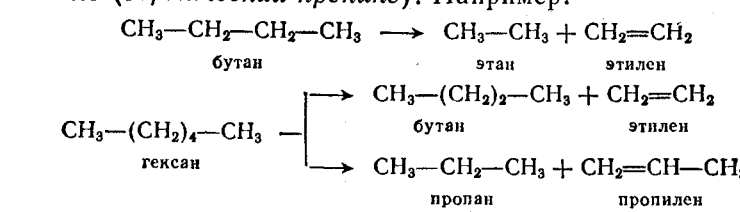
Непредельные углеводороды могут быть получены из предельных путем каталитического отщепления водорода (реакция дегидрирования, или дегидрогенизации). Например, из содержащегося в попутном нефтяном газе этана получают этилен, а из бутана — бутадиен:



Изопрен может быть получен дегидрированием изопентана:



Важным источником получения этилена и его гомологов служат газообразные и жидкие продукты крекинга углеводородов нефти. Крекингом называют процесс расщепления углеводородов с длинными цепями на молекулы меньшей длины, происходящий в присутствии катализаторов (*каталитический крекинг*) или при нагревании предельных углеводородов до 500—700 °С под давлением (*термический крекинг*). Например:



* См. примечание на стр. 455.

Крекинг нефтяных продуктов позволяет получать смеси низкокипящих углеводородов (например, бензин) из углеводородов с высокой температурой кипения. При крекинге наряду с предельными углеводородами всегда получаются и непредельные. Непредельные углеводороды, образующиеся при крекинге, а также полученные дегидрированием предельных углеводородов, содержащихся в попутных газах нефтедобычи, все шире используются в промышленности органического синтеза в качестве сырья для производства пластических масс, химических волокон, спиртов, каучукоподобных материалов, моющих средств, растворителей и других ценных продуктов.

Физические свойства этиленовых и ацетиленовых углеводородов в гомологических рядах изменяются с той же закономерностью, как и у предельных: низшие представители — газы, более сложные — жидкости, а затем — вещества с постепенно возрастающими температурами плавления и кипения, находящиеся при обычных условиях в твердом состоянии.

По химическим свойствам непредельные углеводороды резко отличаются от предельных; они исключительно реакционноспособны и вступают в разнообразные реакции *присоединения*. Такие реакции происходят путем присоединения атомов или групп атомов к атомам углерода, связанным двойной или тройной связью. При этом кратные связи довольно легко разрываются и превращаются в простые.

Так, этилен и ацетилен легко присоединяют бром, переходя в соответствующие ди- и тетрагалогенпроизводные:

$$\underset{\text{этилен}}{CH_2{=}CH_2} + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{дибромэтан}}{CH_2Br{-}CH_2Br}$$

$$\underset{\text{ацетилен}}{CH{\equiv}CH} \xrightarrow{+Br_2} \underset{\text{дибромэтилен}}{CHBr{=}CHBr} \xrightarrow{+Br_2} \underset{\text{тетрабромэтан}}{CHBr_2{-}CHBr_2}$$

Реакция может служить для обнаружения непредельных углеводородов — бурая окраска брома быстро исчезает.

Другой качественной реакцией на наличие кратных связей служит окисление перманганатом калия: непредельные соединения окисляются очень легко с разрывом кратных связей, а фиолетовая окраска $KMnO_4$ при этом исчезает.

Важным свойством непредельных углеводородов является способность их молекул соединяться друг с другом или с молекулами других непредельных углеводородов (реакция *полимеризации*, § 177).

Этилен C_2H_4 — бесцветный газ со слабым приятным запахом, довольно хорошо растворимый в воде. Его температура кипения —103,8 °С, температура затвердевания —169,5 °С. На воздухе он горит слегка светящимся пламенем.

Этилен — весьма важное сырье для получения ряда синтетических продуктов, особенно этилового спирта, этиленоксида (окиси этилена), этиленгликоля (антифриз), полиэтилена (см. § 177) и др.

Ацетилен C_2H_2 — бесцветный газ с характерным слабым запахом; температура кипения —83,8 °С, температура затвердевания —80,8 °С. Технический ацетилен, получаемый из карбида кальция, пахнет неприятно из-за имеющихся в нем примесей. На воздухе ацетилен горит сильно коптящим пламенем. При его сгорании выделяется большое количество теплоты. Поэтому ацетилен в смеси с кислородом широко используют для сварки и резки металлов (автогенная сварка; температура пламени до 3150 °С). Взрывоопасен; смеси с воздухом, содержащие от 2,3 до 80,7 % ацетилена, взрывают от искры. Трудно растворим в воде; под небольшим давлением (1,2—1,5 МПа) хорошо растворяется в ацетоне (до 300 объемов) и в таком виде безопасен.

Действие воды на карбид кальция CaC_2 до сих пор остается одним из распространенных способов получения ацетилена:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow CH{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

Новый, современный метод получения ацетилена заключается в пиролизе (превращение при высоких температурах) углеводородов, главным образом метана:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} CH{\equiv}CH + 3H_2$$

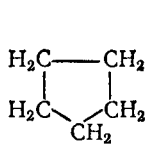
Ацетилен, подобно этилену, — ценное химическое сырье. Из него получают уксусный альдегид, этиловый спирт, уксусную кислоту, синтетические каучуки, пластические массы и другие продукты.

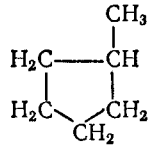
В области непредельных, а особенно ацетиленовых углеводородов большое значение имеют исследования, проведенные А. Е. Фаворским (1860—1945) и его учениками. Фаворский открыл большое число различных перегруппировок молекул при химических реакциях и показал, как можно управлять этими процессами.

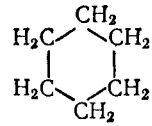
166. Предельные циклические углеводороды. В 80-х годах XIX века В. С. Марковников показал, что в отличие от американской нефти бакинская нефть содержит главным образом циклические углеводороды, имеющие пять или шесть атомов углерода в цикле. В молекулах этих углеводородов атомы углерода соединены простыми связями, как и в молекулах предельных углеводородов с открытой цепью — парафинов, что делает их сходными по свойствам с предельными углеводородами. Поэтому теперь такие циклические углеводороды называют циклопарафинами*. Они относятся к алициклическим соединениям (см. § 163).

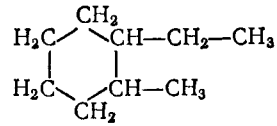
* По систематической номенклатуре ИЮПАК — циклоалканами.

Примерами циклопарафинов могут служить:

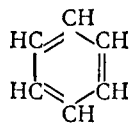

циклопентан

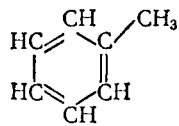

метилциклопентан

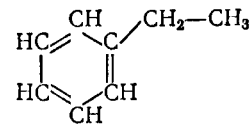

циклогексан


метилэтилциклогексан

167. Ароматические углеводороды. Очень важную группу образуют циклические углеводороды ароматического ряда; простейшими из них являются *бензол* C_6H_6 и его гомологи, например *толуол* (метилбензол) $C_6H_5—CH_3$ и *этилбензол* $C_6H_5—CH_2CH_3$, состав которых отвечает общей формуле C_nH_{2n-6}, а строение обычно выражают структурными формулами:

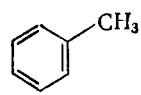

бензол C_6H_6

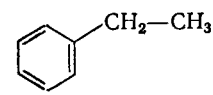

толуол C_7H_8


этилбензол C_8H_{10}

Во всех этих соединениях содержится особая циклическая группировка из шести атомов углерода — бензольное ароматическое ядро. Структурная формула бензольного ядра с чередующимися тремя двойными и тремя простыми связями была предложена еще в 1865 г. немецким химиком А. Кекуле. Для простоты написания бензольное ядро изображают упрощенно в виде шестиугольника, в котором символы С и Н, относящиеся к кольцу, не пишут:

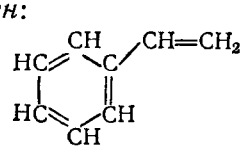

бензол

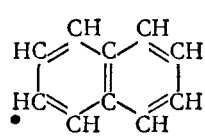

толуол

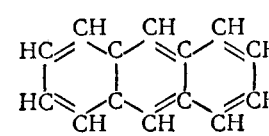

этилбензол

Одновалентный радикал бензола $C_6H_5—$ или  —, образующийся при отнятии атома водорода от любого углеродного атома бензольного ядра, называется *фенилом*.

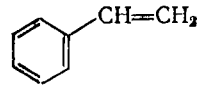
Известны ароматические углеводороды с кратными связями в боковых цепях, например *стирол*, а также *многоядерные*, содержащие несколько бензольных ядер, например *нафталин* и *антрацен*:


стирол C_8H_8

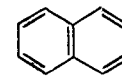

нафталин $C_{10}H_8$


антрацен $C_{14}H_{10}$

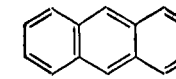
или упрощенно:



стирол



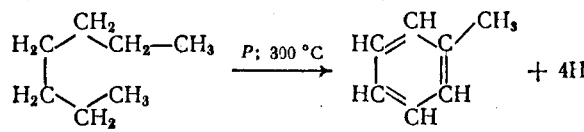
нафталин



антрацен

Ароматические углеводороды содержатся в каменноугольной смоле, получаемой при коксовании каменного угля. Другим важным источником их получения служит нефть некоторых месторождений, например Майкопского. Чтобы удовлетворить огромную потребность в ароматических углеводородах, их получают также путем каталитической ароматизации ациклических углеводородов нефти.

Эта проблема была успешно разрешена Н. Д. Зелинским и его учениками Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ, осуществившими превращение многих предельных углеводородов в ароматические. Так, из гептана C_7H_{16} при нагревании в присутствии катализатора получается толуол:



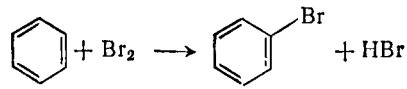
гептан толуол

Ароматические углеводороды и их производные широко применяют для получения пластических масс, синтетических красителей, лекарственных и взрывчатых веществ, синтетических каучуков, моющих средств.

Бензол и все соединения, содержащие ядро бензола, названы ароматическими (в начале XIX века), поскольку первыми изученными представителями этого ряда были душистые вещества или соединения, выделенные из природных ароматных веществ. Теперь к этому ряду относят и многочисленные соединения, не имеющие приятного запаха, но обладающие комплексом химических свойств, называемых ароматическими свойствами.

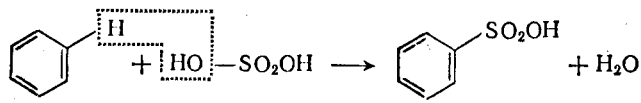
Бензол — бесцветная жидкость с характерным запахом; температура кипения 80,1 °С, температура плавления 5,5 °С. Ароматические свойства бензола, определяемые особенностями его структуры, выражаются в относительной устойчивости бензольного ядра, несмотря на непредельность бензола по составу. Так, в отличие от непредельных соединений с этиленовыми двойными связями, бензол устойчив к действию окислителей; например, подобно предельным углеводородам, он не обесцвечивает раствор перманганата калия. Реакции присоединения для бензола не характерны, наоборот, для него, как и для других ароматических соединений, характерны реакции замещения атомов водорода в бензольном ядре. Ниже приведены важнейшие из таких реакций.

Реакция галогенирования. При действии брома или хлора (в присутствии катализаторов) образуются галогенпроизводные:



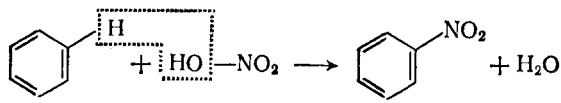
бромбензол

Реакция сульфирования. При действии концентрированной серной кислоты (при нагревании) образуются сульфокислоты:



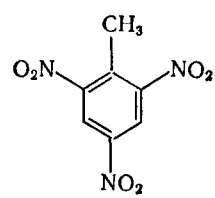
серная кислота бензолсульфокислота

Реакция нитрования. При действии концентрированной азотной кислоты (в присутствии концентрированной H_2SO_4) образуются нитросоединения:



азотная кислота нитробензол

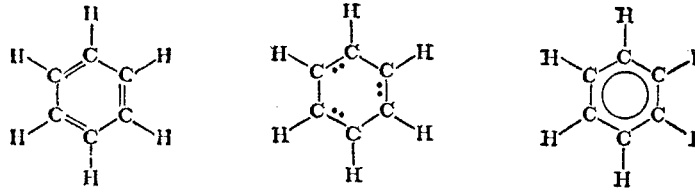
Нитрованием толуола получают взрывчатое вещество — *тринитротолуол* (*тротил*, или *тол*):



Многие другие ароматические полинитросоединения (содержащие три и более нитрогрупп — NO_2) также используются как взрывчатые вещества. Нитросоединения могут быть восстановлены в амины (§ 175).

Из сказанного следует, что формула бензола в виде цикла с чередующимися двойными и простыми связями (формула Кекуле) неточно выражает природу связей между атомами углерода в бензольном ядре. В соответствии с этой формулой в бензоле должно быть три локализованных π-связи, т. е. три пары π-электронов, каждая из которых фиксирована между двумя атомами

углерода — схема (1); если обозначить эти π-электроны точками, то строение бензола следует представить схемой (2):



(1) (2) (3)

Однако опыт показывает, что в кольце бензола нет обычных двойных связей, чередующихся с простыми, и что все связи между С-атомами в бензоле равноценны. Длина каждой из них (0,140 нм) имеет промежуточное значение по сравнению с длиной простой связи С—С (0,154 нм) и этиленовой двойной связи С=С (0,134 нм) в других (неароматических) органических соединениях.

Каждый из атомов углерода в кольце бензола находится в состоянии sp^2-гибридизации и затрачивает по три валентных электрона на образование σ-связей с двумя соседними атомами углерода и с одним атомом водорода. При этом все шесть атомов углерода и все σ-связи С—С и С—Н лежат в одной плоскости (рис. 131). Облако четвертого валентного электрона каждого из атомов углерода (т. е. облако *p*-электрона, не участвующего в гибридизации) имеет форму объемной восьмерки («гантели») и ориентировано перпендикулярно плоскости бензольного кольца. Каждое из таких *p*-электронных облаков перекрывается над и под плоскостью кольца с *p*-электронными облаками двух соседних атомов углерода. Это показано на рис. 132, *а* и, в проекции, на рис. 132, *б*. Плотность облаков π-электронов в бензоле равномерно распределена между всеми связями С—С. Иначе говоря, шесть π-электронов обобщены всеми углеродными атомами кольца и образуют единое кольцевое облако (*ароматический электронный секстет*). Так объясняется равноценность (выравненность) ароматических связей, обусловливающих характерные (ароматические) свойства бензольного ядра. Равномерное распределение облака π-электронов и выравненность связей в бензоле иногда изобра-

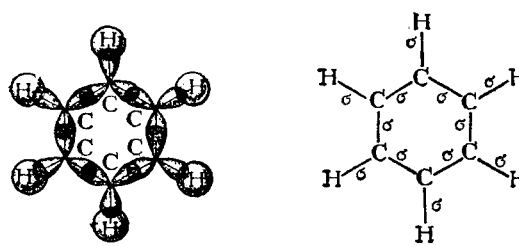


Рис. 131. Схема образования σ-связей в молекуле бензола.

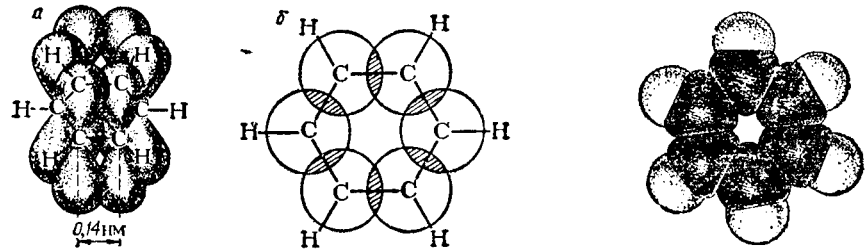


Рис. 132. Схема перекрывания π-электронных облаков в молекуле бензола.

Рис. 133. Сегментовая модель молекулы бензола.

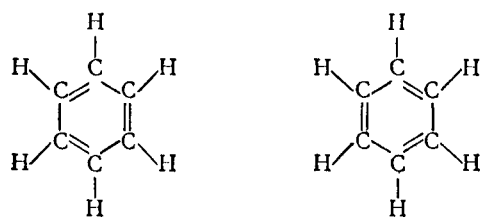
жают формулой (3) (стр. 462). Соответственно, вместо общепринятого символа бензольного ядра в виде шестиугольника с чередующимися двойными и простыми связями, отвечающего формуле Кекуле (1а), бензол изображают шестиугольником с кружочком внутри (3а):



(1а) (3а)

На рис. 133 представлена сегментовая модель молекулы бензола.

С точки зрения метода наложения валентных схем структуру молекулы бензола, представленную формулой (3), следует рассматривать как промежуточную между двумя возможными структурами бензола, выражаемыми формулами Кекуле:



Поскольку в молекуле бензола три электронные пары являются общими для всех шести атомов углерода бензольного кольца, образуемые ими связи — шестицентровые (см. § 44).

168. Галогенпроизводные углеводородов. Галогенпроизводными называют соединения, которые можно рассматривать как продукты замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле углеводорода атомами галогенов. Ниже приведены примеры соединений этого класса.

Метилендихлорид CH_2Cl_2 (*хлористый метилен, дихлорметан*) — жидкость (темп. кип. 40,1 °С); применяется как растворитель.

Хлороформ $CHCl_3$ (*трихлорметан*) — жидкость (темп. кип. 61,2 °С); применяется для наркоза при хирургических операциях и как растворитель.

Четыреххлористый углерод CCl_4 (*тетрахлорметан*) — тяжелая негорючая жидкость (темп. кип. 76,8 °С); применяется как растворитель при извлечении жиров и масел из растений, для удаления жировых пятен с тканей, в огнетушителях.

Дифтордихлорметан CF_2Cl_2 (*фреон-12*) — жидкость с температурой кипения 29,8 °С. Не ядовит, не реагирует при комнатной температуре с металлами. При его испарении поглощается большое количество теплоты. Применяется (как и другие фреоны — полифторхлоруглеводороды) в холодильных устройствах, а также как растворитель для образования аэрозолей.

Винилхлорид $CH_2=CH-Cl$ (*хлористый винил*) — производное этилена. Бесцветный газ. Получается присоединением хлороводорода к ацетилену. Легко полимеризуется, применяется для получения поливинилхлорида (стр. 486).

Тетрафторэтилен $CF_2=CF_2$ — бесцветный газ. Получается пиролизом фреона-22 (CHF_2Cl). Применяется для получения фторопласта (стр. 486).

Некоторые галогенпроизводные углеводородов входят в состав ядохимикатов* — химических средств для борьбы с вредными насекомыми (инсектициды) и грибками, поражающими растения (фунгициды).

169. Спирты и фенолы. Спирты — производные предельных или непредельных углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода заменены гидроксильными группами**. Так, метиловый спирт (метанол) CH_3-OH представляет собой гидроксильное производное метана CH_4, этиловый спирт (этанол) CH_3-CH_2-OH — производное этана CH_3-CH_3. Производные ароматических углеводородов с группой OH в бензольном ядре называются феноламИ. Так, *фенол* C_6H_5-OH (или) — производное бензола C_6H_6 — простейший представитель класса фенолов.

Подобно молекулам воды (см. § 70), молекулы низших спиртов связываются между собой водородными связями. Поэтому они представляют собой ассоциированные жидкости и имеют более

* Значение ядохимикатов огромно, особенно для сельского хозяйства. Достаточно указать, что потери урожая от вредителей и болезней растений достигают 20 % и более. Поэтому в планах развития народного хозяйства в нашей стране постоянно предусматривается значительное увеличение производства и расширение ассортимента химических средств защиты растений.

** К спиртам относятся также производные циклопарафинов (например, циклогексанол $C_6H_{11}OH$ — производное циклогексана C_6H_{12}), а также производные ароматических углеводородов, содержащие группу OH не в бензольном ядре, а в боковой цепи (например, ароматический *бензиловый* спирт $C_6H_5-CH_2-OH$ — производное толуола $C_6H_5-CH_3$).

высокие температуры кипения, чем углеводороды, производными которых они являются, и чем другие органические вещества с таким же составом и молекулярной массой, но не содержащие гидроксильных групп. Фенолы при обычных условиях находятся, как правило, в кристаллическом состоянии.

Общим свойством спиртов и фенолов является подвижность водорода гидроксильной группы. Так, при действии на спирт щелочного металла этот водород вытесняется металлом и получаются твердые, растворимые в спирте соединения, называемые алкоголятами, например:

$$2CH_3—CH_2—OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3—CH_2—ONa + H_2\uparrow$$

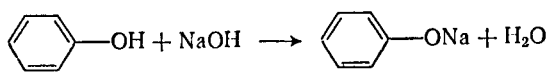
этиловый спирт — алкоголят (этилат) натрия

Формально такая реакция напоминает образование солей из кислот, однако алкоголяты подобны солям очень слабых кислот и нацело гидролизуются водой; при этом снова образуются спирт и щелочь:

$$CH_3—CH_2—ONa + H_2O \longrightarrow CH_3—CH_2—OH + NaOH$$

Поэтому при взаимодействии спиртов с водными растворами щелочей алкоголяты не образуются.

В фенолах под влиянием ароматического бензольного ядра подвижность водорода гидроксильной группы выше. Они образуют металлические производные — феноляты — не только при действии щелочных металлов, но, в отличие от спиртов, и при действии щелочей:



фенол — фенолят натрия

Феноляты в отличие от алкоголятов водой не разлагаются, но все же и они в водных растворах, подобно солям слабых кислот и сильных оснований, частично гидролизованы и их растворы имеют щелочную реакцию. Фенол вытесняется из фенолята даже угольной кислотой.

Спирты практически не являются электролитами. Константа диссоциации этилового спирта близка к 10^{-18}, тогда как константа диссоциации воды — к 10^{-16}, т. е. этиловый спирт является более слабой кислотой, чем вода. Константа диссоциации фенола несколько выше ($1{,}3 \cdot 10^{-10}$).

Спирты и фенолы взаимодействуют с кислотами, образуя сложные эфиры, например

$$CH_3—O—H + HO—NO_2 \rightleftarrows CH_3—O—NO_2 + H_2O$$

метиловый спирт — азотная кислота — метиловый эфир азотной кислоты (метилнитрат)

Особый интерес представляют сложные эфиры спиртов и фенолов с органическими кислотами (см. § 173).

Спирты значительно легче окисляются, чем соответствующие углеводороды. При этом образуются альдегиды или кетоны (см. § 171).

Метиловый спирт, или *метанол*, CH_3OH — бесцветная жидкость (темп. кип. 64,5 °С). *Весьма ядовит*: прием небольших доз его внутрь вызывает слепоту, а больших — смерть. Метиловый спирт получают в больших количествах синтезом из оксида углерода (II) и водорода при высоком давлении (20—30 МПа) и высокой температуре (400 °С) в присутствии катализатора (около 90 % ZnO и 10 % Cr_2O_3):

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$$

Метиловый спирт образуется и при сухой перегонке дерева; поэтому его называют также *древесным спиртом*. Применяется он как растворитель, а также для получения других органических веществ.

Этиловый (винный) спирт, или *этанол*, CH_3CH_2OH (темп. кип. 78,4 °С) — одно из важнейших исходных веществ в современной промышленности органического синтеза. Для получения его издавна пользуются различными сахаристыми веществами, например виноградным сахаром, или глюкозой, которая путем «брожения», вызываемого действием ферментов (энзимов), вырабатываемых дрожжевыми грибками, превращается в этиловый спирт. Реакция протекает согласно схеме:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow \underset{\text{этиловый спирт}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2\uparrow$$

Глюкоза в свободном виде содержится, например, в виноградном соке, при брожении которого получается виноградное вино с содержанием спирта от 8 до 16 %.

Исходным продуктом для получения спирта может служить полисахарид крахмал (стр. 478), содержащийся, например, в клубнях картофеля, зернах ржи, пшеницы, кукурузы. Для превращения в сахаристые вещества (глюкозу) крахмал предварительно подвергают гидролизу. Для этого муку или измельченный картофель заваривают горячей водой и по охлаждении добавляют *солод* — проросшие, а затем подсушенные и растертые с водой зерна ячменя. В солоде содержится *диастаз* (сложная смесь ферментов), действующий на процесс осахаривания крахмала каталитически. По окончании осахаривания к полученной жидкости прибавляют дрожжи, под действием фермента которых (*зимазы*) образуется спирт. Его отгоняют и затем очищают повторной перегонкой.

В настоящее время осахариванию подвергают также другой полисахарид — целлюлозу (клетчатку), образующую главную массу древесины. Для этого целлюлозу подвергают гидролизу в

присутствии кислот (например, древесные опилки при 150—170 °С обрабатывают 0,1—5 % серной кислотой под давлением 0,7—1,5 МПа). Полученный таким образом продукт также содержит глюкозу и сбраживается на спирт при помощи дрожжей (*гидролизный спирт*).

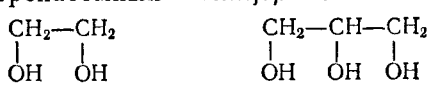
Наконец, этиловый спирт может быть получен синтетическим путем из этилена. Суммарная реакция заключается в присоединении воды к этилену (в присутствии катализаторов):

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH$$

За последние годы в нашей стране построены заводы по производству синтетического этилового спирта из этилена и увеличилась выработка спирта из древесины. Это дало возможность сэкономить большое количество пищевых продуктов *.

Кроме спиртов с одной гидроксильной группой в молекуле (одноатомные спирты, или алкоголи), известны спирты, молекулы которых содержат несколько гидроксильных групп (многоатомные спирты).

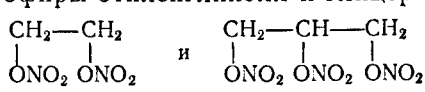
Примерами таких спиртов могут служить двухатомный спирт *этиленгликоль* и трехатомный — *глицерин*:



этиленгликоль глицерин

Этиленгликоль и глицерин — высококипящие жидкости сладкого вкуса, смешивающиеся с водой во всех отношениях. Этиленгликоль применяется в качестве составной части так называемых антифризов, т. е. веществ с низкой температурой замерзания, заменяющих воду в радиаторах автомобильных и авиационных моторов в зимнее время. Водный раствор этиленгликоля (58 %-ный) замерзает только при температуре —50 °С. Этиленгликоль применяется и для изготовления синтетического волокна лавсан (см. § 177). *При приеме внутрь — сильно ядовит.*

Азотнокислые эфиры этиленгликоля и глицерина



неправильно называемые нитроэтиленгликолем и нитроглицерином, обладают сильными взрывчатыми свойствами и применяются для изготовления динамитов.

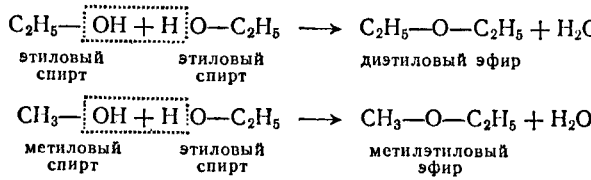
Фенол C_6H_5OH — бесцветные кристаллы (темп. плавл. 41 °С). Обладает характерным запахом и антисептическими (обеззараживающими — подавляющими развитие вредных микроорганизмов)

* Из 5500 т сухих опилок (отходы лесопильного завода средней производительности за год) можно получить 790 т спирта (считая на 100 %-ный). Это дает возможность сэкономить около 3000 т зерна или 10 000 т картофеля.

свойствами. Как уже указывалось, кислотные свойства гидроксильного водорода выражены у фенола значительно сильнее, чем у спиртов; замещение этого водорода металлом может происходить не только при действии щелочных металлов, но и при действии щелочей. Поэтому фенол называют также *карболовой кислотой*.

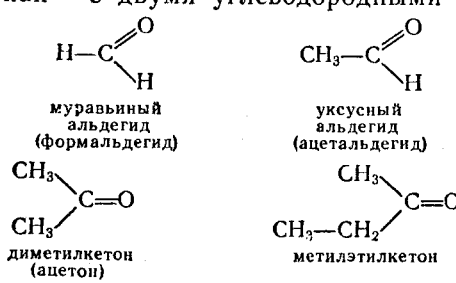
Фенол содержится в каменноугольной смоле, а также получается синтетически из бензола. В больших количествах он идет на синтез лекарственных веществ, красителей, пластических масс (фенопластов, стр. 489), для очистки нефтяных смазочных масел.

170. Простые эфиры. Простыми эфирами называются органические соединения, молекулы которых состоят из двух углеводородных радикалов, связанных атомом кислорода. Они получаются обычно каталитическим отнятием молекулы воды от двух молекул одного или различных спиртов. Например:



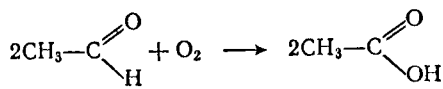
Большинство простых эфиров — жидкости, почти нерастворимые в воде. Они довольно инертны в химическом отношении: в отличие от спиртов не имеют подвижного водорода, поэтому не реагируют с металлическим натрием; в отличие от сложных эфиров (см. § 173) не подвергаются гидролизу. Наиболее важным из простых эфиров является *диэтиловый эфир* $(C_2H_5)_2O$ — легкоподвижная жидкость с характерным запахом, кипящая при 35,6 °С. Он широко применяется как растворитель, а в медицине — для наркоза и как составная часть некоторых лекарств.

171. Альдегиды и кетоны. В молекулах этих соединений содержится двухвалентная карбонильная группа $\diagdown C=O$. В альдегидах она связана с одним атомом Н и с углеводородным радикалом *, в кетонах — с двумя углеводородными радикалами:



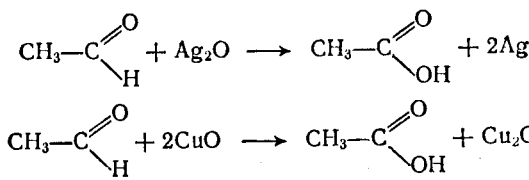
* В муравьином альдегиде карбонильная группа связана с двумя атомами водорода.

Наличие и в альдегидах, и в кетонах карбонильной группы обусловливает определенное сходство их свойств. Однако имеются и различия, связанные с тем, что в молекулах альдегидов одна из связей карбонильной группы затрачивается на соединение с водородом; поэтому они содержат своеобразную альдегидную функциональную группу $-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ (или $-CH=O$). За счет водорода этой группы альдегиды очень легко окисляются, превращаясь в карбоновые кислоты (см. § 172). Так, при окислении уксусного альдегида образуется уксусная кислота, которую широко используют в промышленности и быту:



уксусный альдегид — уксусная кислота

Вследствие легкой окисляемости альдегиды являются энергичными восстановителями; этим они существенно отличаются от кетонов, которые окисляются значительно труднее. Например, альдегиды восстанавливают оксид серебра(I) до металлического серебра (реакция серебряного зеркала — серебро осаждается на стенках сосуда, образуя зеркальный налет) и оксид меди(II) до оксида меди(I) *:



Кетоны в этих условиях не окисляются, поэтому обе реакции используют как качественные, позволяющие отличить альдегиды от кетонов.

Альдегиды и кетоны можно получать окислением соответствующих спиртов, т. е. имеющих такой же углеродный скелет и гидроксильную группу при том же атоме углерода, который в

* Для этих реакций оксид серебра(I) обычно применяют в форме его бесцветного раствора в водном аммиаке; такой раствор содержит комплексное соединение $[Ag(NH_3)_2]OH$. Оксид меди(II) берут в виде щелочного раствора его комплексного соединения с винной кислотой (*жидкость Фелинга* — синий раствор); оксид меди(I) выпадает в виде красного осадка, при этом синяя окраска реактива исчезает.

получаемом альдегиде или кетоне образует карбонильную группу. Например:

$$3CH_3{-}CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow$$

этиловый спирт

$$\longrightarrow 3CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}H + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

уксусный альдегид

$$5CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow$$

изопропиловый спирт

$$\longrightarrow 5CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

диметилкетон (ацетон)

Муравьиный альдегид, или *формальдегид*, $CH_2{=}O$ — газ с резким неприятным запахом, хорошо растворим в воде. Обладает антисептическими, а также дубящими свойствами. Водный раствор формальдегида (обычно 40 %) называется *формалином*; он широко применяется для дезинфекции, консервирования анатомических препаратов, протравливания семян перед посевом и т. п. Значительные количества формальдегида используются для получения фенолоформальдегидных смол (см. § 177). Получают формальдегид из метилового спирта путем каталитического окисления его кислородом воздуха или путем дегидрирования (отщепления водорода):

$$2CH_3{-}OH + O_2 \longrightarrow 2CH_2{=}O + 2H_2O$$
$$CH_3{-}OH \longrightarrow CH_2{=}O + H_2$$

Эти реакции протекают при пропускании паров метилового спирта (в первом случае — в смеси с воздухом) над нагретыми катализаторами.

Уксусный альдегид, или *ацетальдегид*, $CH_3{-}CH{=}O$. Легко кипящая бесцветная жидкость (темп. кип. 21 °С), с характерным запахом прелых яблок, хорошо растворима в воде. В промышленности получается присоединением воды к ацетилену в присутствии солей ртути(II) в качестве катализатора:

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3{-}CH{=}O$$

ацетилен — уксусный альдегид

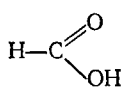
Эта реакция, имеющая большое практическое значение, была открыта М. Г. Кучеровым (1850—1911). Уксусный альдегид затем

может быть окислен в уксусную кислоту; его используют и для многих других синтезов.

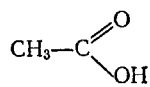
Ацетон, или *диметилкетон*, $CH_3—CO—CH_3$. Бесцветная жидкость с характерным запахом (темп. кип. 56,2 °С); смешивается с водой во всех соотношениях. Очень хороший растворитель многих органических веществ. Широко применяется в лакокрасочной промышленности, в производстве некоторых видов искусственного волокна, небьющегося органического стекла, кинопленки, бездымного пороха, для растворения ацетилена (в баллонах).

Ацетон используется также как исходное вещество для синтеза ряда органических соединений.

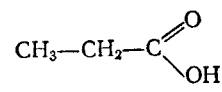
172. Карбоновые кислоты. Эти соединения характеризуются присутствием в молекулах карбоксильной группы (карбоксила) $-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$, или упрощенно —COOH, которая является функциональной (характеристической) группой этого класса соединений. Примерами кислот могут служить:



муравьиная кислота



уксусная кислота



пропионовая кислота

Из приведенных формул видно, что сложная карбоксильная группа является сочетанием карбонильной $-C\overset{O}{<}$ и гидроксильной —OH групп. Последняя под влиянием карбонильной группы существенно отличается от гидроксильной группы спиртов, и входящий в нее водород в водных растворах отщепляется в виде катиона; карбоновые кислоты подвергаются электролитической диссоциации, например:

$$CH_3—COOH \rightleftarrows CH_3—COO^- + H^+$$

С основаниями эти кислоты образуют соли:

$$CH_3—COOH + NaOH \longrightarrow \underset{\text{ацетат натрия (уксуснокислый натрий)}}{CH_3—COONa} + H_2O$$

Карбоновые кислоты являются слабыми кислотами, поэтому их соли подвергаются обратимому гидролизу. В зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле, карбоновые кислоты подразделяются на одноосновные, двухосновные и т. д.

Карбоновые кислоты, как и неорганические кислоты, со спиртами образуют сложные эфиры (см. § 173), в виде которых часто встречаются в природных продуктах.

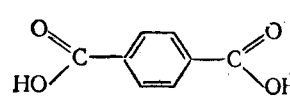
Уксусная кислота CH_3—COOH (безводная) — жидкость с острым радражающим запахом (темп. кип. 118,1 °С); при +16,7 °С застывает в кристаллическую массу, по виду напоминающую лед (100 %-ная, или «ледяная» уксусная кислота). Смешивается с водой в любых соотношениях. Широко применяется как приправа к пище и консервирующее средство. В продажу поступает пищевая уксусная кислота в виде 80 % (*уксусная эссенция*) и 9 % (*уксус*) водного раствора. Давно известен *натуральный*, или *винный*, *уксус* — продукт, содержащий уксусную кислоту и получающийся при скисании виноградного вина (в результате микробиологического окисления содержащегося в вине этилового спирта). Уксусная кислота используется также во многих синтезах и как растворитель. Теперь и пищевую и техническую уксусную кислоту получают преимущественно синтезом из ацетилена — присоединением к нему воды по реакции Кучерова и окислением образующегося уксусного альдегида.

Высшие жирные кислоты. К ним относятся предельные и непредельные карбоновые кислоты с открытой цепью атомов углерода, содержащие 16, 18 и более С-атомов; такого рода кислоты входят в состав природных жиров (см. § 173). Важнейшими являются предельные кислоты *пальмитиновая* $C_{15}H_{31}COOH$, или $CH_3(CH_2)_{14}COOH$, и *стеариновая* $C_{17}H_{35}COOH$, или $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, а также непредельная $C_{17}H_{33}COOH$, или $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ — *олеиновая кислота.* Высшие предельные кислоты — воскообразные вещества, непредельные — жидкости (напоминающие растительное масло). Натриевые и калиевые соли высших жирных кислот называются мылами (например, $C_{17}H_{35}COONa$ — стеарат натрия, $C_{15}H_{31}COOK$ — пальмитат калия и т. д.). Натриевые мыла — твердые, калиевые — жидкие.

Бензойная кислота C_6H_5—COOH, или  —COOH, простейшая одноосновная кислота ароматического ряда. Бесцветные кристаллы (пластинки) (темп. плавл. 121,5 °С). Антисептик. Применяется для консервирования пищевых продуктов, а также во многих органических синтезах.

Щавелевая кислота HOOC—COOH — простейшая двухосновная карбоновая кислота. Кристаллическое вещество (безводная — темп. плавл. 189 °С; дигидрат $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ — темп. плавл. 101,5 °С); растворяется в воде; ядовита. В виде кислой калиевой соли содержится во многих растениях. Применяется при крашении тканей.

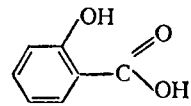
Терефталевая кислота HOOC—C_6H_4—COOH. Двухосновная карбоновая кислота ароматического ряда. Ее структурная формула:



Из терефталевой кислоты и этиленгликоля (см. § 169) получают синтетическое волокно лавсан (см. § 177).

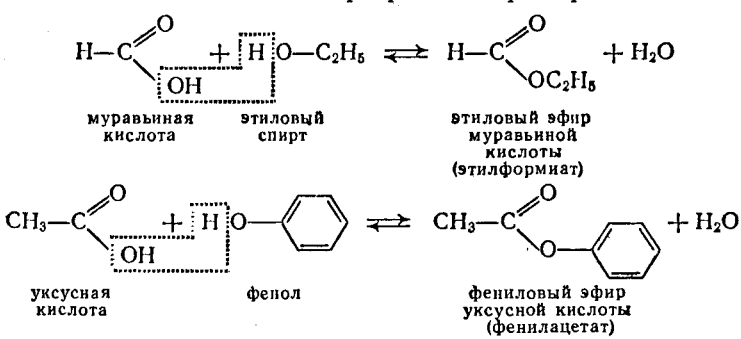
Молочная кислота $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$ может служить примером соединений со смешанными функциями — проявляет свойства кислоты и спирта (спиртокислота). Она образуется при молочнокислом брожении сахаристых веществ, вызываемом особыми бактериями. Содержится в кислом молоке, рассоле квашеной капусты, силосе.

Салициловая кислота $HO-C_6H_4-COOH$ — аналог молочной кислоты в ароматическом ряду. Имеет строение:



Относится к соединениям со смешанными функциями — проявляет свойства кислоты и фенола (фенолокислота). Антисептик. Используется (особенно ее соли и эфиры) как лекарственное вещество, а также во многих синтезах.

173. Сложные эфиры карбоновых кислот. Жиры. Продукты взаимодействия карбоновых кислот со спиртами или фенолами представляют собой сложные эфиры. Например:



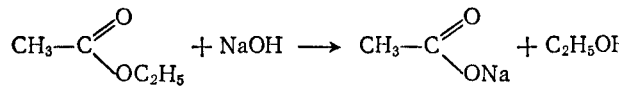
Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта (или фенола) называется реакцией этерификации. Она катализируется ионами водорода и поэтому ускоряется в присутствии минеральных кислот.

Сложные эфиры нерастворимы (или почти нерастворимы) в воде, но растворяются в органических растворителях. Растворы их не проводят электрического тока.

Сложные эфиры, в отличие от простых, с большей или меньшей скоростью расщепляются водой — подвергаются гидролизу с образованием вновь кислоты и спирта. Поэтому, как показано в схемах приведенных выше реакций, процесс этерификации обратим и доходит до состояния динамического равновесия. Ионы

водорода, как и всякий катализатор (см. § 60), ускоряют протекание не только реакции этерификации, но и обратной ей реакции гидролиза; таким образом в присутствии минеральной кислоты быстрее достигается равновесие в процессе этерификации.

Гидролиз сложных эфиров усиливается гидроксид-ионами. При нагревании со щелочами сложные эфиры расщепляются с образованием спирта и соли кислоты:

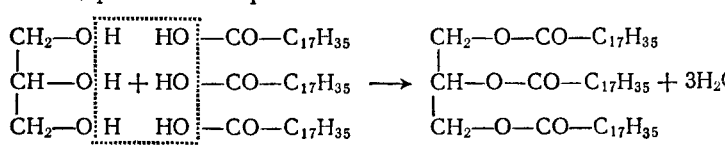


этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат) — ацетат натрия (уксуснокислый натрий)

Реакция щелочного гидролиза сложных эфиров называется реакцией о м ы л е н и я.

Многие сложные эфиры карбоновых кислот и предельных спиртов имеют приятный запах и часто встречаются в растениях, придавая аромат цветам, запах плодам и ягодам. Некоторые из сложных эфиров готовятся искусственно и под названием «фруктовых эссенций» широко применяются в кондитерском деле, в производстве прохладительных напитков, в парфюмерии. Уксусноизоамиловый эфир $CH_3COOC_5H_{11}$ (грушевая эссенция) применяется как растворитель целлулоида и других пластмасс.

Жиры. Природные животные и растительные жиры (последние обычно называют м а с л а́ м и) представляют собой смеси сложных эфиров, образованных высшими жирными кислотами (см. § 172) и трехатомным спиртом глицерином. Приведем схему образования эфира глицерина и стеариновой кислоты:



В состав твердых жиров входят главным образом эфиры предельных (пальмитиновой и стеариновой) кислот, а в состав жидких растительных масел — эфиры непредельной (олеиновой) кислоты. При действии водорода (в присутствии никеля в качестве катализатора) жидкие жиры превращаются в твердые вследствие присоединения водорода по месту двойной связи между атомами углерода в этерифицированных молекулах непредельной кислоты. Такой процесс называют г и д р о г е н и з а ц и е й, или о т в е р ж д е н и е м жиров и используют, например, для получения из растительных масел пищевого м а р г а р и н а.

Как и все сложные эфиры, жиры подвергаются гидролизу (омылению). Гидролиз жиров, сам по себе медленный, катализируется сильными кислотами и ферментами, образующимися в живых организмах. Щелочи также способствуют гидролизу жиров.

При гидролизе жира в нейтральной или кислой среде получаются глицерин и указанные выше кислоты, при гидролизе же в щелочной среде вместо свободных кислот получаются их соли — мыла (см. § 172).

В состав некоторых масел, например *льняного масла*, входят эфиры глицерина и непредельных высших кислот, в молекулах которых имеется по две и по три двойных связи («высоконепредельные» или «полиненасыщенные» жирные кислоты). Такие масла обладают свойством окисляться на воздухе и, будучи нанесены на какую-нибудь поверхность, образуют твердые и прочные пленки. Они называются высыхающими маслами. Чтобы ускорить процесс высыхания, масла предварительно варят с добавкой сиккативов — оксидов металлов (кобальта, марганца или свинца), являющихся катализаторами в процессе пленкообразования. Таким образом, получают *олифу*, применяемую для изготовления масляных красок.

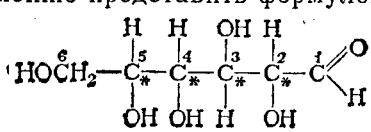
Жиры используют для многих технических целей. Однако особенно велико их значение как важнейшей составной части пищевого рациона человека и животных, наряду с углеводами (см. § 174) и белками (см. § 176). Прекращение использования пищевых жиров в технике и замена их непищевыми материалами — одна из важнейших задач народного хозяйства.

174. Углеводы. К углеводам относятся сахара и вещества, превращающиеся в них при гидролизе. Углеводы — продукты растительного и животного происхождения. Наряду с белками и жирами, они являются важнейшей составной частью пищи человека и животных; многие из них используются как техническое сырье. Углеводы подразделяют на моносахариды, дисахариды и полисахариды.

Моносахариды — простейшие углеводы, они не подвергаются гидролизу — не расщепляются водой на более простые углеводы.

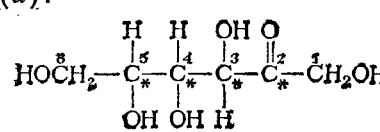
Глюкоза, или *виноградный сахар*, $C_6H_{12}O_6$ — важнейший из моносахаридов; белые кристаллы сладкого вкуса, легко растворяющиеся в воде. Содержится в соке винограда, во многих фруктах, а также в крови животных и человека. Мышечная работа совершается главным образом за счет энергии, выделяющейся при окислении глюкозы.

Глюкоза является шестиатомным альдегидоспиртом; строение ее можно представить формулой (*а*):



глюкоза

а



фруктоза

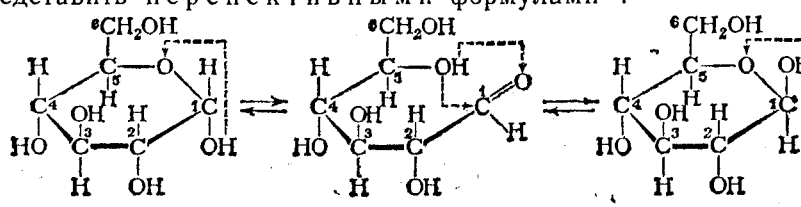
б

Глюкоза получается при гидролизе полисахаридов крахмала и целлюлозы (под действием ферментов или минеральных кислот). Применяется как средство усиленного питания или как лекарственное вещество, при отделке тканей, как восстановитель — в производстве зеркал.

Фруктоза, или *плодовый сахар*, $C_6H_{12}O_6$ — моносахарид, спутник глюкозы во многих плодовых и ягодных соках; значительно слаще глюкозы; в смеси с ней входит в состав меда. Представляет собой шестиатомный кетоноспирт; строение фруктозы выражает приведенная выше формула (*б*).

В формулах глюкозы (*а*) и фруктозы (*б*) показано характерное для этих моносахаридов относительное пространственное расположение атомов Н и групп ОН при входящих в углеродную цепь асимметрических (стр. 446) атомах углерода (они помечены звездочками).

Моносахариды как альдегидо- или кетоноспирты являются соединениями со смешанными функциями; природа их усложнена возможностью внутримолекулярных взаимодействий спиртовых гидроксильных групп с альдегидной или кетонной карбонильной группой. Благодаря этому моносахариды существуют и вступают в реакции не только в открытой цепной форме, но еще и в циклических формах. Углеродная цепь моносахарида, например глюкозы (*а*), может принимать конформацию (стр. 442) «клешни» (см. ниже формулу *в*); при этом 1-й С-атом, несущий карбонильную группу, сближается со спиртовой группой при 5-м С-атоме; атом Н из группы ОН перемещается (как показано пунктирной стрелкой) к карбонильному кислороду, а кислород при 5-м С-атоме соединяется с 1-м (карбонильным) С-атомом (это также показано пунктирной стрелкой). В результате замыкается шестичленное, содержащее атом кислорода, кольцо. Так образуются две циклические α- и β-формы глюкозы, отличающиеся пространственным расположением атома Н и группы ОН при 1-м (в цикле он становится асимметрическим) С-атоме. Это можно представить перспективными формулами*:

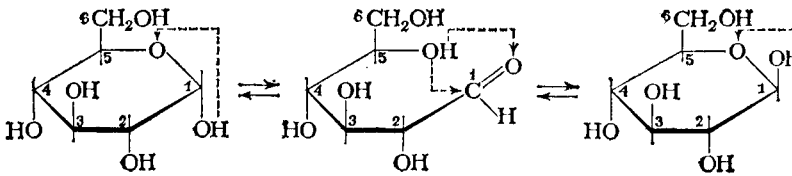


в

глюкоза циклическая α-форма | глюкоза цепная, карбонильная форма | глюкоза циклическая β-форма

* В перспективных формулах атомы, образующие кольцо, расположены как бы в горизонтальной плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа; жирными линиями обозначаются связи между атомами кольца, выдающимися вперед к наблюдателю.

Перспективные формулы чаще пишут упрощенно — без символов С, образующих кольцо и соединенных с ними — Н:



глюкоза α-форма | глюкоза цепная форма | глюкоза β-форма

В формулах циклических форм показано (пунктирной стрелкой), что возможен обратный переход атома Н из группы ОН при 1-м С-атоме к кислороду кольца. Последнее при этом раскрывается и образуется цепная форма.

Природная кристаллическая глюкоза (виноградный сахар) представляет собой циклическую α-форму (т. пл. моногидрата 83 °С, безводной 146 °С). При растворении в воде она, как показано выше на схеме, переходит в цепную, а через нее в β-форму; при этом устанавливается динамическое равновесие между всеми формами *. β-Форма также может быть выделена в кристаллическом виде (т. пл. 148—150 °С); в водном растворе и она образует равновесную систему, содержащую все формы. Цепная же форма существует лишь в растворах, причем в очень небольших количествах (доли процента), а в свободном виде не выделена.

Изомерные формы соединений, способные переходить друг в друга, называют таутомерными формами, или таутомерами, а само существование их — явлением таутомерии; оно весьма распространено среди органических соединений.

Дисахариды — углеводы, которые при нагревании с водой в присутствии минеральных кислот или под влиянием ферментов подвергаются гидролизу, расщепляясь на две молекулы моносахаридов.

Свекловичный, или тростниковый, сахар (сахароза), $C_{12}H_{22}O_{11}$ — важнейший из дисахаридов. Получается из сахарной свеклы (в ней содержится до 28 % сахарозы от сухого вещества) или из сахарного тростника (откуда и происходят названия); содержится также в соке березы, клена и некоторых фруктов. Сахароза — ценнейший пищевой продукт. При гидролизе она распадается с образованием

* В равновесной системе моносахаридов образуются и их циклические формы с пятичленным кислородсодержащим кольцом; они неустойчивы и в свободном кристаллическом виде не выделены. Однако известны многие природные и синтетические соединения, являющиеся производными пятичленных циклических форм моносахаридов (см. в учебниках органической химии).

молекулы глюкозы и молекулы фруктозы (образующаяся смесь этих моносахаридов называется *инвертным сахаром*):

$$\underset{\text{сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Полисахариды. Эти углеводы во многом отличаются от моно- и дисахаридов — не имеют сладкого вкуса, в большинстве нерастворимы в воде; они представляют собой сложные высокомолекулярные соединения, которые под каталитическим влиянием кислот или ферментов подвергаются гидролизу с образованием более простых полисахаридов, затем дисахаридов и, в конечном итоге, множества (сотен и тысяч) молекул моносахаридов. Важнейшие представители полисахаридов — крахмал и целлюлоза (клетчатка). Их молекулы построены из звеньев $-C_6H_{10}O_5-$, являющихся остатками шестичленных циклических форм молекул глюкозы, потерявших молекулу воды; поэтому состав и крахмала, и целлюлозы выражается общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_x$. Различие же в свойствах этих полисахаридов обусловлено пространственной изомерией образующих их моносахаридных молекул: крахмал построен из звеньев α-, а целлюлоза — β-формы глюкозы.

Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_x$ — белый (под микроскопом зернистый) порошок, нерастворимый в холодной воде; в горячей — набухает, образуя коллоидный раствор (*крахмальный клейстер*); с раствором иода дает синее окрашивание (характерная реакция). Молекулы крахмала неоднородны по величине — значение x в них колеблется от сотен до 1000—5000 и более.

Крахмал образуется в результате фотосинтеза в листьях растений, откладывается «про запас» в клубнях, корневищах, зернах. В пищеварительном тракте человека и животных крахмал подвергается гидролизу и превращается в глюкозу, которая усваивается организмом.

В технике превращение крахмала в глюкозу (процесс осахаривания) осуществляется путем кипячения его в течение нескольких часов с разбавленной серной кислотой (каталитическое влияние серной кислоты на осахаривание крахмала было обнаружено в 1811 г. русским ученым К. С. Кирхгофом). Чтобы из полученного раствора удалить серную кислоту, к нему прибавляют мел, образующий с серной кислотой нерастворимый сульфат кальция. Последний отфильтровывают, и раствор упаривают. Получается густая сладкая масса, так называемая крахмальная патока, содержащая, кроме глюкозы, значительное количество других продуктов гидролиза крахмала. Патока применяется для приготовления кондитерских изделий и для различных технических целей.

Если требуется получить чистую глюкозу, то кипячение крахмала ведут дольше, чем достигается более полное превращение

его в глюкозу. Полученный после нейтрализации и фильтрования раствор сгущают, пока из него не начнут выпадать кристаллы глюкозы.

При нагревании сухого крахмала до 200—250 °С происходит частичное разложение его и получается смесь менее сложных, чем крахмал, полисахаридов, называемая декстрином. Декстрин применяется для отделки тканей и изготовления клея. Превращением крахмала в декстрин объясняется образование блестящей корки на печеном хлебе, а также блеск накрахмаленного белья.

Целлюлоза, или *клетчатка*, $(C_6H_{10}O_5)_x$ — волокнистое вещество, главная составная часть оболочек растительных клеток. Значение x в молекулах целлюлозы обычно составляет около 3000, но может достигать 6000—12 000. Наиболее чистая природная целлюлоза — хлопковое волокно — содержит 85—90 % целлюлозы. В древесине хвойных деревьев целлюлозы содержится около 50 % (в состав древесины наряду с целлюлозой входят ее спутники, среди них важнейшими являются *лигнин* — природный полимер, построенный из некоторых ароматических кислородсодержащих соединений ряда бензола, и *гемицеллюлоза* — родственные целлюлозе полисахариды).

Значение целлюлозы очень велико. Достаточно указать, что огромное количество хлопкового волокна идет для выработки хлопчатобумажных тканей. Из целлюлозы получают бумагу и картон, а путем химической переработки — целый ряд разнообразных продуктов: искусственное волокно, пластические массы, лаки, бездымный порох, этиловый спирт и др.

Наиболее распространенный промышленный способ выделения целлюлозы из древесины заключается в обработке измельченной древесины при повышенных температуре и давлении раствором гидросульфита кальция $Ca(HSO_3)_2$. При этом древесина разрушается, содержащийся в ней лигнин переходит в раствор, целлюлоза же остается в неизмененном виде. Затем целлюлозу отделяют от раствора, промывают водой, сушат и направляют на дальнейшую переработку. Целлюлозу, полученную описанным выше способом, часто называют *сульфитной целлюлозой*.

Целлюлоза не растворяется в воде, диэтиловом эфире и этиловом спирте, она не расщепляется под влиянием разбавленных кислот, устойчива к действию щелочей и слабых окислителей.

При обработке на холоду концентрированной серной кислотой целлюлоза растворяется в ней, образуя вязкий раствор. Если этот раствор вылить в избыток воды, выделяется белый хлопьевидный продукт, так называемый *амилоид*, представляющий собой частично гидролизованную целлюлозу. Он сходен с крахмалом по реакции с иодом (синее окрашивание; целлюлоза не дает этой реакции). Если непроклеенную бумагу опустить на короткое время в концентрированную серную кислоту и затем сейчас же промыть, то образующийся амилоид склеивает волокна бумаги, делая ее более плотной и прочной. Так изготовляется *пергаментная бумага*.

При продолжительном действии на целлюлозу концентрированных растворов минеральных кислот она при нагревании подвергается гидролизу, конечным продуктом которого является глюкоза.

В молекулах целлюлозы содержатся спиртовые гидроксильные группы: в каждом остатке глюкозы таких групп три и формулу целлюлозы можно представить так: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_x$. Поэтому из нее могут быть получены простые и сложные эфиры.

Сложные эфиры целлюлозы и азотной кислоты — нитраты целлюлозы (нитроцеллюлоза) — могут иметь состав $[C_6H_7O_2(OH)_2(ONO_2)]_x$, $[C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_x$ и $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_x$. Они идут на изготовление бездымного пороха (пироксилина), целлулоида, нитролаков и т. д. Из уксуснокислых эфиров целлюлозы (ацетаты целлюлозы, или ацетилцеллюлоза), например $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_x$, изготовляют негорючую фото- и кинопленку, различные прозрачные пластические массы и лаки.

Большое промышленное значение имеет химическая переработка целлюлозы в искусственное волокно.

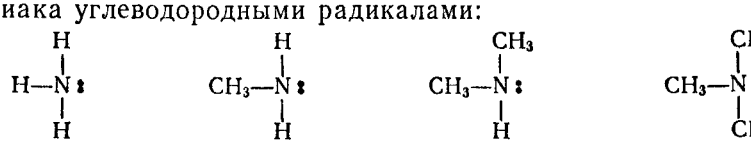
Производство искусственного волокна из целлюлозы осуществляется тремя способами: вискозным, ацетатным и медноаммиачным.

Для получения волокна по вискозному способу целлюлозу обрабатывают едким натром, а затем сероуглеродом. Образующуюся оранжевую массу, называемую *ксантогенатом*, растворяют в слабом растворе едкого натра, получая так называемую вискозу. Последнюю продавливают через специальные колпачки с мельчайшими отверстиями (фильеры) в осадительную ванну, содержащую водный раствор серной кислоты. При взаимодействии с серной кислотой щелочь нейтрализуется, и вискоза разлагается, отщепляя сероуглерод и образуя блестящие нити несколько измененной по составу целлюлозы. Эти нити представляют собой *вискозное волокно.*

При получении по ацетатному способу раствор ацетата целлюлозы в ацетоне продавливается через фильеры навстречу теплому воздуху. Ацетон испаряется и струйки раствора превращаются в тончайшие нити — *ацетатное волокно.*

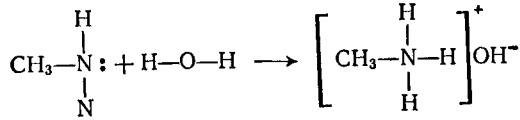
Менее распространенным является медноаммиачный способ, при котором используется характерное свойство целлюлозы — ее способность растворяться в аммиачном растворе оксида меди(II) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ (реактив Швейцера). Из этого раствора действием кислот вновь выделяют целлюлозу. Нити волокна получают продавливанием медноаммиачного раствора сквозь фильеры в осадительную ванну с раствором кислоты.

175. Амины. Эти органические соединения являются производными аммиака. Их можно рассматривать как продукты замещения одного, двух или всех трех атомов водорода в молекуле аммиака углеводородными радикалами:

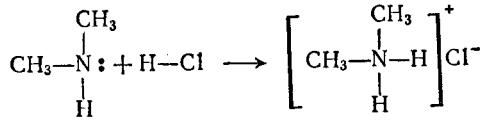


Амины представляют собой органические основания. За счет свободной (неподеленной) пары электронов у атома азота

их молекулы, подобно молекуле аммиака (стр. 124), могут присоединять протоны, отнимая их, например, от молекул воды или кислот. С водой образуются комплексные гидроксиды, а с кислотами — соли замещенного аммония:



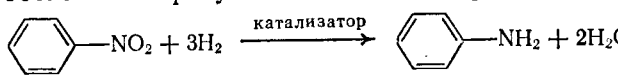
гидроксид метиламмония



хлорид диметиламмония

Амины жирного ряда, содержащие простые углеводородные радикалы, встречаются в продуктах распада белков.

Большое промышленное значение имеют ароматические амины, содержащие радикалы ароматических углеводородов. Важнейшим из них является *анилин* $C_6H_5—NH_2$. Его получают восстановлением нитробензола в присутствии катализатора:



нитробензол — анилин

. Эта реакция была открыта в 1842 г. Н. Н. Зининым и называется *реакцией Зинина*. Значение этого открытия трудно переоценить. Анилин и другие ароматические амины, которые подобным образом получаются из различных нитросоединений, используются для производства многочисленных синтетических красителей, лекарственных веществ, фотореактивов, пластмасс, взрывчатых веществ и других ценных материалов.



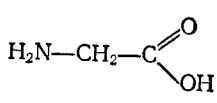
Николай Николаевич Зинин (1812—1880)

Николай Николаевич Зинин — выдающийся русский химик, основатель знаменитой Казанской школы химиков-органиков, родился в 1812 г. Научная и педагогическая деятельность Зинина протекала вначале в Казанском университете, где им была в 1842 г. открыта реакция получения анилина. В химической лаборатории университета до сих пор бережно хранится небольшое количество анилина, полученного лично Зининым. В 1847 г. Зинин переехал в Петербург и занял кафедру в Медико-хирургической академии, а в 1865 г. он был избран академиком.

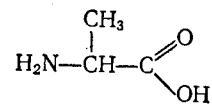
Кроме синтеза анилина, Зинин осуществил также ряд других органических синтезов, имевших большое практическое значение.

Зинин был первым президентом основанного в 1868 г. Русского химического общества (ныне Всесоюзное химическое общество имени Д. И. Менделеева).

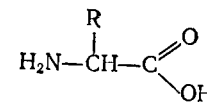
176. Аминокислоты и белки. Большое биологическое значение имеют аминокислоты — соединения со смешанными функциями, в которых, как в аминах, содержатся аминогруппы $-NH_2$ и одновременно, как в кислотах, — карбоксильные группы — COOH. В качестве примера можно привести простейшие: *аминоуксусную кислоту*, или *глицин*, и *аминопропионовую кислоту*, или *аланин*. Строение других природных аминокислот этого типа можно выразить приведенной ниже общей формулой (где R — углеводородный радикал, который может содержать и различные функциональные группы):



глицин



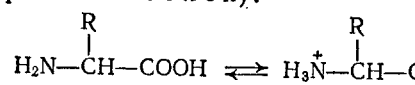
аланин



общая формула природных аминокислот

Аминокислоты — амфотерные соединения: они образуют соли с основаниями (за счет карбоксильной группы) и с кислотами (за счет аминогруппы).

Ион водорода, отщепляющийся при диссоциации от карбоксила аминокислоты, может переходить к ее аминогруппе с образованием аммониевой группировки. Таким образом, аминокислоты существуют и вступают в реакции также в виде биполярных ионов (внутренних солей):



аминокислота — биполярный ион (внутренняя соль)

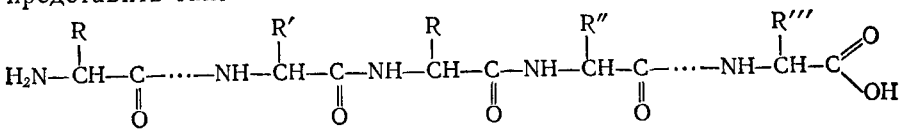
Этим объясняется, что растворы аминокислот, содержащих одну карбоксильную и одну аминогруппу, имеют нейтральную реакцию.

Из молекул аминокислот строятся молекулы белковых веществ, или белков, которые при полном гидролизе под влиянием минеральных кислот, щелочей или ферментов распадаются, образуя смеси аминокислот.

Белки — природные высокомолекулярные азотсодержащие органические соединения. Они играют первостепенную роль во всех жизненных процессах, являются носителями жизни. Белки содержатся во всех тканях организмов, в крови, в костях. Ферменты (энзимы), многие гормоны представляют собой сложные белки. Кожа, волосы, шерсть, перья, рога, копыта, кости, нити натурального шелка образованы белками. Белок, так же как углеводы и жиры, — важнейшая необходимая составная часть пищи.

В состав белков входят углерод, водород, кислород, азот и часто сера, фосфор, железо. Молекулярные массы белков очень велики — от 1500 до нескольких миллионов.

Проблема строения и синтеза белков — одна из важнейших в современной науке. В этой области в последние десятилетия достигнуты большие успехи. Установлено, что десятки, сотни и тысячи молекул аминокислот, образующих гигантские молекулы белков, соединяются друг с другом, выделяя воду за счет карбоксильных и аминогрупп; структуру цепи такой молекулы можно представить так:



В молекулах белков многократно повторяются группы атомов —CO—NH—; их называют амидными, или в химии белков — пептидными группами. Соответственно белки относят к природным высокомолекулярным полиамидам или полипептидам.

Все многообразие белков образовано 20 различными аминокислотами; при этом для каждого белка строго специфичной является последовательность, в которой остатки входящих в его состав аминокислот соединяются друг с другом. Найдены методы выяснения этой последовательности; в результате уже точно установлено строение некоторых белков. И самым замечательным достижением в этой области явилось осуществление синтеза из аминокислот простейших белков: как уже указывалось, в 50—60-х годах XX века синтетически получены гормон инсулин и фермент рибонуклеаза. Таким образом, доказана принципиальная возможность синтеза еще более сложных белков.

177. Природные и синтетические высокомолекулярные соединения (полимеры). Высокомолекулярными соединениями, или полимерами, называют сложные вещества с большими молекулярными массами (порядка сотен, тысяч и миллионов), молекулы которых построены из множества повторяющихся элементарных звеньев, образующихся в результате взаимодействия и соединения друг с другом одинаковых или разных простых молекул — мономеров.

Следующие два процесса приводят к образованию высокомолекулярных соединений: а) реакция полимеризации — процесс, в результате которого молекулы низкомолекулярного соединения (мономера) соединяются друг с другом при помощи ковалентных связей, образуя новое вещество (полимер), молекулярная масса которого в целое число раз больше, чем у мономера; полимеризация характерна, главным образом, для соединений с кратными (двойными или тройными) связями; б) реакция поликонденсации — процесс образования полимера из низкомолекулярных соединений, содержащих две или несколько функциональных групп, сопровождающийся выделением за счет этих

групп таких веществ, как вода, аммиак, галогеноводород и т. п.; состав элементарного звена полимера в этом случае отличается от состава исходного мономера.

Примерами природных высокомолекулярных соединений могут служить крахмал и целлюлоза, построенные из элементарных звеньев, являющихся остатками моносахарида (глюкозы), а также белки, элементарные звенья которых представляют собой остатки аминокислот; сюда же относятся природные каучуки (см. ниже).

Все большее значение приобретают синтетические высокомолекулярные соединения или, как их иначе называют, синтетические высокополимеры. Это разнообразные материалы, обычно получаемые из доступного и дешевого сырья; на их основе получают пластические массы (пластмассы) — сложные композиции, в которые вводят различные наполнители и добавки, придающие полимерам необходимый комплекс технических свойств, — а также синтетические волокна (см. § 177).

Полимеры и пластмассы на их основе являются ценными заменителями многих природных материалов (металлов, дерева, кожи, клеев и т. п.). Синтетические волокна успешно заменяют натуральные — шелковые, шерстяные, хлопчатобумажные. При этом важно подчеркнуть, что по ряду свойств материалы на основе синтетических полимеров часто превосходят природные. Можно получать пластические массы, волокна и другие соединения с комплексом заданных технических свойств. Это позволяет решать многие задачи современной техники, которые не могли быть решены при использовании только природных материалов. Народнохозяйственные планы нашей страны предусматривают широкое и все увеличивающееся развитие производства синтетических полимеров и разнообразных материалов на их основе *.

Полимеризационные смолы. К полимеризационным смолам относятся полимеры, получаемые реакцией полимеризации преимущественно этиленовых углеводородов или их производных.

Полиэтилен — представляет собой полимер, образующийся при полимеризации этилена, например, при сжатии его до 150—250 МПа при 150—250 °С (*полиэтилен высокого давления*)

$$\cdots + CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + \cdots \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \cdots{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\cdots$$
полиэтилен

или сокращенно:

$$n CH_2{=}CH_2 \longrightarrow (-CH_2{-}CH_2-)_n$$
этилен полиэтилен

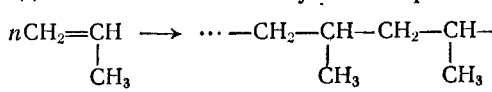
* В 1985 г. в СССР произведено 5,0 млн. т пластических масс и смол. К 1990 г. их производство должно возрасти до 6,8—7,1 млн. т.

Реакцию полимеризации можно представить как результат раскрытия двойных связей в множестве молекул непредельного соединения (в данном случае этилена) и последующего соединения этих молекул друг с другом в одну гигантскую макромолекулу. Величина n выражает степень полимеризации — указывает число мономерных звеньев, образующих макромолекулу. Начало полимеризации этилена вызывается введением небольшого количества (0,05—0,1 %) кислорода.

Найдены катализаторы, благодаря которым этилен полимеризуется при низких давлениях. Например, в присутствии триэтилалюминия $(C_2H_5)_3Al$ с добавкой хлорида титана(IV) $TiCl_4$ (катализатор Циглера) полимеризация протекает при атмосферном давлении (получается *полиэтилен низкого давления*); на оксидах хрома (катализатор Филипса) полимер образуется при давлении до 10 МПа (*полиэтилен среднего давления*).

Полиэтилен — предельный углеводород с молекулярной массой от 10 000 до 400 000. Он представляет собой бесцветный полупрозрачный в тонких и белый в толстых слоях, воскообразный, но твердый материал с температурой плавления 110—125 °С. Обладает высокой химической стойкостью и водонепроницаемостью, малой газопроницаемостью. Его применяют в качестве электроизоляционного материала, а также для изготовления пленок, используемых в качестве упаковочного материала, для изготовления легкой небьющейся посуды, шлангов и трубопроводов для химической промышленности. Свойства полиэтилена зависят от способа его получения; например, полиэтилен высокого давления обладает меньшей плотностью и меньшей молекулярной массой (10 000—45 000), чем полиэтилен низкого давления (молекулярная масса 70 000—400 000), что сказывается на технических свойствах. Для контакта с пищевыми продуктами допускается только полиэтилен высокого давления, так как полиэтилен низкого давления может содержать остатки катализаторов — вредные для здоровья человека соединения тяжелых металлов.

Полипропилен — полимер пропилена, следующего за этиленом гомолога непредельных этиленовых углеводородов:

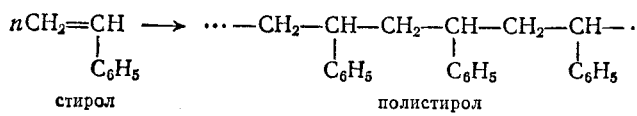


пропилен полипропилен

Полимеризация протекает в присутствии катализаторов. В зависимости от условий полимеризации получают полипропилен, различающийся по структуре макромолекул, а следовательно, и по свойствам. По внешнему виду это каучукоподобная масса, более или менее твердая и упругая. Отличается от полиэтилена более высокой температурой плавления. Например, полипропилен с молекулярной массой выше 80 000 плавится при 174—175 °С.

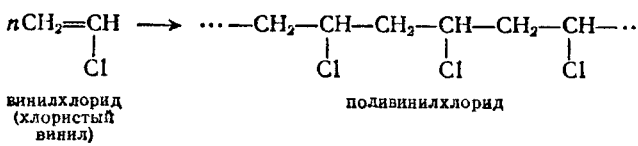
Используют полипропилен для электроизоляции, для изготовления защитных пленок, труб, шлангов, шестерен, деталей приборов, а также высокопрочного и химически стойкого волокна. Последнее применяют в производстве канатов, рыболовных сетей и др. Пленки из полипропилена значительно прозрачнее и прочнее полиэтиленовых, пищевые продукты в упаковке из полипропилена можно подвергать стерилизации, варке и разогреванию.

Полистирол — образуется при полимеризации стирола:



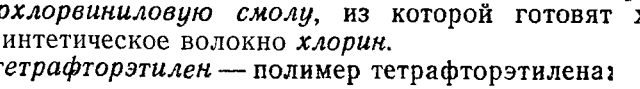
Он может быть получен в виде прозрачной стеклообразной массы. Применяется как органическое стекло, для изготовления промышленных товаров (пуговиц, гребней и т. п.), в качестве электроизолятора.

Поливинилхлорид (полихлорвинил) — получается полимеризацией винилхлорида:



Это — эластичная масса, очень стойкая к действию кислот и щелочей. Широко используется для футеровки труб и сосудов в химической промышленности. Применяется для изоляции электрических проводов, изготовления искусственной кожи, линолеума, непромокаемых плащей. Хлорированием поливинилхлорида получают *перхлорвиниловую смолу*, из которой готовят химически стойкое синтетическое волокно *хлорин*.

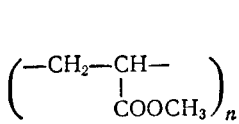
Политетрафторэтилен — полимер тетрафторэтилена:



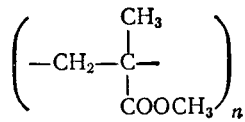
Политетрафторэтилен выпускается в виде пластмассы, называемой *тефлоном* или *фторопластом*. Весьма стоек по отношению к щелочам, концентрированным кислотам и другим реагентам. По химической стойкости превосходит золото и платину. Негорюч, обладает высокими диэлектрическими свойствами. Применяется в химическом машиностроении, электротехнике.

Полиакрилаты и *полиакрилонитрил*. Важное значение имеют полимеры непредельных *акриловой* $CH_2=CH—COOH$ и *метакриловой* $CH_2=C(CH_3)—COOH$ кислот, особенно их метиловых эфи-

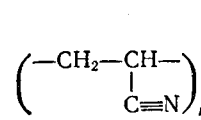
ров — *метилакрилата* и *метилметакрилата*, а также *нитрила акриловой кислоты* (или *акрилонитрила*) $CH_2=CH-C\equiv N$ — производного этой кислоты, в котором карбоксильная группа —COOH заменена группой —C≡N. Строение важнейших из этих полимеров выражается формулами:



полиметилакрилат



полиметилметакрилат

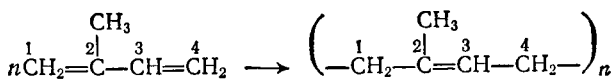


полиакрилонитрил

Полиметилакрилат и полиметилметакрилат — твердые, бесцветные, прозрачные, стойкие к нагреванию и действию света, пропускающие ультрафиолетовые лучи полимеры. Из них изготовляют листы прочного и легкого *органического стекла*, широко применяемого для различных изделий. Из полиакрилонитрила получают *нитрон* (или *орлон*) — синтетическое волокно, идущее на производство трикотажа, тканей (костюмных и технических).

Каучуки — эластичные материалы, из которых путем специальной обработки получают резину. В технике из каучуков изготовляют шины для автотранспорта, самолетов, велосипедов; каучуки применяют для электроизоляции, а также производства промышленных товаров и медицинских приборов.

Натуральный (*природный*) *каучук* (НК) представляет собой высокомолекулярный непредельный углеводород, молекулы которого содержат большое число двойных связей; состав его может быть выражен формулой $(C_5H_8)_n$ (где значение n составляет от 1000 до 3000); он является полимером изопрена:



изопрен

натуральный каучук (полиизопрен)

Как видно из этой схемы, при полимеризации изопрена раскрываются обе его двойные связи, а в элементарном звене полимера двойная связь возникает на новом месте — между атомами углерода 2 и 3.

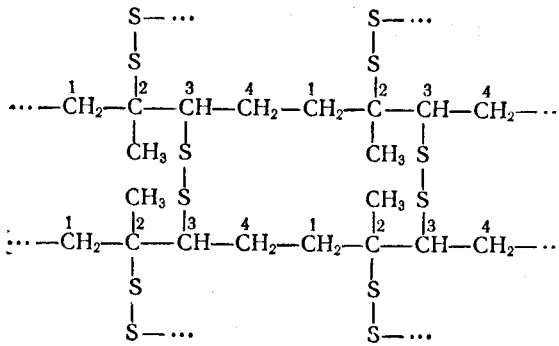
Природный каучук содержится в млечном соке каучуконосных растений, главным образом, тропических (например, бразильского дерева гевея).

Другой природный продукт — *гуттаперча* — также является полимером изопрена, но с иной конфигурацией молекул.

Сырой каучук липок, непрочен, а при небольшом понижении температуры становится хрупким. Чтобы придать изготовленным

из каучука изделиям необходимую прочность и эластичность, каучук подвергают вулканизации — вводят в него серу и затем нагревают. Вулканизованный каучук называется резиной.

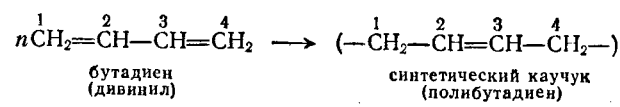
При вулканизации сера присоединяется к двойным связям макромолекул каучука и «сшивает» их, образуя дисульфидные «мостики».



В результате вулканизации каучук теряет пластичность, становится упругим.

Отсутствие в нашей стране природного каучука вызвало необходимость в разработке метода искусственного получения этого важнейшего для народного хозяйства материала. Советскими химиками был найден и впервые в мире осуществлен (1928—1930) в промышленном масштабе способ получения *синтетического каучука*.

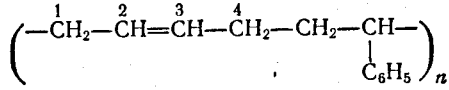
По способу, предложенному С. В. Лебедевым (1874—1934), исходным материалом для производства синтетического каучука (СК) служит непредельный углеводород бутадиен, или дивинил, который полимеризуется подобно изопрену:



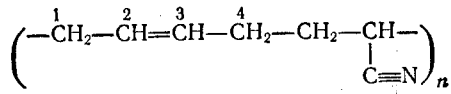
По Лебедеву, исходный бутадиен получают из этилового спирта. Теперь разработано получение его из бутана попутного нефтяного газа.

В настоящее время химическая промышленность производит много различных видов синтетических каучуков, превосходящих по некоторым свойствам натуральный каучук. Кроме полибутадиенового каучука (СКБ), широко применяются сополимерные каучуки — продукты совместной полимеризации (сополимеризации) бутадиена с другими непредельными соедине-

ниями, например со стиролом (СКС) или с акрилонитрилом (СКН):



бутадиен-стирольный каучук



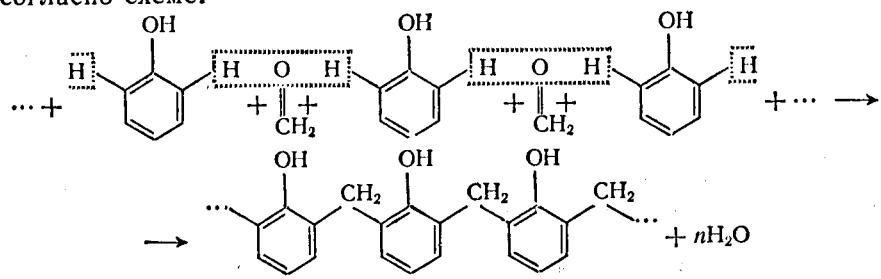
бутадиен-нитрильный каучук

В молекулах этих каучуков звенья бутадиена чередуются со звеньями соответственно стирола и акрилонитрила.

В СССР разработано и внедрено в производство получение синтетического полиизопренового каучука (СКИ), близкого по свойствам к натуральному каучуку.

Конденсационные смолы — к ним относят полимеры, получаемые реакцией поликонденсации.

Фенолоформальдегидные смолы. Эти высокомолекулярные соединения образуются в результате взаимодействия фенола (C_6H_5OH) с формальдегидом ($CH_2{=}O$) в присутствии кислот (HCl и др.) или щелочей (NaOH, NH_4OH) в качестве катализаторов. Образование фенолоформальдегидных смол происходит согласно схеме:

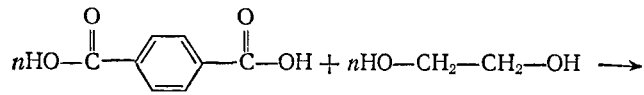


фенолоформальдегидная смола

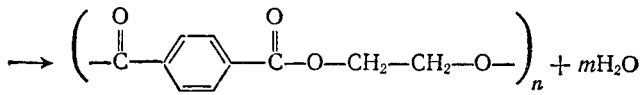
Процесс сопровождается выделением воды. Фенолоформальдегидные смолы обладают замечательным свойством: при нагревании они вначале размягчаются, а при дальнейшем нагревании (особенно в присутствии соответствующих катализаторов) затвердевают. Из этих смол готовят ценные пластические массы — фенопласты: смолы смешивают с различными наполнителями (древесной мукой, измельченной бумагой, асбестом, графитом и т. п.), с пластификаторами, красителями, и из полученной массы изготовляют методом горячего прессования различные изделия. В последние годы фенолоформальдегидные смолы нашли новые области применения, например производство строительных

деталей из отходов древесины, изготовление оболочковых форм в литейном деле.

Полиэфирные смолы. Примером таких смол может служить продукт поликонденсации двухосновной ароматической терефталевой кислоты с двухатомным спиртом этиленгликолем:



терефталевая кислота этиленгликоль

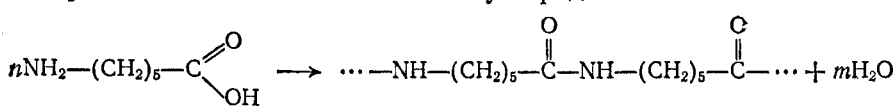


полиэтилентерефталат

Полиэтилентерефталат — полимер, в молекулах которого многократно повторяется группировка сложного эфира. В СССР эту смолу выпускают под названием *лавсан* (за рубежом — *терилен*, *дакрон*). Из нее готовят волокно, напоминающее шерсть, но значительно более прочное, дающее несминаемые ткани. Лавсан обладает высокой термо-, влаго- и светостойкостью, устойчив к действию щелочей, кислот и окислителей.

Полиамидные смолы. Полимеры этого типа являются синтетическими аналогами белков. В их цепях имеются такие же, как в белках, многократно повторяющиеся амидные —CO—NH— группы. В цепях молекул белков они разделены звеном из одного С-атома, в синтетических полиамидах — цепочкой из четырех и более С-атомов. Волокна, полученные из синтетических смол, — капрон, энант и анид — по некоторым свойствам значительно превосходят натуральный шелк. В текстильной промышленности из них вырабатывают красивые прочные ткани и трикотаж. В технике используют изготовленные из капрона или анида веревки, канаты, отличающиеся высокой прочностью; эти полимеры применяют также в качестве основы автомобильных шин, для изготовления сетей, различных технических тканей.

Капрон является поликонденсатом аминокапроновой кислоты, содержащей цепь из шести атомов углерода:

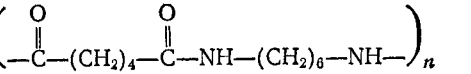


аминокапроновая кислота капрон

Энант — поликонденсат аминоэнантовой кислоты, содержащей цепь из семи атомов углерода.

Анид (*найлон* или *перлон*) получается поликонденсацией двухосновной адипиновой кислоты $HOOC—(CH_2)_4—COOH$ и гексаме-

тилендиамина $NH_2—(CH_2)_6—NH_2$. Строение цепи анида можно выразить формулой:



Натуральные и химические волокна. Все текстильные волокна, применяемые для производства различных видов пряжи, подразделяют на натуральные и химические.

Натуральными — называют волокна, образующиеся в растениях (хлопковое, льняное и другие волокна, состоящие из целлюлозы) или из выделений живых организмов (шерсть, шелковые нити, выделяемые тутовым шелкопрядом, — состоящие из белков).

Химическими — называют все волокна, которые производятся искусственным путем. Их, в свою очередь, подразделяют на *искусственные*, получаемые при химической переработке природных веществ (главным образом, целлюлозы), и *синтетические*, — изготовляемые из специально синтезируемых химических материалов (главным образом, синтетических высокополимеров).

К искусственным относятся волокна вискозного, ацетатного и медноаммиачного шелка, получаемого переработкой целлюлозы (стр. 480). Примерами синтетических волокон служат рассмотренные выше волокна из полимеризационных (хлорин, нитрон) или поликонденсационных (лавсан, капрон, энант, анид) смол.

Производство химических волокон имеет огромное народнохозяйственное значение, развитие его способствует повышению материального благосостояния людей. Оно дает возможность обеспечить постоянно растущую потребность в товарах широкого потребления — различных тканях, изделиях из трикотажа, искусственного меха и т. п. В технике наличие разнообразных химических волокон с определенным комплексом свойств позволяет решать многие важные задачи.

В 1985 г. в нашей стране было произведено 1,4 млн. т химических волокон и нитей; к 1990 г. намечено довести их производство до 1,85 млн. т.

КРЕМНИЙ (SILICIUM)

178. Кремний в природе. Получение и свойства кремния. Кремний — один из самых распространенных в земной коре элементов. Он составляет 27 % (масс.) доступной нашему исследованию части земной коры, занимая по распространенности второе место после кислорода. В природе кремний встречается только в соединениях: в виде *диоксида* (*двуокиси*) *кремния* SiO_2, называемого также кремниевым ангидридом или кремнеземом, и в виде солей кремниевых кислот (силикатов). Наиболее широко распространены в природе алюмосиликаты, т. е. силикаты, в состав которых входит алюминий. К ним относятся полевые шпаты, слюды, каолин и др.

Как углерод, входя в состав всех органических веществ, является важнейшим элементом растительного и животного царства, так кремний — главный элемент в царстве минералов и горных пород.

В большинстве организмов содержание кремния очень невелико. Однако некоторые морские организмы накапливают большие количества кремния. К богатым им морским растениям относятся диатомовые водоросли, из животных много кремния содержат радиолярии, кремниевые губки.

Свободный кремний можно получить прокаливанием с магнием мелкого белого песка, который представляет собой диоксид кремния:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$

При этом образуется бурый порошок *аморфного кремния.*

Кремний растворим в расплавленных металлах. При медленном охлаждении раствора кремния в цинке или в алюминии кремний выделяется в виде хорошо образованных кристаллов октаэдрической формы. *Кристаллический кремний* обладает стальным блеском.

Кристаллы кремния высокой чистоты, имеющие минимальное число дефектов структуры, характеризуются очень низкой электрической проводимостью. Примеси и нарушения правильности строения резко увеличивают их проводимость.

Кремний применяется главным образом в металлургии и в полупроводниковой технике. В металлургии он используется для удаления кислорода из расплавленных металлов и служит составной частью многих сплавов. Важнейшие из них — это сплавы на основе железа, меди и алюминия. В полупроводниковой технике кремний используют для изготовления фотоэлементов, усилителей, выпрямителей. Полупроводниковые приборы на основе кремния выдерживают нагрев до 250 °С, что расширяет область их применения.

В промышленности кремний получают восстановлением диоксида кремния коксом в электрических печах:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO\uparrow$$

Полученный по этому способу кремний содержит 2—5 % примесей. Необходимый для изготовления полупроводниковых приборов кремний высокой чистоты получают более сложным путем. Природный кремнезем переводят в такое соединение кремния, которое поддается глубокой очистке. Затем кремний выделяют из полученного чистого вещества термическим разложением или действием восстановителя. Один из таких методов состоит в превращении кремнезема в хлорид кремния $SiCl_4$, очистке этого продукта и восстановлении из него кремния высокочистым цинком. Весьма чи-

стый кремний можно получить также термическим разложением иодида кремния SiI_4 или силана SiH_4. Получающийся кремний содержит весьма мало примесей и пригоден для изготовления некоторых полупроводниковых приборов. Для получения еще более чистого продукта его подвергают дополнительной очистке, например зонной плавке (см. § 193).

В химическом отношении кремний, особенно кристаллический, малоактивен; при комнатной температуре он непосредственно соединяется только с фтором. При нагревании аморфный кремний легко соединяется с кислородом, галогенами и серой.

Кислоты, кроме смеси фтороводорода и азотной кислоты, не действуют на кремний, но щелочи энергично реагируют с ним, выделяя водород и образуя соли кремниевой кислоты H_2SiO_3:

$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

В присутствии следов щелочи, играющей роль катализатора, кремний вытесняет водород также из воды.

Если накаливать в электрической печи смесь песка и кокса, взятых в определенном соотношении, то получается соединение кремния с углеродом — *карбид кремния* SiC, называемый *карборундом*:

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO\uparrow$$

Чистый карборунд — бесцветные очень твердые кристаллы (плотность 3,2 г/см^3). Технический продукт обычно окрашен примесями в темно-серый цвет.

По внутреннему строению карборунд представляет собой как бы алмаз, в котором половина атомов углерода равномерно заменена атомами кремния. Каждый атом углерода находится в центре тетраэдра, в вершинах которого расположены атомы кремния; в свою очередь каждый атом кремния окружен подобным же образом четырьмя атомами углерода. Ковалентные связи, соединяющие все атомы в этой структуре, как и в алмазе, очень прочны. Этим объясняется большая твердость карборунда.

Карборунд получают в больших количествах; применение его разнообразно и связано с его высокой твердостью и огнеупорностью. Из порошка карборунда изготовляют шлифовальные круги, бруски, шлифовальную бумагу. На его основе производят плиты для сооружения полов, платформ и переходов в метро и на вокзалах. Из него готовят муфели и футеровку для различных печей. Смесь порошков карборунда и кремния служит материалом для изготовления силитовых стержней для электрических печей.

При высокой температуре кремний вступает в соединение со многими металлами, образуя силициды. Например, при нагревании диоксида кремния с избытком металлического магния восстанавливающийся кремний соединяется с магнием, образуя *силицид магния* Mg_2Si:

$$4Mg + SiO_2 = Mg_2Si + 2MgO$$

179. Соединения кремния с водородом и галогенами. При действии соляной кислоты на силицид магния Mg_2Si получается кремневодород (силан) SiH_4, подобный метану:

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4\uparrow$$

Силан SiH_4 — бесцветный газ, самовоспламеняющийся на воздухе и сгорающий с образованием диоксида кремния и воды:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

Кроме SiH_4, известно несколько других кремневодородов, которые носят общее название *силанов*, например *дисилан* Si_2H_6, *трисилан* Si_3H_8. Силаны аналогичны углеводородам, но отличаются от них малой стойкостью. Очевидно, что связь между атомами кремния гораздо менее прочна, чем связь между атомами углерода, вследствие чего цепи —Si—Si—Si— легко разрушаются. Непрочна также связь кремния с водородом, что указывает на значительное ослабление у кремния неметаллических свойств.

Хлорид кремния $SiCl_4$ получается нагреванием смеси диоксида кремния с углем в струе хлора:

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO\uparrow$$

или хлорированием технического кремния. Он представляет собой жидкость, кипящую при 57 °С.

При действии воды хлорид кремния подвергается полному гидролизу с образованием кремниевой и соляной кислот:

$$SiCl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HCl$$

Вследствие этой реакции при испарении $SiCl_4$ во влажном воздухе образуется густой дым. Хлорид кремния применяется для синтеза кремнийорганических соединений.

Фторид кремния SiF_4 образуется при взаимодействии фтороводорода с диоксидом кремния:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

Это — бесцветный газ с резким запахом.

Как и хлорид кремния, в водных растворах SiF_4 гидролизуется:

$$SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HF$$

Образующийся фтороводород взаимодействует с SiF_4. При этом получается *гексафторокремниевая* (или *кремнефтористоводородная*) *кислота* H_2SiF_6:

$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$$

Суммарный процесс выражается уравнением:

$$3SiF_4 + 3H_2O = 2H_2SiF_6 + H_2SiO_3$$

По силе гексафторокремниевая кислота близка к серной. Соли ее — кремнефториды, или фторосиликаты, в большинстве своем растворимы в воде; малорастворимы соли натрия, калия, рубидия, цезия, практически нерастворима соль бария. *Сама кислота и все фторосиликаты ядовиты.*

Фторосиликат натрия Na_2SiF_6 применяется в качестве инсектицида, а также входит в состав смесей для производства цементов и эмалей. Растворимые фторосиликаты магния, цинка, алюминия применяют в строительстве. Эти вещества делают поверхность строительного камня — известняка, мрамора — водонепроницаемой. Такое их действие объясняется образованием малорастворимых фторидов и кремнезема.

180. Диоксид кремния. Наиболее стойким соединением кремния является *диоксид кремния*, или *кремнезем*, SiO_2. Он встречается как в кристаллическом, так и в аморфном виде.

Кристаллический диоксид кремния находится в природе главным образом в виде минерала *кварца*. Прозрачные, бесцветные кристаллы кварца, имеющие форму шестигранных призм с шестигранными пирамидами на концах, называются *горным хрусталем* (рис. 134). Горный хрусталь, окрашенный примесями в лиловый цвет, называется *аметистом*, а в буроватый — *дымчатым топазом*. Но чаще кварц встречается в виде сплошных полупрозрачных масс, бесцветных или окрашенных в разные цвета. Одной из разновидностей кварца является *кремень*. К мелкокристаллическим разновидностям кварца относятся *агат* и *яшма*. Кварц входит также в состав многих сложных горных пород, например гранита и гнейса.

Из мелких зерен кварца состоит обычный песок. Чистый песок — белого цвета, но чаще он бывает окрашен соединениями железа в желтый или красноватый цвет.

Кристаллический диоксид кремния очень тверд, нерастворим в воде и плавится около 1610 °С, превращаясь в бесцветную жидкость. По охлаждении этой жидкости получается прозрачная стекловидная масса аморфного диоксида кремния, по виду сходного со стеклом.

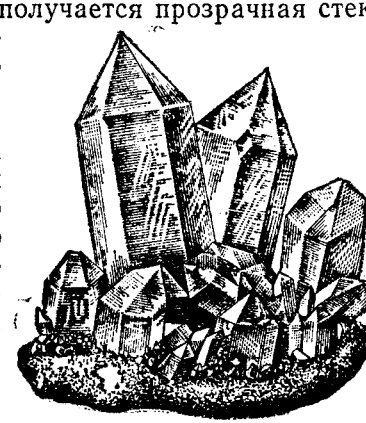


Рис. 134. Кристаллы горного хрусталя.

Аморфный диоксид кремния распространен в природе гораздо меньше, чем кристаллический. На дне морей имеются отложения тонкого пористого аморфного кремнезема, называемого *трепелом* или *кизельгуром*. Эти отложения образовались из SiO_2, входившего в состав организмов диатомовых водорослей и некоторых инфузорий.

Кислоты, за исключением плавиковой, не действуют на диоксид кремния. Плавиковая же кислота легко вступает с ним в реакцию, образуя фторид кремния и воду (см. стр. 350).

Кремнезем в виде песка широко применяется в строительстве, в производстве стекла (см. § 182), керамики (см. § 183), цемента (см. § 184), абразивов. Особая область применения кварца связана с тем, что он способен деформироваться под действием электрического поля. Это свойство кристаллов кварца используется в звукозаписывающей и звуковоспроизводящей аппаратуре и для генерации ультразвуковых колебаний.

181. Кремниевые кислоты и их соли. Диоксид кремния — кислотный оксид. Ему соответствуют слабые малорастворимые в воде кремниевые кислоты. Их можно представить общей формулой $nSiO_2 \cdot mH_2O$. В свободном состоянии выделены *ортокремниевая* H_4SiO_4, *метакремниевая* (или кремниевая) H_2SiO_3 и несколько других кислот. Метакремниевая кислота довольно легко образует пересыщенные растворы, в которых она постепенно полимеризуется и переходит в коллоидное состояние. С помощью стабилизаторов можно получить стойкие золи кремниевой кислоты высокой концентрации. Эти растворы применяются в некоторых производствах, например, при изготовлении бумаги, для обработки воды.

В отсутствие стабилизаторов золь кремниевой кислоты переходит в гель. При его высушивании образуются пористые продукты (силикагель), применяемые в качестве осушителей и адсорбентов.

Соли кремниевых кислот — силикаты — в большинстве своем нерастворимы в воде; растворимы лишь силикаты натрия и калия. Они получаются при сплавлении диоксида кремния с едкими щелочами или карбонатами калия и натрия, например:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + K_2CO_3 = K_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

Благодаря внешнему сходству со стеклом и растворимости в воде силикаты натрия и калия получили название *растворимого стекла.*

Растворимое стекло в виде водных растворов, называемых *жидким стеклом*, применяется для изготовления кислотоупорного цемента и бетона (см. § 184), для керосинонепроницаемых штукатурок по бетону, для пропитывания тканей, для приготовления огнезащитных красок по дереву, для химического укрепления слабых грунтов.

В растворах Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 сильно гидролизованы; эти растворы имеют щелочную реакцию.

Силикаты чрезвычайно распространены в природе. Как уже упоминалось, земная кора состоит главным образом из кремнезема и различных силикатов. К природным силикатам принадлежат полевые шпаты, слюда, глины, асбест, тальк и многие другие

минералы. Силикаты входят в состав целого ряда горных пород: гранита, гнейса, базальта, различных сланцев и т. д. Многие драгоценные камни, например изумруд, топаз, аквамарин, представляют собой хорошо образованные кристаллы природных силикатов.

Состав природных силикатов выражается в большинстве случаев довольно сложными формулами. Ввиду сложности этих формул, а также недоказанности существования соответствующих поликремниевых кислот, принято писать их несколько иначе, чем обычные формулы солей.

Дело в том, что всякую соль кислородной кислоты можно рассматривать как соединение кислотного оксида с основным (или даже с двумя основными оксидами, если это двойная соль). Например, $CaCO_3$ можно рассматривать как соединение CaO и CO_2, $Al_2(SO_4)_3$ — как соединение Al_2O_3 и $3SO_3$ и т. д. На этом основании при изображении состава силикатов обычно пишут отдельно формулы диоксида кремния и всех оксидов, образующих силикат, соединяя их точками.

Приведем формулы некоторых природных силикатов:

Каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ или $H_4Al_2Si_2O_9$

Слюда белая $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ или $H_4K_2Al_6Si_6O_{24}$

Асбест $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ или $CaMg_3Si_4O_{12}$

Как уже указывалось ранее, силикаты, содержащие алюминий, называются алюмосиликатами. Самыми важными из них являются полевые шпаты.

В состав полевых шпатов, кроме оксидов кремния и алюминия, входят еще оксиды калия, натрия или кальция. Обычный полевой шпат, или *ортоклаз*, содержит оксид калия; состав его выражается формулой $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Преобладающий цвет полевых шпатов — белый или красный. Полевые шпаты встречаются в природе как в виде сплошных залежей, так и в составе сложных горных пород.

К алюмосиликатам относятся также слюды, отличающиеся способностью раскалываться на тонкие, гибкие листочки. Слюды имеют сложный состав и наряду с кремнием и алюминием содержат водород, калий или натрий; в состав некоторых слюд входят также кальций, магний и железо. Обычная белая слюда, большие прозрачные пластинки которой вследствие их тугоплавкости часто применяются для закрывания отверстий в различных печах, представляет собой силикат калия и алюминия. Слюды, содержащие большое количество железа и магния, имеют черный цвет. Отдельно слюды встречаются не часто, но они входят в состав многих горных пород. Из кристалликов кварца, полевого шпата и слюды состоят самые распространенные сложные горные породы — граниты и гнейсы.

На поверхности Земли минералы и горные породы, соприкасаясь с атмосферой и подвергаясь механическому и химическому действию воды и воздуха, постепенно изменяются и разрушаются. Это разрушение, обусловленное совместной деятельностью воды и воздуха, называется выветриванием. Например, вода, содержащая диоксид углерода, действует на ортоклаз таким образом, что K_2O отщепляется и, соединяясь с CO_2, дает поташ K_2CO_3; отщепляется также часть SiO_2, а остаток соединяется с водой и образует новый силикат — *каолин*, составляющий основу различных глин.

Разложение ортоклаза можно выразить уравнением:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CO_2 + nH_2O =$$
$$= K_2CO_3 + 4SiO_2 \cdot (n-2)H_2O + \underbrace{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O}_{\text{каолин}}$$

Чистый каолин встречается сравнительно редко. Он имеет белый цвет и содержит лишь незначительную примесь кварцевого песка. Такой каолин используется для приготовления фарфора. Обычная глина представляет собой смесь каолина с другими веществами, окрашивающими ее в желтовато-бурый или синеватый цвет.

Соединения кремния играют важную роль в народном хозяйстве. О применении диоксида кремния говорилось в § 180. Ряд силикатных пород, например граниты, применяются в качестве строительных материалов. Силикаты служат сырьем при производстве стекла, керамики и цемента (см. следующие параграфы). Слюда и асбест используются как электроизоляционные и термоизоляционные материалы. Из силикатов изготовляют наполнители для бумаги, резины, красок.

Некоторые алюмосиликаты обладают рыхлой структурой и способны к ионному обмену. Такие силикаты — природные и особенно искусственные — применяются для водоумягчения (см. § 212). Кроме того, благодаря своей сильно развитой поверхности, они используются в качестве носителей катализаторов, т. е. как материалы, пропитываемые катализатором.

182. Стекло. При нагревании смесей многих силикатов с другими силикатами или с диоксидом кремния получаются прозрачные аморфные сплавы, называемые стеклами.

По структуре стекла представляют собой переохлажденные системы. Катионы и анионы вещества стекла расположены друг относительно друга как в жидкости, т. е. с соблюдением лишь ближнего порядка (см. § 53). В то же время тип движения ионов в стеклах — в основном колебания — характерен для твердого состояния. Такое строение находит отражение в том, что в отличие от веществ, находящихся в кристаллическом состоянии, стекла не имеют четких температур плавления и затвердевания. При нагревании стекло размягчается, постепенно переходя в жидкое состояние. При охлаждении расплавленного стекла затвердевание тоже происходит постепенно.

Стекло известно человеку с древних времен. Но на протяжении многих столетий им пользовались только для изготовления оконных стекол и посуды. В настоящее время получают стекла с разнообразными свойствами и используют их в различных целях. Для получения стекол с определенными свойствами пользуются разными исходными материалами. Кроме того, свойства стекол зависят от технологического процесса их изготовления.

Обычное *оконное стекло*, а также стекло, из которого приготовляется бо́льшая часть стеклянной посуды (бутылки, стаканы и т. п.), состоит главным образом из силикатов натрия и кальция, сплавленных с диоксидом кремния. Состав такого стекла приблизительно выражается формулой $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Исходными материалами для его получения служат белый песок, сода и известняк или мел. При сплавлении смеси этих веществ происходят следующие реакции:

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2\uparrow$$

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

Часто соду заменяют сульфатом натрия Na_2SO_4 и углем. Уголь восстанавливает сульфат натрия в сульфит натрия Na_2SO_3, который, вступая в реакцию с песком, образует силикат натрия:

$$2Na_2SO_4 + 2SiO_2 + C = 2Na_2SiO_3 + 2SO_2\uparrow + CO_2\uparrow$$

Если при варке стекла заменить соду поташом, то получается тугоплавкое стекло. Оно применяется для изготовления посуды, способной выдерживать сильное нагревание.

При сплавлении диоксида кремния с поташом и оксидом свинца получается тяжелое стекло, называемое *хрусталем* и содержащее силикаты калия и свинца. Такое стекло обладает большой лучепреломляющей способностью и при шлифовании приобретает сильный блеск; из него делают оптические стекла и художественную посуду.

Большое влияние на свойства стекла оказывает замена части SiO_2 борным ангидридом B_2O_3. Прибавление борного ангидрида увеличивает твердость стекла, делает его более стойким к химическим воздействиям и менее чувствительным к резким изменениям температуры. Из такого стекла изготовляется высококачественная химическая посуда.

Стекло обычно причисляют к веществам, нерастворимым в воде. Однако при продолжительном действии воды на обычное стекло вода отчасти извлекает из него силикат натрия. Если, например, взболтать истертое в порошок стекло с водой и затем прибавить несколько капель фенолфталеина, то жидкость окрашивается в розовый цвет, обнаруживая щелочную реакцию (вследствие гидролиза Na_2SiO_3).

Кроме перечисленных видов стекла, большое значение имеет стекло, приготовленное непосредственно из расплавленного в электрической печи кварца.

Кварцевое стекло можно подвергать действию более высоких температур, чем обычное. Оно пропускает ультрафиолетовые лучи, которые обычное стекло задерживает. Очень ценным качеством

кварцевого стекла является то, что коэффициент его термического расширения весьма мал. Это значит, что при нагревании или охлаждении объем кварцевого стекла почти не изменяется. Поэтому сделанные из него предметы можно сильно накалить и затем опустить в холодную воду: они не растрескиваются.

Кварцевое стекло применяется для изготовления лабораторной посуды и в химической промышленности. Оно используется также для изготовления электрических ртутных ламп, свет которых содержит много ультрафиолетовых лучей. Ртутные лампы применяют в медицине, для научных целей и при киносъемках. К недостаткам кварцевого стекла относятся трудность его обработки и хрупкость.

Вытягиванием расплавленного стекла через мелкие отверстия (фильеры) можно получать нити диаметром от 2 до 10 мкм — так называемое *стеклянное волокно*. Оно не хрупко и имеет очень большую прочность на разрыв. Ткани из этого волокна негорючи, обладают тепло-, электро- и звукоизолирующими свойствами, химически стойки.

Ценные свойства получаемых из стеклянного волокна материалов позволяют широко использовать их в различных областях техники. Большое значение при этом имеет доступность и дешевизна основного сырья и сравнительная простота производства стеклянного волокна.

Путем сочетания стеклянного волокна с различными синтетическими смолами получают новые конструкционные материалы — стеклопластики. Они в 3—4 раза легче стали, но не уступают ей по прочности, что позволяет с успехом заменять ими как металл, так и дерево. Из стеклопластиков, например, изготовляют трубы, выдерживающие большое гидравлическое давление и не подвергающиеся коррозии. Стеклопластики находят все большее применение в автомобильной, авиационной, судостроительной промышленности.

Стеклообразное состояние вещества термодинамически неустойчиво. Стекла существуют лишь благодаря тому, что при охлаждении расплавленного стекла его вязкость возрастает очень быстро, так что кристаллизация не успевает произойти. Вводя в исходные вещества добавки, ускоряющие кристаллизацию, и проводя варку по определенному режиму, можно получать стеклокристаллические материалы — ситаллы.

По своей структуре ситаллы представляют собой мелкие кристаллы, спаянные пленками незакристаллизовавшегося стекла. Они обладают высокой прочностью, твердостью, химической и термической стойкостью. По электрическим свойствам ситаллы относятся к изоляторам. Из ситаллов можно изготовлять дешевые и прочные строительные материалы, электроизоляторы, радиодетали, аппаратуру для химических производств.

183. Керамика. Керамикой называются материалы и изделия, изготовляемые из огнеупорных веществ, например из глины, карбидов и оксидов некоторых металлов. В зависимости от применения различают строительную, огнеупорную, химически стойкую, бытовую и техническую керамику. К строительной керамике

относятся кирпич, черепица, трубы, облицовочные плитки. Огнеупорные керамические материалы применяются для внутренней обкладки различных печей, например, доменных, сталелитейных, стеклоплавильных. Химически стойкая керамика устойчива к действию химически агрессивных сред не только при комнатной, но и при повышенных температурах; она применяется в химической промышленности. К бытовой керамике относятся фаянсовые и фарфоровые изделия. Техническая керамика применяется для изготовления изоляторов, конденсаторов, автомобильных и авиационных зажигательных свечей, высокотемпературных тиглей, термопарных трубок.

Процесс изготовления керамических изделий состоит из приготовления керамической массы, формования, сушки и обжига. Эти операции проводятся по-разному в зависимости от природы исходных материалов и от требований, предъявляемых к продукту. Например, при изготовлении кирпича сырье — глина с добавками других минералов — измельчается, перемешивается и увлажняется. Получающуюся пластичную массу формуют, сушат и подвергают обжигу (обычно при 900 °С). При обжиге происходит спекание, обусловленное химическими реакциями в твердой фазе. Спекание проводится по строго определенному режиму и приводит к получению материала, обладающего заданными свойствами. Основную реакцию, претекающую при обжиге глины, можно схематически представить уравнением

$$3[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O] = 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2 + 6H_2O\uparrow$$

Некоторые керамические изделия покрывают *глазурью* — тонким слоем стекловидного материала. Для этого изделие с нанесенным на него слоем порошка, состоящего из кварца, полевого шпата и некоторых добавок, подвергают повторному обжигу. Глазурь делает керамику водонепроницаемой, предохраняет ее от загрязнений, защищает от действия кислот и щелочей, сообщает ей блеск.

184. Цемент. К важнейшим материалам, изготовляемым силикатной промышленностью, относится цемент, потребляемый в огромных количествах при строительных работах.

Обычный цемент (*силикатцемент*) получают путем обжига смеси глины с известняком. При обжиге цементной смеси карбонат кальция разлагается на диоксид углерода и оксид кальция; последний вступает во взаимодействие с глиной, причем получаются силикаты и алюминаты кальция.

Цементная смесь обычно приготовляется искусственно. Но местами в природе встречаются известково-глинистые породы — мергели, которые по составу как раз подходят к цементной смеси.

Химический состав цементов выражают обычно в процентах содержащихся в них оксидов, из которых главными являются CaO, Al_2O_3, SiO_2 и Fe_2O_3.

При замешивании силикатцемента с водой получается тестообразная, через некоторое время затвердевающая масса. Переход ее из тестообразного состояния в твердое называется «схватыванием».

Процесс затвердевания цемента протекает в три стадии. Первая стадия заключается во взаимодействии поверхностных слоев частичек цемента с водой согласно схеме:

$$3CaO \cdot SiO_2 + nH_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O + Ca(OH)_2 + (n - 3)H_2O$$

Из содержащегося в цементном тесте раствора, насыщенного гидроксидом кальция, последний выделяется в аморфном состоянии и, обволакивая цементные зерна, превращает их в связную массу. В этом состоит вторая стадия — собственно схватывание цемента. Затем начинается третья стадия — кристаллизация или твердение. Частицы гидроксида кальция укрупняются, превращаясь в длинные игольчатые кристаллы, которые уплотняют массу силиката кальция. Вместе с тем нарастает механическая прочность цемента.

При употреблении цемента в качестве вяжущего материала его обычно смешивают с песком и водой; эта смесь называется цементным раствором.

При смешивании цементного раствора с гравием или щебнем получают *бетон*. Бетон — важный строительный материал: из него строят своды, арки, мосты, бассейны, жилые дома и т. п. Сооружения из бетона с основой из стальных балок или стержней называются *железобетонными*.

В царской России производилось небольшое количество цемента. После Октябрьской революции непрерывно возрастающая потребность народного хозяйства в строительных материалах вызвала значительный рост цементной промышленности, особенно усилившийся в последние годы, в связи с обширной программой промышленного и жилищного строительства. На цементных заводах нашей страны было выработано цемента:

Годы	Млн. т	Годы	Млн. т
1913	1,8	1953	16
1940	5,8	1985	131

Кроме силикатцемента, выпускаются и другие виды цементов, в частности глиноземистый и кислотоупорный.

Глиноземистый цемент получают сплавлением тонко размолотой смеси боксита (природного оксида алюминия) с известняком. Этот цемент содержит в процентном отношении больше оксида алюминия, чем силикатцемент. Главными соединениями, входящими в его состав, являются различные алюминаты кальция. Глиноземистый цемент затвердевает гораздо быстрее, чем силикатный. Кроме того, он лучше противостоит действию морской воды. Глиноземистый цемент гораздо дороже силикатцемента, поэтому он применяется в строительстве лишь в специальных случаях.

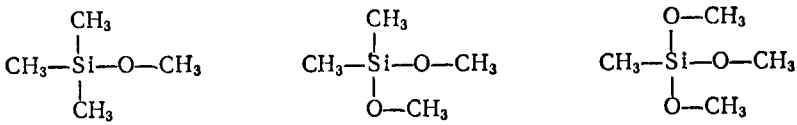
Кислотоупорный цемент представляет собой смесь тонко размолотого кварцевого песка с «активным» кремнеземистым веществом, обладающим высокоразвитой поверхностью. В качестве такого вещества применяют или трепел, подвергнутый предварительно химической обработке, или искусственно полученный диоксид кремния. После прибавления к указанной смеси раствора силиката натрия получается пластичное тесто, превращающееся в прочную массу, противостоящую всем кислотам, кроме фтороводорода.

Кислотоупорный цемент применяется главным образом в качестве вяжущего вещества при футеровке химической аппаратуры кислотоупорными плитками. В ряде случаев им заменяют более дорогой свинец.

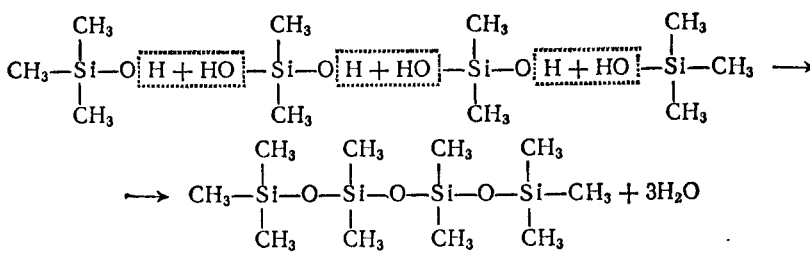
185. Кремнийорганические соединения. Для кремния известно большое число соединений, в которых атомы кремния химически связаны с атомами углерода. Эти соединения называются кремнийорганическими.

В 1936 г. советский ученый К. А. Андрианов разработал метод синтеза высокомолекулярных кремнийорганических соединений, положенный в основу промышленного способа получения ряда продуктов, обладающих ценными свойствами.

Андрианов синтезировал сложные эфиры веществ, являющихся производными ортокремниевой кислоты $Si(OH)_4$, в которой одна, две или три гидроксильные группы заменены углеводородными радикалами, например:



При гидролизе этих эфиров должны были бы получаться соответствующие гидроксилсодержащие соединения кремния, но они тотчас же конденсируются с отщеплением молекул воды и образованием поликонденсатов. Например, вещества, получающиеся при гидролизе смеси $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ и $(CH_3)_3SiOCH_3$, могут далее конденсироваться согласно схеме:



При небольшой степени конденсации (если молекулы содержат около десяти атомов кремния) получаются жидкости, применяемые в качестве смазочных масел. К их ценным свойствам относится незначительное изменение вязкости в широком интервале температур и химическая стойкость. По сравнению с обычными смазочными материалами, представляющими собой смеси предельных углеводородов, они значительно более стойки к действию высоких температур.

При более высокой степени конденсации получаются смолообразные вещества. Вследствие прочности связей Si—O такие смолы весьма стойки к нагреванию; они обладают также хорошими электроизоляционными свойствами и применяются для изоляции электропроводов там, где обычная изоляция ввиду высокой температуры может быстро разрушаться. На основе кремнийорганических

смол получают каучукоподобные материалы, сохраняющие свою эластичность при температурах от —60 до +200 °С и не разрушающиеся даже при 300 °С.

Кремнийорганические соединения применяются для придания несмачиваемости стеклу, бумаге, ткани, строительным материалам.

ГЕРМАНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ

186. Германий (Germanium). Этот элемент, существование которого было в 1871 г. предсказано Д. И. Менделеевым на основе периодического закона, открыт в 1886 г. немецким химиком Винклером (см. § 19). Общее содержание германия в земной коре составляет около 0,0007 % (масс.). Минералы, содержащие германий в сколько-нибудь значительных количествах, крайне редки. Источником получения германия обычно служат побочные продукты, получающиеся при переработке руд цветных металлов, а также зола от сжигания некоторых углей.

В компактном состоянии германий имеет серебристый цвет и по внешнему виду похож на металл. При комнатной температуре он устойчив к действию воздуха, кислорода, воды, соляной и разбавленной серной кислот. Азотная и концентрированная серная кислоты окисляют его до диоксида GeO_2, особенно при нагревании:

$$Ge + 2H_2SO_4 = GeO_2\downarrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Германий взаимодействует также со щелочами в присутствии пероксида водорода. При этом образуются соли *германиевой кислоты* — германаты, например:

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 = Na_2GeO_3 + 3H_2O$$

Соединения германия (II) малоустойчивы. Гораздо более характерны для германия соединения, в которых степень его окисленности равна +4.

Диоксид германия GeO_2 — белые кристаллы плотностью 4,703 г/см³, заметно растворимые в воде, причем раствор проводит электрический ток. Получают GeO_2 различными способами; в частности, он может быть получен нагреванием германия в кислороде или окислением его концентрированной азотной кислотой.

Диоксид германия — амфотерное соединение с сильно преобладающими кислотными свойствами, вследствие чего он легко растворяется в щелочах, образуя германаты.

Германоводороды. Действуя на хлорид германия $GeCl_4$ амальгамой натрия в токе водорода или же разлагая кислотами сплав германия с магнием, можно получить тетрагидрид германия GeH_4. Это бесцветный газ, который аналогично гидриду мышьяка при нагревании разлагается, образуя на стенках реакционного сосуда металлическое зеркало.

При получении простейшего германоводорода образуются в небольшом количестве его гомологи Ge_2H_6 и Ge_3H_8.

Германий обладает полупроводниковыми свойствами и с этим связано его основное применение. Германий, идущий для изготовления полупроводниковых приборов, подвергается очень тщатель-

ной очистке. Она осуществляется различными способами. Один из важнейших методов получения высокочистого германия — это зонная плавка (см. § 193). Для придания очищенному германию необходимых электрических свойств в него вводят очень небольшие количества определенных примесей. Такими примесями служат элементы пятой и третьей групп периодической системы, например, мышьяк, сурьма, алюминий, галлий. Полупроводниковые приборы из германия (выпрямители, усилители) широко применяются в радио- и телевизионной технике, в радиолокации, в счетно-решающих устройствах. Из германия изготовляют также термометры сопротивления.

Из соединений германия применяют, например, GeO_2, который входит в состав стекол, обладающих высоким коэффициентом преломления и прозрачностью в инфракрасной части спектра.

187. Олово (Stannum). Олово не принадлежит к числу широко распространенных металлов (содержание его в земной коре составляет 0,04 %), но оно легко выплавляется из руд и поэтому стало известно человеку в виде его сплавов с медью (бронзы) со времен глубокой древности. Олово обычно встречается в виде кислородного соединения SnO_2 — *оловянного камня*, из которого и получается посредством восстановления углем.

В свободном состоянии олово — серебристо-белый мягкий металл. При сгибании палочки олова слышится характерный треск, обусловленный трением отдельных кристаллов друг о друга. Олово обладает мягкостью и тягучестью и легко может быть прокатано в тонкие листы, называемые оловянной фольгой или *станиолем*.

Кроме обычного *белого олова*, кристаллизующегося в тетрагональной системе, существует другое видоизменение олова — *серое олово*, кристаллизующееся в кубической системе и имеющее меньшую плотность. Белое олово устойчиво при температурах выше 14 °С, а серое — при температурах ниже 14 °С. Поэтому при охлаждении белое олово превращается в серое. В связи со значительным изменением плотности металл при этом рассыпается в серый порошок. Это явление получило название оловянной чумы. Быстрее всего превращение белого олова в серое протекает при температурах около —30 °С; оно ускоряется в присутствии зародышей кристаллов серого олова.

Сплавы олова с сурьмой и медью применяются для изготовления подшипников. Эти сплавы (оловянные баббиты) обладают высокими антифрикционными свойствами. Сплавы олова со свинцом — п р и п о и — широко применяются для пайки. В качестве легирующего компонента олово входит в некоторые сплавы меди.

На воздухе олово при комнатной температуре не окисляется, но нагретое выше температуры плавления постепенно превращается в диоксид олова SnO_2.

Вода не действует на олово. Разбавленные соляная и серная кислоты действуют на него очень медленно, что объясняется

большим перенапряжением выделения водорода на этом металле. Концентрированные растворы этих кислот, особенно при нагревании, растворяют олово. При этом в соляной кислоте получается хлорид олова (II), а в серной — сульфат олова (IV):

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Sn + 4H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$$

С азотной кислотой олово взаимодействует тем интенсивнее, чем выше концентрация кислоты и температура. В разбавленной кислоте образуется растворимый нитрат олова (II)

$$4Sn + 10HNO_3 = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

а в концентрированной — соединения олова (IV), главным образом нерастворимая *β-оловянная кислота*, состав которой приблизительно соответствует формуле H_2SnO_3:

$$Sn + 4HNO_3 = H_2SnO_3\downarrow + 4NO_2\uparrow + H_2O$$

Концентрированные щелочи также растворяют олово. В этом случае получаются станниты — соли *оловянистой кислоты* H_2SnO_2:

$$Sn + 2NaOH = Na_2SnO_2 + H_2\uparrow$$

В растворах станниты существуют в гидратированных формах, образуя гидроксостанниты, например:

$$Na_2SnO_2 + 2H_2O = Na_2[Sn(OH)_4]$$

На воздухе олово покрывается тонкой оксидной пленкой, обладающей защитным действием. Поэтому в условиях несильного коррозионного воздействия оно является химически стойким металлом. Около 40 % всего выплавляемого олова расходуется для покрытия им изделий из железа, соприкасающихся с продуктами питания, прежде всего — консервных банок. Это объясняется указанной химической стойкостью олова, а также тем, что оно легко наносится на железо и что продукты его коррозии безвредны.

Олово образует устойчивые соединения, в которых имеет степень окисленности $^{+}+2$ и $^{+}+4$.

Соединения олова (II). *Оксид олова* (II), или *окись олова*, SnO — темно-бурый порошок, образующийся при разложении гидроксида олова (II) $Sn(OH)_2$ в атмосфере диоксида углерода.

Гидроксид олова (II) $Sn(OH)_2$ получается в виде белого осадка при действии щелочей на соли олова (II):

$$Sn^{2+} + 2OH^- = Sn(OH)_2\downarrow$$

Гидроксид олова (II) — амфотерное соединение. Он легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах, в последнем случае с образованием гидроксостаннитов:

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Sn(OH)_4]$$

Хлорид олова (II) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ образует бесцветные кристаллы. При нагревании или сильном разбавлении хлорида олова (II) водой происходит его частичный гидролиз с образованием осадка основной соли:

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftarrows SnOHCl\downarrow + HCl$$

Хлорид олова (II) — восстановитель. Так, хлорид железа (III) $FeCl_3$ восстанавливается им в хлорид железа (II) $FeCl_2$:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

При действии хлорида олова (II) на раствор хлорида ртути (II) (сулемы) $HgCl_2$ образуется белый осадок хлорида ртути (I) (каломели) Hg_2Cl_2:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4$$

При избытке хлорида олова восстановление идет еще дальше и получается металлическая ртуть:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$$

Соединения олова (IV). *Диоксид* (или *двуокись*) *олова* SnO_2 встречается в природе и может быть получен искусственно сжиганием металла на воздухе или окислением его азотной кислотой с последующим прокаливанием полученного продукта. Применяется диоксид олова для приготовления белых глазурей и эмалей.

Гидроксиды олова (IV) называются оловянными кислотами и известны в двух модификациях: в виде α-оловянной кислоты и в виде β-оловянной кислоты.

α-Оловянная кислота H_2SnO_3 может быть получена действием водного раствора аммиака на раствор хлорида олова (IV):

$$SnCl_4 + 4NH_4OH = H_2SnO_3\downarrow + 4NH_4Cl + H_2O$$

Выпадающий белый осадок при высушивании постепенно теряет воду, превращаясь в диоксид олова. Таким образом кислоты определенного состава получить не удается. Поэтому приведенная выше формула α-оловянной кислоты является лишь простейшей из возможных. Правильнее было бы изобразить состав этой кислоты формулой $mSnO_2 \cdot nH_2O$.

α-Оловянная кислота легко растворяется в щелочах, образуя соли, содержащие комплексный анион $[Sn(OH)_6]^{2-}$ и называемые гидроксостаннатами:

$$H_2SnO_3 + 2NaOH + H_2O = Na_2[Sn(OH)_6]$$

Гидроксостаннат натрия выделяется из растворов в виде кристаллов, состав которых можно выразить формулой $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$. Эта соль применяется в качестве протравы в красильном деле и для утяжеления шелка. Шелковые ткани, обработанные перед крашением растворами соединений олова, иногда содержат до 50 % (масс.) олова.

Кислоты также растворяют α-оловянную кислоту с образованием солей олова(IV). Например:

$$H_2SnO_3 + 4HCl \rightleftarrows SnCl_4 + 3H_2O$$

При избытке соляной кислоты хлорид олова(IV) присоединяет две молекулы хлороводорода, образуя комплексную *гексахлорооловянную* (или *оловянохлористоводородную*) кислоту $H_2[SnCl_6]$. Аммонийная соль этой кислоты $(NH_4)_2[SnCl_6]$ имеет то же применение, что и гидроксостаннат натрия.

β-*Оловянная кислота* получается в виде белого порошка при действии концентрированной азотной кислоты на олово (см. выше). Состав ее столь же неопределенен, как и состав α-оловянной кислоты. В отличие от α-оловянной кислоты, она не растворяется ни в кислотах, ни в растворах щелочей. Но путем сплавления со щелочами можно перевести ее в раствор в виде станната. α-Оловянная кислота при хранении ее в соприкосновении с раствором, из которого она выделилась, постепенно тоже превращается в β-оловянную кислоту.

Хлорид олова(IV) $SnCl_4$ представляет собой жидкость, кипящую при 112 °С и сильно дымящую на воздухе. Хлорид олова(IV) образуется при действии хлора на металлическое олово или на хлорид олова(II). В технике его получают главным образом путем обработки отбросов белой жести (старых консервных банок) хлором.

Хлорид олова(IV) растворяется в воде и может быть выделен из раствора в виде различных кристаллогидратов, например $SnCl_4 \cdot 5H_2O$.

В водных растворах, особенно в разбавленных, хлорид олова(IV) подвергается гидролизу; конечным продуктом гидролиза является α-оловянная кислота:

$$SnCl_4 + 3H_2O \rightleftarrows H_2SnO_3 + 4HCl$$

Гидрид олова SnH_4 —бесцветный, очень ядовитый газ. Он сжижается при —52 °С, а при комнатной температуре постепенно разлагается на олово и водород.

Сульфиды олова. При действии сероводорода на раствор хлорида олова(II) получается бурый осадок *сульфида олова*(II) SnS. Из раствора хлорида олова(IV) при тех же условиях выпадает желтый осадок *дисульфида олова* SnS_2. Последнее соединение может быть получено также нагреванием оловянных опилок с серой и хлоридом аммония. Приготовленный по этому способу дисульфид имеет вид золотисто-желтых чешуек и под названием «сусального золота» употребляется для позолоты дерева.

Дисульфид олова растворяется в растворах сульфидов щелочных металлов и аммония, причем получаются легкорастворимые соли *тиооловянной кислоты* H_2SnS_3:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$

Свободная тиооловянная кислота не известна. При действии кислот на ее соли (*тиостаннаты*) выделяется сероводород и снова получается дисульфид олова:

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2\downarrow + H_2S + 2NH_4Cl$$

Сульфид олова(II) не растворяется в сульфидах щелочных металлов и аммония, но полисульфиды аммония и щелочных металлов растворяют его с образованием тиостаннатов:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3$$

188. Свинец (Plumbum). Содержание свинца в земной коре составляет 0,0016 % (масс.). Наиболее важная руда, из которой добывается свинец, — *свинцовый блеск* PbS.

Первая металлургическая операция при получении свинца — это обжиг, в ходе которого сульфид свинца превращается в оксид:

$$PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$

Получающийся оксид свинца(II) подвергают плавке в смеси с коксом, в результате чего получают черновой свинец, который содержит примеси многих металлов и подвергается последующей очистке.

Свинец — голубовато-белый тяжелый металл. Он очень мягок и режется ножом.

Свинец широко используется в технике. Наибольшее его количество расходуется на изготовление оболочек кабелей и пластин аккумуляторов. На сернокислотных заводах из свинца изготовляют кожухи башен, змеевики холодильников и другие ответственные части аппаратуры. Свинец идет на изготовление боеприпасов и на выделку дроби. Он входит в состав многих сплавов, например сплавов для подшипников, типографского металла (гарта), припоев. Свинец хорошо поглощает γ-излучение и используется для защиты от него при работе с радиоактивными веществами.

Некоторое количество свинца расходуется на производство тетраэтилсвинца (см. стр. 455).

На воздухе свинец быстро покрывается тонким слоем оксида, защищающего его от дальнейшего окисления. Вода сама по себе не взаимодействует со свинцом, но в присутствии воздуха свинец постепенно разрушается водой с образованием гидроксида свинца(II):

$$2Pb + O_2 + 2H_2O = 2Pb(OH)_2$$

Однако при соприкосновении с жесткой водой свинец покрывается защитной пленкой нерастворимых солей (главным образом сульфата и основного карбоната свинца), препятствующей дальнейшему действию воды и образованию гидроксида.

Разбавленные соляная и серная кислоты почти не действуют на свинец. Это связано со значительным перенапряжением выделения водорода на свинце, а также с малой растворимостью хлорида и сульфата свинца, закрывающих поверхность растворяющегося металла. В концентрированной серной кислоте, особенно при

нагревании, свинец интенсивно растворяется с образованием растворимой кислой соли $Pb(HSO_4)_2$.

В азотной кислоте свинец растворяется легко, причем в кислоте невысокой концентрации быстрее, чем в концентрированной. Это объясняется тем, что растворимость продукта коррозии — нитрата свинца — падает с увеличением концентрации кислоты. Сравнительно легко свинец растворяется в уксусной кислоте, содержащей растворенный кислород.

В щелочах свинец также растворяется, хотя и с небольшой скоростью; более интенсивно растворение идет в горячих разбавленных растворах. В результате растворения образуются гидроксоплюмбиты, например:

$$Pb + 4KOH + 2H_2O = \underset{\text{гидроксоплюмбит калия}}{K_4[Pb(OH)_6]} + H_2\uparrow$$

Все растворимые соединения свинца ядовиты.

Для свинца характерны степени окисленности +2 и +4. Значительно более устойчивы и многочисленны соединения со степенью окисленности свинца +2.

Соединения свинца(II). *Оксид свинца*(II), или *окись свинца*, PbO — желтый порошок, образующийся при нагревании расплавленного свинца на воздухе. После прокаливания примерно при 500 °С он приобретает красновато-желтый цвет и в таком виде называется *глётом*. Оксид свинца служит для заполнения ячеек в аккумуляторных пластинах, применяется при выработке некоторых сортов стекла; из него получают также другие соединения свинца.

Гидроксид свинца(II) $Pb(OH)_2$ образуется при действии щелочей на растворимые соли свинца(II). Он обладает амфотерными свойствами и растворяется в кислотах с образованием солей свинца(II), а в щелочах с образованием гидроксоплюмбитов, например:

$$Pb(OH)_2 + 4NaOH = Na_4[Pb(OH)_6]$$

При сплавлении $Pb(OH)_2$ с сухими щелочами получаются соли, называемые плюмбитами:

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\text{плюмбит натрия}}{Na_2PbO_2} + 2H_2O$$

Хлорид свинца(II) $PbCl_2$ получается в виде белого осадка при действии на растворы солей свинца(II) соляной кислотой или растворимыми хлоридами. Хлорид свинца мало растворим в холодной воде, но при повышении температуры его растворимость в воде сильно возрастает.

Иодид свинца(II) PbI_2 выпадает в виде желтого осадка из растворов солей свинца(II) при введении в них иодид-ионов. В холодной воде он практически нерастворим, но хорошо растворяется

в горячей, образуя бесцветный раствор. При охлаждении последнего иодид свинца выделяется в виде золотисто-желтых кристаллов.

Ацетат свинца (II) $Pb(CH_3COO)_2$ — одна из немногих хорошо растворимых солей свинца, широко применяется в лабораторной практике. Ацетат свинца имеет сладкий вкус и называется также *свинцовым сахаром*. Он применяется при крашении тканей и для получения других соединений свинца.

Сульфат свинца (II) $PbSO_4$ выпадает в виде белого осадка при прибавлении серной кислоты или растворимых сульфатов к растворам солей свинца (II). В воде и в разбавленных кислотах сульфат свинца почти нерастворим, но довольно легко растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием плюмбитов. Концентрированная серная кислота также растворяет сульфат свинца, превращая его в кислую соль $Pb(HSO_4)_2$.

Сульфид свинца (II) PbS образуется в виде черного осадка при действии сероводорода на соли свинца (II). Поэтому бумажка, смоченная раствором соли свинца (II), быстро темнеет, если в воздухе присутствуют даже незначительные количества сероводорода; этим пользуются для обнаружения H_2S.

Для солей свинца (II), в отличие от солей олова (II), восстановительные свойства не характерны; перевести соединения свинца (II) в соединения свинца (IV) можно лишь с помощью очень сильных окислителей.

Соединения свинца (IV). *Диоксид* (или *двуокись*) *свинца* PbO_2 — темно-бурый порошок, образующийся при действии сильных окислителей на оксид или соли свинца (II). Диоксид свинца, подобно диоксиду олова, представляет собой амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств. Соли, отвечающие несуществующей в свободном состоянии свинцовой кислоте H_2PbO_3, называются плюмбатами. Например, при сплавлении диоксида свинца с оксидом кальция образуется плюмбат кальция $CaPbO_3$:

$$CaO + PbO_2 = CaPbO_3$$

Большинство плюмбатов нерастворимо в воде. Растворимы плюмбаты натрия и калия; в растворе они сильно гидролизованы.

Основные свойства диоксида свинца проявляются в образовании очень нестойких солей свинца (IV). Так, при действии на диоксид свинца соляной кислоты в первый момент образуется *хлорид свинца* (IV) $PbCl_4$, который, однако, легко отщепляет хлор, переходя в хлорид свинца (II) $PbCl_2$:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_4 + 2H_2O$$

$$PbCl_4 = PbCl_2 + Cl_2\uparrow$$

Все соединения свинца (IV) — очень сильные окислители. Практическое применение в качестве окислителя в химической промышленности имеет PbO_2.

Известны два смешанных оксида свинца: Pb_3O_4 и Pb_2O_3. Их можно рассматривать как соединения оксидов свинца(II) и (IV): $2PbO \cdot PbO_2 (Pb_3O_4)$ и $PbO \cdot PbO_2 (Pb_2O_3)$. *Сурик* Pb_3O_4 — вещество ярко-красного цвета. На его основе изготовляют краску, применяемую для защиты металлов от коррозии.

189. Свинцовый аккумулятор. Готовый к употреблению свинцовый аккумулятор состоит из решетчатых свинцовых пластин, одни из которых заполнены диоксидом свинца, а другие — металлическим губчатым свинцом. Пластины погружены в 35—40 % раствор H_2SO_4; при этой концентрации удельная электрическая проводимость раствора серной кислоты максимальна.

При работе аккумулятора — при его разряде — в нем протекает окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой металлический свинец окисляется

$$Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2e^-$$

а диоксид свинца восстанавливается:

$$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$$

Электроны, отдаваемые атомами металлического свинца при окислении, принимаются атомами свинца PbO_2 при восстановлении; электроны передаются от одного электрода к другому по внешней цепи.

Таким образом, металлический свинец служит в свинцовом аккумуляторе анодом и заряжен отрицательно, а PbO_2 служит катодом и заряжен положительно.

Во внутренней цепи (в растворе H_2SO_4) при работе аккумулятора происходит перенос ионов. Ионы SO_4^{2-} движутся к аноду, а ионы H^+ — к катоду. Направление этого движения обусловлено электрическим полем, возникающим в результате протекания электродных процессов: у анода расходуются анионы, а у катода — катионы. В итоге раствор остается электронейтральным.

Если сложить уравнения, отвечающие окислению свинца и восстановлению PbO_2, то получится суммарное уравнение реакции, протекающей в свинцовом аккумуляторе при его работе (разряде):

$$Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Э. д. с. заряженного свинцового аккумулятора равна приблизительно 2 В. По мере заряда аккумулятора материалы его катода (PbO_2) и анода (Pb) расходуются. Расходуется и серная кислота. При этом напряжение на зажимах аккумулятора падает. Когда оно становится меньше значения, допускаемого условиями эксплуатации, аккумулятор вновь заряжают.

Для зарядки (или заряда) аккумулятор подключают к внешнему источнику тока (плюсом к плюсу и минусом к минусу). При этом ток протекает через аккумулятор в направлении, обратном тому, в котором он проходил при разряде аккумулятора. В результате этого электрохимические процессы на электро-

дах «обращаются». На свинцовом электроде теперь происходит процесс восстановления

$$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$$

т. е. этот электрод становится катодом.

Электролит свинцового аккумулятора представляет собой раствор серной кислоты, содержащий сравнительно малое количество ионов Pb^{2+}. Концентрация ионов водорода в этом растворе намного больше, чем концентрация ионов свинца. Кроме того, свинец в ряду напряжений стоит до водорода. Тем не менее при зарядке аккумулятора на катоде восстанавливается именно свинец, а не водород. Это происходит потому, что перенапряжение выделения водорода на свинце особенно велико (см. табл. 20 на стр. 295).

На электроде из PbO_2 при зарядке идет процесс окисления

$$PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^-$$

следовательно, этот электрод является теперь анодом. Ионы в растворе движутся в направлениях, обратных тем, в которых они перемещались при работе аккумулятора.

Складывая два последние уравнения, получим уравнение реакции, протекающей при зарядке аккумулятора:

$$2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

Нетрудно заметить, что этот процесс противоположен тому, который протекает при работе аккумулятора: при зарядке аккумулятора в нем вновь получаются вещества, необходимые для его работы.

Глава XVI ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ. СПЛАВЫ

В предыдущих главах мы рассмотрели свойства неметаллов и лишь нескольких элементов, относящихся к металлам. Прежде чем рассматривать остальные металлы по группам периодической системы, остановимся на их общих свойствах и методах получения из природных соединений.

190. Физические и химические свойства металлов. Электронное строение металлов, изоляторов и полупроводников. Металлы обладают рядом общих свойств. К общим физическим свойствам металлов относятся их высокая электрическая проводимость и теплопроводность, пластичность, т. е. способность подвергаться деформации при обычных и при повышенных температурах, не разрушаясь. Пластичность металлов имеет очень большое практическое значение. Благодаря этому свойству металлы поддаются

ковке, прокатке, вытягиванию в проволоку (волочению), штамповке. Металлам присущи также металлический блеск, обусловленный их способностью хорошо отражать свет, и непрозрачность *.

В табл. 29 приведены значения удельного электрического сопротивления и теплопроводности некоторых металлов. Для сравнения в ней даны сведения для двух неметаллов.

Таблица 29. **Удельное электрическое сопротивление ρ и коэффициент теплопроводности λ некоторых простых веществ при 20 °С**

Вещество	ρ, Ом·см	λ, Дж/(см·с·К)	Вещество	ρ, Ом·см	λ, Дж/(см·с·К)
Алюминий	$2{,}66 \cdot 10^{-6}$	2,26	Серебро	$1{,}56 \cdot 10^{-6}$	4,586
Железо	$9{,}71 \cdot 10^{-6}$	0,732	Свинец	$20{,}6 \cdot 10^{-6}$	0,347
Медь	$1{,}61 \cdot 10^{-6}$	3,85	Сера	Около 10^{23}	0,0025
Никель	$6{,}84 \cdot 10^{-6}$	0,586	Иод	» 10^{15}	. . . . .

В химическом отношении все металлы характеризуются сравнительной легкостью отдачи валентных электронов и, как следствие этого, способностью образовывать положительно заряженные ионы и проявлять в своих соединениях только положительную окисленность. Многие металлы, например железо, хром, марганец, имеют в различных соединениях разную степень окисленности, но она всегда положительна. В связи с этим металлы в свободном состоянии являются восстановителями. Восстановительная способность разных металлов неодинакова. Для реакций в водных растворах она определяется положением металла в ряду напряжений и концентрацией (активностью) его ионов в растворе.

Причина общности как физических, так и химических свойств металлов лежит в общности строения их атомов и природы кристаллических решеток металлов.

Общей особенностью атомов металлов являются их бо́льшие в сравнении с атомами неметаллов размеры (см. § 33). Внешние электроны в атомах металлов находятся на значительном удалении от ядра и связаны с ним сравнительно слабо — атомы металлов характеризуются низкими потенциалами ионизации (см. § 34, табл. 4 и 5) и близким к нулю или отрицательным сродством к электрону. Именно поэтому металлы легко отдают валентные электроны, выступая в качестве восстановителей, и, как правило, не способны присоединять электроны — проявлять окислительные свойства.

Рассмотрим особенности строения металлов в кристаллическом состоянии. Как отмечалось, металлы обладают высокой электрической проводимостью, причем переносчиками тока в металлах служат электроны. Это говорит о том, что в металлах имеются

* В высокодисперсном состоянии металлы обычно имеют черный цвет и не блестят.

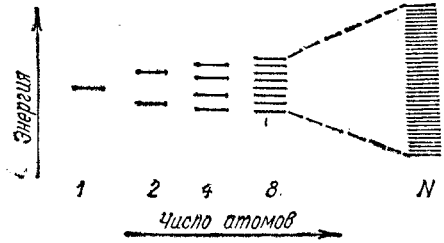


Рис. 135. Схема образования энергетических уровней при увеличении числа взаимодействующих атомов.

«свободные» электроны, способные перемещаться по кристаллу под действием даже слабых электрических полей. В то же время неметаллы в кристаллическом состоянии обычно представляют собою изоляторы и, следовательно, не содержат свободных электронов. Причины этих различий можно объяснить на основе метода молекулярных орбиталей (метод МО).

В § 45 было показано, что при взаимодействии двух одинаковых атомов вместо двух энергетически равноценных исходных атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали, отвечающие различным уровням энергии (рис. 45). Если взаимодействуют три атома, причем их валентные орбитали заметно перекрываются, то возникают не две, а три молекулярные орбитали, в равной степени принадлежащие всем трем атомам (*делокализованные* орбитали) и характеризующиеся тремя различными значениями энергии. При последовательном увеличении числа взаимодействующих атомов добавление каждого из них приводит к образованию еще одного энергетического уровня и к дальнейшей делокализации молекулярных орбиталей (т. е. к распространению их на большее число атомов); общее число энергетических уровней будет при этом равно числу взаимодействующих атомов. Схема подобного процесса представлена на рис. 135.

Как показывает эта схема, с ростом числа атомов возрастает число разрешенных энергетических состояний, а расстояния между соседними энергетическими уровнями уменьшаются. При небольшом числе взаимодействующих атомов для перевода электрона с какого-либо энергетического уровня на ближайший более высокий уровень необходима затрата сравнительно большой энергии. Но при большом числе атомов N (в макроскопическом кристалле N имеет порядок числа Авогадро) соседние уровни настолько мало различаются, что образуется практически непрерывная *энергетическая зона*, и переход электрона на ближайший более высокий уровень может осуществиться при затрате ничтожно малой энергии. Если такой ближайший уровень не занят электронами, то находящийся на предшествующем уровне электрон ведет себя как «свободный»; вследствие делокализованности орбиталей он может перемещаться по кристаллу при сколь угодно малых энергетических воздействиях.

Заполнение электронами МО, составляющих энергетическую зону, происходит в порядке последовательного возрастания энергии. При этом, в соответствии с принципом Паули, на каждой МО может размещаться по два электрона.

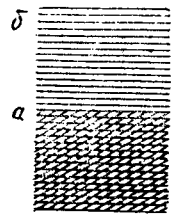


Рис. 136. Схема заполнения электронами энергетических уровней в кристалле щелочного металла:
а — занятые уровни (валентная зона); *б* — незанятые уровни (зона проводимости).

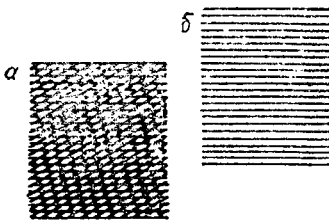


Рис. 137. Схема заполнения электронами энергетических уровней в кристалле металла главной подгруппы второй группы:
а — валентная зона, образованная из исходных внешних *s*-орбиталей; *б* — зона проводимости, образованная из исходных внешних *p*-орбиталей.

В кристалле какого-нибудь щелочного металла, например калия, атомные орбитали внутренних электронных слоев практически не перекрываются. Можно считать, что в этом случае непрерывная энергетическая зона создается только за счет орбиталей внешнего электронного слоя и заполняется электронами этого слоя. В кристалле, содержащем N атомов, из исходных атомных *s*-орбиталей внешнего слоя образуется энергетическая зона, состоящая из N уровней. В этой зоне размещаются N внешних *s*-электронов атомов щелочного металла, которые занимают $N/2$ энергетических уровней (по два электрона на каждом уровне). Совокупность этих занятых валентными электронами уровней называется валентной зоной. В рассматриваемом случае валентная зона занимает лишь половину имеющихся энергетических уровней. Остальные уровни остаются незаполненными, образуя зону проводимости (рис. 136). Здесь в непосредственной близости от верхних занятых уровней имеются свободные уровни, на которые могут переходить электроны под действием электрического поля. Это и создает возможность переноса тока электронами — обеспечивает электрическую проводимость металла.

В кристалле металла главной подгруппы второй группы (например, кальция) из исходных атомных *s*-орбиталей наружного слоя также образуется зона, состоящая из N уровней. Но, поскольку здесь каждый атом обладает двумя внешними *s*-электронами, то в этой зоне должно разместиться $2N$ электронов, так что все ее уровни окажутся полностью занятыми. Однако при взаимодействии атомов металла перекрываются не только внешние *s*-орбитали, но и внешние *p*-орбитали. В результате также образуется непрерывная энергетическая зона, не заполненная электронами. При этом зоны, образованные *s*- и *p*-орбиталями, перекрываются (рис. 137), так что и в этом случае зона проводимости, содержащая свободные энергетические уровни, непосредственно при-

мыкает к валентной зоне. Таким образом, рассматриваемый кристалл также должен обладать высокой электрической проводимостью.

На рис. 136 и 137 изображена резкая граница между валентной зоной и зоной проводимости. В действительности эта граница размыта; вследствие теплового движения электроны могут переходить с верхних уровней валентной зоны на нижние уровни зоны проводимости. Способность этих электронов свободно передвигаться по кристаллу и переносить энергию из одной его части (нагретой) в другую (более холодную) служит причиной высокой теплопроводности металлов. Таким образом, и электрическая проводимость и теплопроводность металлов обусловлены возможностью свободного передвижения электронов зоны проводимости. Именно поэтому для большинства металлов наблюдается параллелизм между этими величинами. Например, лучшие проводники электричества — серебро и медь — обладают и наиболее высокой теплопроводностью (см. табл. 29).

При нагревании колебания атомов металла около их равновесных положений в кристаллической решетке становятся более интенсивными, что затрудняет движение электронов. Поэтому с повышением температуры электрическое сопротивление металлов возрастает.

Рассмотренная картина электронного строения твердых металлов показывает, что валентные электроны, осуществляющие химическую связь, принадлежат не двум или нескольким определенным атомам, а всему кристаллу металла. При этом валентные электроны способны свободно перемещаться в объеме кристалла. Образованную подобным образом химическую связь называют *металлической связью*, а совокупность «свободных» электронов в металле — *электронным газом*. Металлическая связь характерна для металлов, их сплавов и интерметаллических соединений (см. стр. 534).

Пластичность металлов также объясняется специфическими свойствами металлической связи. При механическом воздействии на твердое тело отдельные слои его кристаллической решетки смещаются относительно друг друга. В кристаллах с атомной структурой это приводит к разрыву ковалентных связей между атомами, принадлежащими различным слоям, и кристалл разрушается. В кристаллах с ионной структурой при взаимном смещении слоев неизбежно создается такое положение, при котором рядом оказываются одноименно заряженные ионы; при этом возникают силы электростатического отталкивания и кристалл также разрушается. В случае же металла при смещении отдельных слоев его кристаллической решетки происходит лишь некоторое перераспределение электронного газа, связывающего друг с другом атомы металла, но разрыва химических связей не происходит — металл деформируется, не разрушаясь.

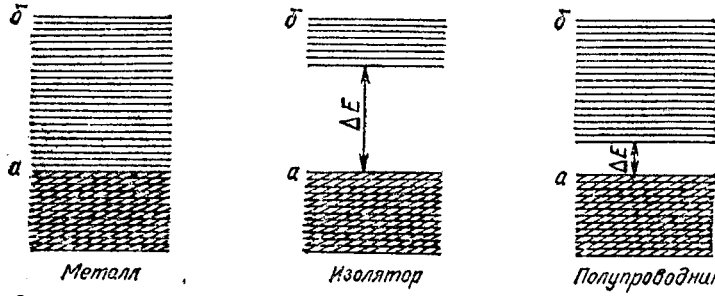


Рис. 138. Схема расположения энергетических зон в металле, изоляторе и полупроводнике: *а* — валентная зона; *б* — зона проводимости.

В отличие от металлов кристаллы простых веществ, образованных неметаллами, обычно не обладают заметной электронной проводимостью (см. табл. 29); они представляют собою изоляторы (диэлектрики). Хотя в этом случае тоже возможно образование непрерывных энергетических зон, но здесь зона проводимости отделена от валентной зоны запрещенной зоной, т. е. значительным энергетическим промежутком ΔE (рис. 138, *изолятор*). Энергия теплового движения или слабого электрического поля оказывается недостаточной для преодоления этого промежутка, и электроны не переходят из валентной зоны в зону проводимости. Таким образом, в изоляторах электроны не могут свободно перемещаться по кристаллу и служить переносчиками электрического тока.

Особыми свойствами, отличающими их как от металлов, так и от изоляторов, обладают полупроводники. При низких температурах их электрическое сопротивление весьма велико и в этих условиях они проявляют свойства изоляторов. Однако при нагревании или при освещении электрическая проводимость полупроводников резко возрастает и может достигать величин, сравнимых с проводимостью металлов.

Зависимость электрических свойств полупроводников от температуры и освещенности объясняется электронным строением их кристаллов. Здесь, как и у изоляторов, валентная зона отделена от зоны проводимости запрещенной зоной (рис. 138, *полупроводник*). Однако ширина запрещенной зоны ΔE в случае полупроводников невелика. Поэтому при действии квантов лучистой энергии или при нагревании электроны, занимающие верхние уровни валентной зоны, могут переходить в зону проводимости и участвовать в переносе электрического тока. С повышением температуры или при увеличении освещенности число электронов, переходящих в зону проводимости, возрастает; в соответствии с этим увеличивается и электрическая проводимость полупроводника.

При переходе электронов в зону проводимости в валентной зоне возникают не полностью занятые электронами энергетические уровни — электронные вакан-

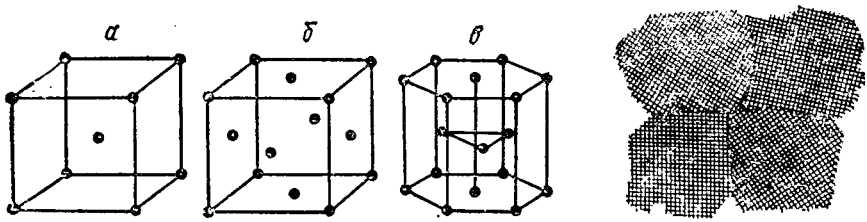


Рис. 139. Основные типы кристаллических решеток металлов:
а — объемноцентрированная кубическая; *б* — гранецентрированная кубическая; *в* — гексагональная.

Рис. 140. Схема различной ориентации кристаллических решеток в поликристаллическом теле.

сии, или «дырки». В электрическом поле такие дырки ведут себя как положительные электрические заряды. Поэтому перенос тока в полупроводниках может осуществляться как электронами зоны проводимости (*n*-проводимость, от латинского «negative» — отрицательный), так и дырками валентной зоны (*p*-проводимость, от латинского «positive» — положительный).

191. Кристаллическое строение металлов. Кристаллическое строение металлов изучается различными методами. Их можно разделить на две группы. К первой принадлежат методы изучения внутреннего строения кристаллов, ко второй — методы изучения их внешних форм.

Внутреннее строение кристаллов изучается главным образом с помощью рентгеноструктурного анализа (см. § 50). По его данным для всех металлов установлены типы и параметры кристаллических решеток.

Кристаллические решетки металлов могут быть различных типов. Однако для большинства металлов характерны три типа решеток: объемноцентрированная кубическая (Li, Na, K, V, Cr, Fe *, Pb, W и др.), гранецентрированная кубическая (Al, Ca, Fe **, Ni, Cu, Ag, Au и др.), гексагональная (Be, Mg, Cd, Ti, Co, Zn и др.). На рис. 139 показаны элементарные ячейки (см. § 50) решеток этих типов.

Размеры, форму и взаимное расположение кристаллов в металлах изучают металлографическими методами. Наиболее полную оценку структуры металла в этом отношении дает микроскопический анализ его шлифа. Из испытуемого металла вырезают образец и его плоскость шлифуют, полируют и протравливают специальным раствором (травителем). В результате травления выявляется структура образца, которую рассматривают или фотографируют с помощью металлографического микроскопа.

Кристаллы металлов обычно имеют небольшие размеры. Поэтому любое металлическое изделие состоит из большого числа

* При температурах до 911 и от 1392 °С до плавления.
** При температурах от 911 до 1392 °С.

кристаллов. Такая структура называется поликристаллической. При кристаллизации металла из расплавленного состояния растущие кристаллы мешают друг другу принять правильную форму. Поэтому кристаллы поликристаллического тела имеют неправильную форму и в отличие от правильно ограненных кристаллов называются кристаллитами или зернами. Зерна различаются между собой пространственной ориентацией их кристаллических решеток (рис. 140).

При травлении шлифа границы зерен разъедаются сильнее; они становятся углубленными. Свет, падая на них, рассеивается, и в поле зрения микроскопа границы зерен представляются темными, а сами зерна — светлыми (рис. 141).

Специальными способами получают куски металлов, представляющие собой один кристалл — монокристаллы. Монокристаллы металлов, а также неметаллов изготовляют для научных исследований и для специальных отраслей техники (полупроводники, лазеры и др.).

Внутренняя структура зерна металла не является строго правильной. Металлам, как и всем реальным кристаллам (см. § 51), присущи дефекты структуры. При этом многие свойства металлов сильно зависят от характера и от числа имеющихся в металле дефектов. Так, в процессах диффузии важную роль играют вакансии. Эти процессы протекают, например, при насыщении в горячем состоянии поверхностного слоя металлического изделия другими элементами для защиты от коррозии или для придания поверхности изделия твердости. Проникновение атомов постороннего элемента в глубь металла происходит в основном по местам вакансий. С повышением температуры число вакансий возрастает, что служит одной из причин ускорения процесса диффузии.

Некоторые механические свойства металлов зависят от количества дислокаций и от их способности к перемещению по металлу. Так, высокая пластичность металлов объясняется перемещением дислокаций.

Схема пластического сдвига в кристалле металла изображена на рис. 142. Внешняя сила P первоначально вызывает небольшое смещение атомов вертикальных рядов *1*, *2*, *3* (рис. 142, *а*). С увеличением силы P это смещение возрастает и ряд атомов *1* (выше плоскости скольжения AA) проскакивает нейтральное положение между *1′* и *2′*. При этом ряд *2* превращается в лишнюю плоскость и образует дислокацию (рис. 142, *б*), знакомую нам по рис. 62 (стр. 156). В результате образования дислокации решетка искажается по обе стороны плоскости скольжения. Поэтому далее уже при небольшой силе P вертикальные ряды атомов над плоскостью скольжения будут смещаться — дислокация подобно эстафете будет последовательно передаваться рядам *3*, *4* и далее.



Рис. 141. Микроструктура металла (стократное увеличение).

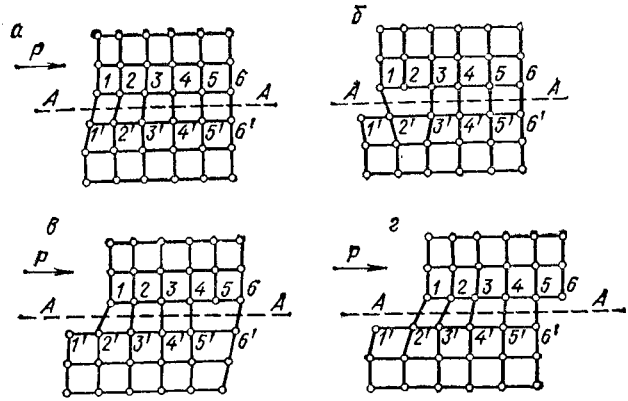


Рис. 142. Дислокационная схема пластического сдвига.

В какой-то момент будет иметь место положение, представленное на рис. 142, *в*. В итоге же дислокация выйдет на поверхность и исчезнет, как показано на рис. 142, *г*.

Таким образом, пластический сдвиг в реальном металле происходит не путем одновременного сдвига всей атомной плоскости, что потребовало бы затраты гораздо большей энергии, а путем перемещения дислокаций вдоль плоскости скольжения.

Металлические кристаллы, лишенные дислокаций, обладают весьма высокой прочностью. Такими кристаллами являются выращиваемые в особых условиях нитевидные кристаллы или «усы». Их прочность во много раз превышает прочность обычных образцов соответствующего металла и близка к теоретической величине, вычисленной для кристаллической решетки металла, не имеющей дефектов структуры.

С другой стороны, появление в металле очень большого числа различно ориентированных дислокаций также приводит к повышению прочности, так как при этом кристаллическая структура металла сильно искажается и перемещение дислокаций затрудняется. В этом состоит объяснение явления наклепа — упрочнения металла под действием пластической деформации. При нагревании сильно деформированного металла искажения его структуры, вызванные сдвигами, постепенно снимаются — металл возвращается в структурно более устойчивое состояние; его пластичность возрастает, а твердость и прочность снижаются.

192. Добывание металлов из руд. Огромное большинство металлов находится в природе в виде соединений с другими элементами. Только немногие металлы встречаются в свободном состоянии, и тогда они называются самородными. Золото и платина встречаются почти исключительно в самородном виде, а серебро и медь — отчасти; иногда попадаются также самородные ртуть и некоторые другие металлы.

Добывание золота и платины производится или посредством механического отделения их от той породы, в которой они заключены, например промывкой водой, или путем извлечения их из породы различными реагентами с последующим выделением из раствора. Все же остальные металлы добываются химической переработкой их природных соединений.

Минералы и горные породы, содержащие соединения металлов и пригодные для получения этих металлов заводским путем, носят название руд. Главнейшие руды содержат оксиды, сульфиды и карбонаты металлов. Получение металлов из руд составляет задачу металлургии — одной из наиболее древних отраслей химической промышленности. Металлургические процессы, протекающие при высоких температурах, называются пирометаллургическими. Пирометаллургическим путем получают, например, чугун и сталь.

Важнейший способ получения металлов из руд основан на восстановлении их оксидов углем или CO. Если, например, смешать красную медную руду Cu_2O с углем и накалить, то уголь, восстанавливая медь, превращается в оксид углерода(II), а медь выделяется в расплавленном состоянии:

$$Cu_2O + C = 2Cu + CO\uparrow$$

Выплавка чугуна производится восстановлением железных руд оксидом углерода.

При переработке сульфидных руд сперва переводят сульфиды в оксиды путем обжига в специальных печах, а затем уже восстанавливают полученные оксиды углем. Например:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2\uparrow$$
$$ZnO + C = Zn + CO\uparrow$$

Кроме пирометаллургических методов, при добывании металлов применяются гидрометаллургические методы. Они представляют собою извлечение металлов из руд в виде их соединений водными растворами различных реагентов с последующим выделением металла из раствора. Гидрометаллургическим путем получают, например, золото (см. § 202).

Обычно руды представляют собой совокупность минералов. Минералы, содержащие извлекаемый металл, называются рудными минералами, все остальные — пустой породой. Последняя чаще всего состоит из песка, глины, известняка, которые трудно плавятся. Чтобы облегчить выплавку металла, к руде примешивают специальные вещества — флюсы. Флюсы образуют с веществами пустой породы легкоплавкие соединения — шлаки, которые обычно собираются на поверхности расплавленного металла и удаляются. Если пустая порода состоит из известняка, то в качестве флюса применяется песок. Для руд, содержащих большие количества песка, флюсом служит известняк. В обоих случаях в качестве шлака образуется силикат кальция, поскольку песок состоит в основном из диоксида кремния.

Во многих рудах количество пустой породы столь велико, что непосредственная выплавка металла из таких руд экономически невыгодна. Такие руды предварительно обогащают — отделяют от них часть пустой породы. В остающемся концентрате

содержание рудного минерала повышается. Существуют различные способы обогащения руд. Чаще других применяются флотационный, гравитационный и магнитный способы.

Флотационный метод основан на различной смачиваемости поверхности минералов водою. Тонкоизмельченную руду обрабатывают водой, к которой добавлено небольшое количество флотационного реагента, усиливающего различие в смачиваемости частиц рудного минерала и пустой породы. Через образующуюся смесь энергично продувают воздух; при этом его пузырьки прилипают к зернам тех минералов, которые хуже смачиваются. Эти минералы выносятся вместе с пузырьками воздуха на поверхность и таким образом отделяются от пустой породы.

Гравитационное обогащение основано на различии плотности и вследствие этого скорости падения зерен минералов в жидкости.

Магнитный способ основан на разделении минералов по их магнитным свойствам.

Не все металлы можно получить восстановлением их оксидов углем или CO. Подсчитаем, например, стандартную энергию Гиббса реакции восстановления хрома:

$$Cr_2O_3 + 3CO = 2Cr + 3CO_2$$

Воспользовавшись табл. 7 (стр. 194), находим $\Delta G^\circ_{\text{обр } Cr_2O_3} = -1059$ кДж/моль, $\Delta G^\circ_{\text{обр } CO_2} = -394{,}4$ кДж/моль, $\Delta G^\circ_{\text{обр } CO} = -137{,}1$ кДж/моль, откуда $\Delta G^\circ = 3(-394{,}4) - [-1059 + 3(-137{,}1)] = +267{,}1$ кДж. Полученная величина положительна. Это показывает, что при 25 °C и стандартных концентрациях реагирующих веществ реакция не протекает в интересующем нас направлении. Положительное и большое по абсолютной величине значение ΔG° указывает на то, что реакция не протекает в направлении восстановления металла не только при стандартных условиях, но и при температурах и концентрациях, заметно отличающихся от стандартных.

Для металлов, не восстанавливаемых ни углем, ни оксидом углерода(II), применяются более сильные восстановители: водород, магний, алюминий, кремний. Восстановление металла из его оксида с помощью другого металла называется металлотермией. Если, в частности, в качестве восстановителя применяется алюминий, то процесс носит название алюминотермии. Такие металлы, как хром, марганец, получают главным образом алюминотермией, а также восстановлением кремнием. Если мы подсчитаем ΔG° реакции

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$

то получим отрицательную величину (—523 кДж). Это говорит о том, что восстановление хрома алюминием может протекать самопроизвольно.

Наконец, металлы, оксиды которых наиболее прочны (алюминий, магний и другие), получают электролизом (см. § 103).

193. Получение металлов высокой чистоты. На протяжении последних десятилетий в связи с развитем новых отраслей техники потребовались металлы, обладающие очень высокой чистотой. Например, для надежной работы ядерного реактора необходимо, чтобы в расщепляющихся материалах такие «опасные» примеси, как бор, кадмий и другие, содержались в количествах, не превышающих миллионных долей процента. Чистый цирконий — один из лучших конструкционных материалов для атомных реакторов — становится совершенно непригодным для этой цели, если в нем содержится даже незначительная примесь гафния. В используемом в качестве полупроводника германии допускается содержание не более одного атома фосфора, мышьяка или сурьмы на десять миллионов атомов металла. В жаропрочных сплавах, широко применяемых, например, в ракетостроении, совершенно недопустима даже ничтожная примесь свинца или серы.

В связи с потребностями промышленности разработаны новые методы очистки веществ. Рассмотрим наиболее важные из них.

Перегонка в вакууме. Этот метод основан на различии летучестей очищаемого металла и имеющихся в нем примесей. Исходный металл загружается в специальный сосуд, соединенный с вакуум-насосом, после чего нижняя часть сосуда нагревается. В ходе перегонки на холодных частях сосуда осаждаются либо примеси * (если они более летучи, чем основной металл), либо очищенный металл (если примеси менее летучи). Процесс ведется при непрерывной откачке воздуха, так как присутствие даже небольших количеств кислорода приводило бы к окислению поверхности расплавленного металла и тем самым к торможению процесса испарения.

Зонная плавка заключается в медленном протягивании бруска очищаемого металла через кольцевую печь. Тот участок (зона) бруска, который находится в данный момент в печи, плавится. По мере продвижения бруска жидкая зона перемещается от начала бруска к его концу.

Зонной плавке подвергают металл, прошедший предварительную очистку. Содержание примесей в нем уже невелико, так что основной металл и примеси образуют гомогенный твердый раствор. При движении бруска через кольцевую печь происходит плавление металла у передней границы зоны и кристаллизация его у задней границы. При этом состав образующихся кристаллов, находящихся в равновесии с расплавом, отличается от состава расплава (см. стр. 530). Примеси одних металлов концентрируются в расплавленной зоне и перемещаются вместе с ней к концу бру-

* Точнее говоря, в этом случае осаждается основной металл, сильно обогащенный примесями.

ска; примеси других металлов концентрируются в образующихся кристаллах, остаются за движущейся зоной и при неоднократном повторении процесса перемещаются к началу бруска. В результате средняя часть бруска получается наиболее чистой; ее вырезают и используют.

Зонную плавку применяют для очистки не только металлов, но и других веществ.

Термическое разложение летучих соединений металла. *Карбонильный процесс.* Этот метод применяется для получения высокочистых никеля и железа. Подлежащий очистке никель нагревают в атмосфере оксида углерода(II), находящегося под давлением около 20 МПа. При этом никель взаимодействует с CO, образуя летучий тетракарбонил никеля $Ni(CO)_4$ (темп. кип. 42 °С); содержащиеся в исходном металле примеси в такого рода реакцию не вступают. Образовавшийся $Ni(CO)_4$ отгоняют, а затем нагревают до более высокой температуры. В результате карбонил разрушается с выделением высокочистого металла.

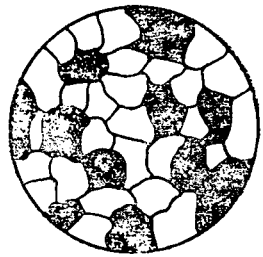
При очистке железа аналогичным образом осуществляется процесс синтеза и последующего разложения пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ (темп. кип. 105 °С).

Иодидный способ дает возможность получать титан, цирконий и некоторые другие металлы значительной чистоты. Рассмотрим этот процесс на примере титана. Исходный металл в виде порошка нагревается до 100—200 °С с небольшим количеством иода в герметическом аппарате. В аппарате натянуты титановые нити, нагреваемые электрическим током до 1300—1500 °С. Титан (но не примеси) образует с иодом летучий иодид TiI_4, который разлагается на раскаленных нитях. Выделяющийся чистый титан осаждается на них, а иод образует с исходным металлом новые порции иодида; процесс идет непрерывно до переноса всего металла на титановые нити.

Процесс можно представить схемой:

$$\begin{array}{c} \text{Ti(загрязненный)} + \\ +\ 2I_2\text{(газ)} \end{array} \xrightarrow{100-200\ ^\circ\text{C}} TiI_4\ \text{(газ)} \xrightarrow{1300-1500\ ^\circ\text{C}} \begin{array}{c} \text{Ti(чистый)} + 2I_2\text{(газ)} \\ \uparrow \end{array}$$

194. Сплавы. Для изготовления оборудования в различных отраслях современной промышленности используются самые разнообразные материалы, как природные, так и созданные руками человека. Однако основа современной техники — машины и механизмы — изготовляются в основном из металлических материалов — металлов, сплавов металлов друг с другом и с некоторыми неметаллами, прежде всего с углеродом. Это связано с тем, что из всех видов материалов металлические материалы обладают наиболее ценными механическими свойствами. Кроме



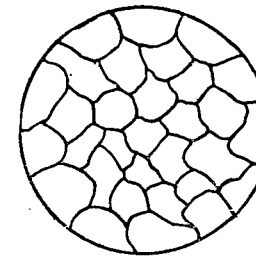


Рис. 143. Микроструктура сплава двух металлов, образующих механическую смесь.

Рис. 144. Микроструктура сплава двух металлов, образующих твердый раствор.

того, металлические материалы очень многочисленны и разнообразны по своим свойствам.

В жидком состоянии большинство металлов растворяются друг в друге и образуют однородный жидкий сплав. При кристаллизации из расплавленного состояния различные металлы ведут себя по-разному. Основными случаями являются при этом следующие три.

1. В твердом состоянии сплавляемые металлы не растворяются и химически не взаимодействуют друг с другом. При этих условиях сплав представляет собою механическую смесь и состоит из кристаллитов одного и другого компонентов *, отчетливо выявляемых на микрошлифе (рис. 143).

2. Сплавляемые металлы взаимодействуют друг с другом, образуя химическое соединение.

3. При кристаллизации из расплава растворимость металлов друг в друге сохраняется. Образуются однородные кристаллы. В этом случае твердая фаза носит название твердого раствора (рис. 144). При этом для одних металлов их взаимная растворимость в твердом состоянии неограниченна, другие же растворимы друг в друге лишь до определенных концентраций.

195. Диаграммы состояния металлических систем. При изучении свойств сплавов очень большое значение имеют диаграммы состояния, характеризующие состояние сплавов различного состава при разных температурах. Такие диаграммы показывают термодинамически устойчивые состояния, т. е. состояния, отвечающие минимуму энергии Гиббса системы. Их называют также фазовыми диаграммами, так как они показывают, какие фазы могут сосуществовать при данных условиях.

Диаграммы состояния получают экспериментально. Обычно для этого строят кривые охлаждения и по остановкам и переги-

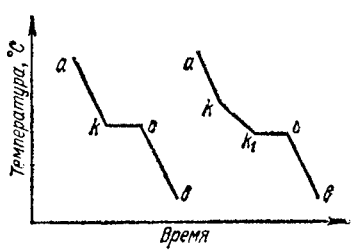
* По-видимому, нет металлов, абсолютно нерастворимых друг в друге в твердом состоянии. Но в тех случаях, когда взаимная растворимость металлов не превышает сотых долей процента, принято считать, что они нерастворимы друг в друге.

бам на них, вызванным тепловыми эффектами превращений, определяют температуры этих превращений. Для получения кривых охлаждения приготовляют из двух металлов изучаемой системы ряд смесей различного состава. Каждую из приготовленных смесей расплавляют. Получающиеся жидкие сплавы (р а с п л а в ы) медленно охлаждают, отмечая через определенные промежутки времени температуру остывающего сплава. По данным наблюдений строят кривые охлаждения, откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат — температуру (рис. 145).

На рис. 145 слева показано, какой вид имеет кривая охлаждения чистого расплавленного металла. Сначала понижение температуры плавно идет по кривой *ak*. В точке *k* происходит перелом кривой, начинается образование твердой фазы (кристаллизация), сопровождающееся выделением теплоты, вследствие чего температура некоторое время остается постоянной (кривая идет параллельно оси абсцисс). Когда вся масса расплавленного металла затвердеет, опять начинается плавное понижение температуры по кривой *св*.

Иногда остановки в падении температуры наблюдаются и на кривой охлаждения твердого металла, указывая на связанные с выделением теплоты процессы, происходящие уже в твердом веществе, например переход из одной кристаллической формы в другую.

Несколько иной вид имеет кривая охлаждения сплава двух металлов. Такая кривая изображена на рис. 145 справа. Точка *k*, как и на первой кривой, отвечает началу затвердевания — началу выделения из сплава кристаллов одного из входящих в него металлов. При этом состав остающегося жидким сплава изменяется, и температура его затвердевания непрерывно понижается во время кристаллизации. Однако выделяющаяся при кристаллизации теплота все же замедляет ход охлаждения, вследствие чего в точке *k* происходит перелом кривой. Выпадение кристаллов и плавное понижение температуры присходят до тех пор, пока не достигается температура, при которой сплав закристаллизовывается без изменения состава. Здесь падение температуры приостанавливается



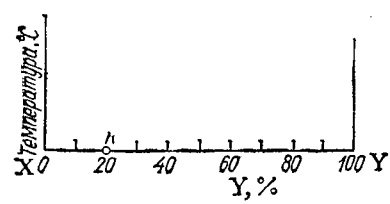


Рис. 145. Кривые охлаждения.

Рис. 146. Координаты для построения диаграммы состояния системы, состоящей из двух металлов.

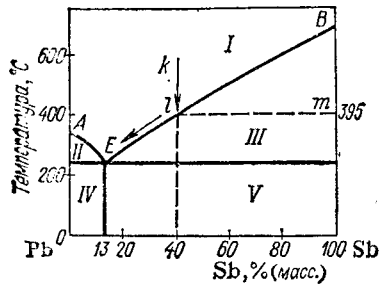


Рис. 147. Диаграмма состояния системы Pb — Sb.

(точка k_1). Когда кристаллизация закончится, температура падает по кривой *св*.

Имея достаточный набор сплавов, различающихся содержанием компонентов и определив в каждом сплаве температуры превращений, можно построить диаграмму состояния. На диаграммах состояния по вертикальной оси откладывают температуру, а по горизонтальной — состав сплава (содержание одного из компонентов). Для сплавов, состоящих из двух компонентов, обозначаемых буквами *X* и *Y*, состав характеризуется на отрезке прямой, принятом за 100 %. Крайние точки соответствуют индивидуальным компонентам. Любая же точка отрезка, кроме крайних, характеризует состав двойного сплава. На рис. 146 числа указывают содержание компонента *Y*. Например, точка *K* отвечает сплаву, состоящему из 20 % *Y* и 80 % *X*.

Рассмотрим четыре простых случая — четыре типа диаграмм, соответствующие упомянутым выше типам сплавов: механической смеси, твердому раствору с неограниченной и с ограниченной растворимостью и химическому соединению.

Диаграмма состояния для сплавов, образующих механические смеси индивидуальных компонентов. В качестве примера диаграммы этого типа на рис. 147 приведена диаграмма состояния системы Pb—Sb. Точки *A* и *B* на диаграмме — это температуры плавления компонентов системы: свинца (327 °С) и сурьмы (631 °С). В сплавах рассматриваемого типа добавка одного компонента к другому, согласно закону Рауля, понижает температуру начала его кристаллизации (затвердевания). Кривая *AE* показывает температуру кристаллизации свинца из расплавов, богатых свинцом, а кривая *BE* — температуру кристаллизации сурьмы из расплавов, богатых сурьмой. Видно, что по мере увеличения содержания второго компонента температуры кристаллизации как свинца, так и сурьмы понижаются. Точка *E* принадлежит обеим кривым: из расплава, состав которого отвечает этой точке, кристаллизуются одновременно оба металла. Эта совместная кристаллизация происходит при самой низкой температуре. Отвечающий точке *E* состав называется эвтектическим составом, а соответствующий сплав — эвтектическим сплавом или просто эвтектикой (от греческого «эвтектикос» — хорошо плавящийся). Для системы Pb—Sb эвтектика состоит из 13 % Sb и 87 % Pb; она плавится и кристаллизуется при 246 °С.

Рассмотрим подробнее процесс кристаллизации расплава. Пусть это будет расплав, содержащий 40 % Sb и 60 % Pb (точка k на рис. 147). При охлаждении этого расплава до 395 °С (точка l) из него начнут выпадать кристаллы. Это будут кристаллы избыточного по сравнению с эвтектикой компонента, в данном случае — сурьмы. Теперь сплав стал двухфазным. На диаграмме состояния ему отвечают две точки: точка l (расплав) и точка m (кристаллы сурьмы). Кристаллизация некоторого количества сурьмы изменит состав расплава; он станет беднее сурьмой и, следовательно, богаче свинцом. Точка на диаграмме, отвечающая расплаву, сместится немного влево. Поскольку охлаждение продолжается, эта точка вновь дойдет до кривой — из расплава снова выпадет какое-то количество кристаллов сурьмы. Таким образом, по мере охлаждения и кристаллизации точка, отвечающая расплаву, двигается вниз и влево по кривой кристаллизации сурьмы, а точка, отвечающая кристаллам сурьмы, — вниз по правой вертикальной оси. Когда расплав достигнет эвтектического состава, из него станут выпадать очень мелкие кристаллы обоих компонентов (эвтектика), пока не закристаллизуется все взятое количество вещества. Получившийся сплав будет представлять собою смесь эвтектики с кристаллами сурьмы.

Если исходить из расплава, содержащего небольшое количество сурьмы (меньше эвтектического), то весь процесс будет происходить аналогично рассмотренному, с той разницей, что вначале будут выпадать кристаллы не сурьмы, а свинца. Полученный сплав будет иметь структуру, представляющую собой смесь эвтектики с кристаллами свинца. Наконец, если исходить из расплава эвтектического состава, то весь сплав закристаллизуется при 246 °С и будет представлять собой эвтектику. На рис. 148 показана структура сплавов системы Pb—Sb.

Если верхние кривые диаграммы на рис. 147 (AE и BE) показывают температуру начала кристаллизации, то нижняя — горизонталь, проходящая через точку E, — показывает температуру окончания кристаллизации сплава. Как видно, для систем,

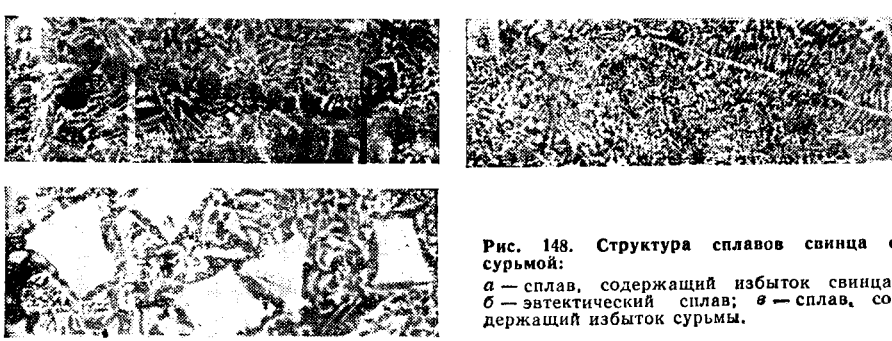


Рис. 148. Структура сплавов свинца с сурьмой:
а — сплав, содержащий избыток свинца; *б* — эвтектический сплав; *в* — сплав, содержащий избыток сурьмы.

имеющих диаграммы рассматриваемого типа, температура окончания кристаллизации не зависит от состава сплава.

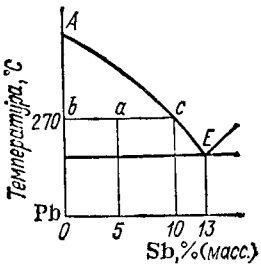
При плавлении твердых сплавов горизонталь, проходящая через точку *E*, показывает температуру начала плавления. В рассматриваемом случае эта температура не зависит от состава сплава, потому что плавление начинается с эвтектики, входящей в состав всех сплавов системы (кроме индивидуальных компонентов). При этом температура сплава будет оставаться постоянной, пока вся имеющаяся в нем эвтектика не расплавится. Дальнейшее нагревание приведет к повышению температуры — начнут плавиться кристаллы чистого компонента, которые находились в исходном сплаве в смеси с эвтектикой. Состав расплава будет обогащаться этим компонентом, и точка, отвечающая расплаву, будет двигаться по соответствующей ветви верхней кривой. Когда плавление закончится, т. е. когда твердая фаза исчезнет, тогда состав расплава станет таким же, каким был состав исходного сплава. Таким образом, если исходить из твердого сплава, то горизонталь, проходящая через точку *E*, показывает температуру начала, а кривые *AE* и *BE* — окончания плавления.

Из сказанного ясно, что области *I* на диаграмме рис. 147 отвечает расплав, областям *II* и *III* соответствует сосуществование расплава с кристаллами избыточного компонента, областям *IV* и *V* отвечает смесь эвтектики с зернами свинца (область *IV*) или сурьмы (область *V*).

Как уже говорилось, по горизонтальной оси диаграмм состояния откладывается состав взятого сплава. Однако для областей, отвечающих равновесию двух фаз, по этой оси можно также устанавливать составы этих фаз. Пусть, например, сплав 5 % Sb и 95 % Pb нагрет до 270 °C. Такому сплаву отвечает точка *a* на диаграмме состояния (рис. 149). Проведем через эту точку горизонталь до пересечения с ближайшими линиями диаграммы. Мы получим точки *b* и *c*. Они показывают, что взятому сплаву при 270 °C отвечает равновесие кристаллов свинца (точка *b*) с расплавом, состав которого определяется абсциссой точки *c* (приблизительно 10 % Sb и 90 % Pb).

Диаграмма состояния для сплавов с неограниченной растворимостью в твердом состоянии. На рис. 150 приведена диаграмма состояния системы Ag—Au, представляющая собой простейший пример диаграмм этого типа. Как и в предыдущих случаях, точки *A* и *B* показывают температуры плавления компонентов. Вид кривых плавления (нижняя кривая) и затвердевания (верхняя кривая) обусловлен в этом случае тем, что кристаллы, выделяющиеся при охлаждении расплава, всегда содержат оба компонента (кроме, конечно, кристаллизации чистых серебра или золота).

Рассмотрим, как происходит кристаллизация расплавов в этом случае. Пусть исходный жидкий сплав соответствует точке *d* на



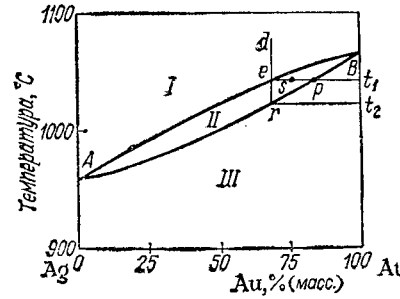


Рис. 149. Часть диаграммы состояния системы Pb — Sb.

Рис. 150. Диаграмма состояния системы Ag — Au.

диаграмме (рис. 150). При охлаждении его до температуры t_1 (точка *e*) начинается кристаллизация. Кристаллы представляют собой твердый раствор, более богатый тугоплавким компонентом — золотом (точка *p*). Поэтому в ходе кристаллизации жидкая фаза обедняется тугоплавким компонентом, и точка диаграммы, отвечающая расплаву, смещается несколько влево. По мере охлаждения эта точка движется вниз, вновь доходит до кривой и процесс кристаллизации продолжается. Таким образом, охлаждение расплава сопровождается выпадением кристаллов твердого раствора, обогащенных тугоплавким компонентом — золотом, и обогащением расплава легкоплавким компонентом — серебром. Соответствующие точки на диаграмме при этом перемещаются: состав жидкой фазы изменяется по верхней линии, а состав твердого раствора — по нижней. При медленном проведении процесса кристаллизация заканчивается по достижении такой температуры t_2, при которой образующиеся кристаллы имеют состав исходного сплава (точка *r*).

Таким образом, области *I* на диаграмме состояния рассматриваемой системы (рис. 150) отвечает расплав, области *II* — сосуществование расплава и кристаллов твердого раствора, области *III* — твердый раствор. При равновесии точки обеих кривых на диаграмме связаны между собой: каждой температуре отвечает расплав определенного состава и кристаллы тоже определенного состава, но другого, чем состав расплава (например, точке *e* отвечает точка *p*).

В ходе процесса кристаллизации температура системы понижается и равновесие между расплавом и кристаллами, образовавшимися ранее, т. е. при более высокой температуре, нарушается. Поэтому кристаллизация сопровождается диффузией, в результате чего при медленном проведении процесса зерна всего сплава получаются однородными и имеют одинаковый состав. При быстром охлаждении процессы диффузии не успевают происходить и сплав получается неоднородным.

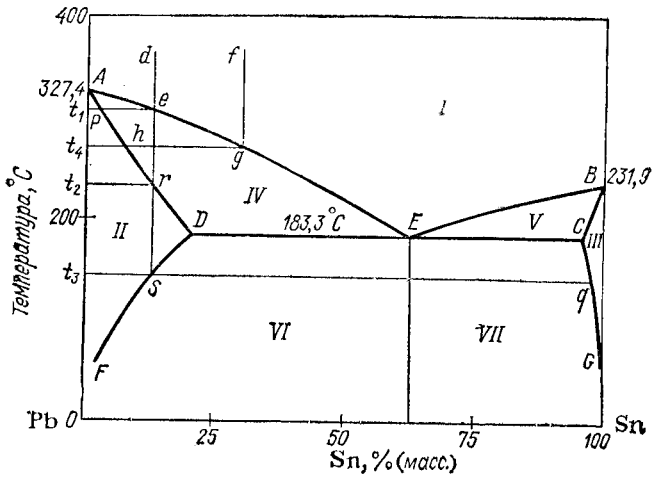


Рис. 151. Диаграмма состояния системы Pb — Sn.

Как и в предыдущем случае, по горизонтальной оси диаграммы можно устанавливать составы равновесных фаз, в данном случае — расплава и находящегося в равновесии с ним твердого раствора. Например, система, которой отвечает точка *s*, состоит из расплава, состав которого отвечает точке *e*, и кристаллов состава, соответствующего точке *p*.

Диаграмма состояния для сплавов с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии. В сплавах этого типа, образуемых компонентами *X* и *Y*, могут существовать жидкая фаза и два твердых раствора: раствор компонента *X* в *Y* и раствор компонента *Y* в *X*. В простейшем случае эти два твердых раствора образуют эвтектику; к такому типу принадлежит система Pb—Sn, диаграмма состояния которой приведена на рис. 151. Отметим прежде всего, что области *I* здесь отвечает расплав, области *II* — твердый раствор олова в свинце, области *III* — твердый раствор свинца в олове.

Для того чтобы понять, существованию каких фаз отвечают другие области на диаграмме и кривые на ней, рассмотрим, как протекает в системе данного типа кристаллизация расплавов.

Сначала будем исходить из жидкого сплава, богатого свинцом (точка *d* на рис. 151). При охлаждении этого расплава до температуры t_1 (точка *e*) начнется выделение кристаллов твердого раствора олова в свинце. Состав этих кристаллов отвечает точке *p*; они богаче свинцом, чем исходный расплав, так что при кристаллизации расплав обедняется свинцом. Как и в предыдущих случаях, точки на диаграмме, отвечающие расплаву и образующимся кристаллам, перемещаются: состав жидкой фазы изменяется по линии *AE*, а состав кристаллов — по линии *AD*. По достижении

температуры t_2 (точка r) образующиеся кристаллы имеют состав исходного сплава. Если процесс проводится достаточно медленно, то при температуре t_2 кристаллизация заканчивается, подобно тому, как это происходит в системах с неограниченной взаимной растворимостью (см. выше).

Кривая ADF показывает растворимость олова в твердом свинце при различных температурах. Видно, что растворимость максимальна при 183,3 °С. Поэтому при охлаждении кристаллов до температуры t_3 (точка s) твердый раствор делается насыщенным. В нем начнет протекать превращение в твердом состоянии: кристаллы твердого раствора на основе свинца, состав которых отвечает точке s, будет превращаться в кристаллы твердого раствора на основе олова, состав которых соответствует точке q. При постоянной температуре кристаллы этих двух твердых растворов будут находиться в равновесии. Однако при дальнейшем охлаждении равновесие нарушится и превращение одних кристаллов в другие будет продолжаться. При этом кристаллы твердого раствора на основе свинца будут обедняться оловом — их состав будет изменяться по кривой DF; одновременно по кривой CG будет изменяться состав кристаллов твердого раствора на основе олова.

Теперь рассмотрим охлаждение жидкого сплава, не столь богатого свинцом (точка f). По охлаждении до температуры t_4 (точка g) из расплава начнут выделяться кристаллы твердого раствора на основе свинца; их состав отвечает точке h. По мере выделения этих кристаллов, расплав обогащается оловом: его состав изменяется по линии AE, а состав выделяющихся кристаллов — по линии AD. Когда точка, отвечающая расплаву, достигает точки E, — из расплава выделяются кристаллы обоих твердых растворов; при этом состав кристаллов твердого раствора на основе свинца отвечает точке D, а состав кристаллов твердого раствора на основе олова — точке C. Ясно, что точка E представляет собой эвтектическую точку, а выделяющаяся смесь кристаллов — эвтектическую смесь.

В области температур ниже 183,3 °С растворимость свинца в олове и олова в свинце с понижением температуры уменьшается. Поэтому при дальнейшем охлаждении сплава образовавшиеся кристаллы изменяют свой состав. Состав кристаллов твердого раствора олова в свинце изменяется по кривой DF, а кристаллов твердого раствора свинца в олове — по кривой CG.

Аналогично протекает кристаллизация расплавов, богатых оловом. В этом случае кристаллизация начинается с выделения кристаллов твердого раствора на основе олова.

На основании сказанного можно заключить, что областям IV и V на диаграмме отвечает сосуществование жидкого расплава и кристаллов твердого раствора на основе свинца (область IV) или на основе олова (область V), а областям VI и VII — смеси кристаллов эвтектики с кристаллами твердого раствора на основе

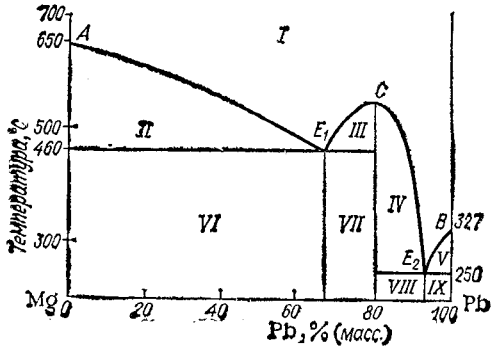


Рис. 152. Диаграмма состояния системы Mg — Pb.

свинца (область *VI*) или твердого раствора на основе олова (область *VII*).

Диаграмма состояния для сплавов, образующих химические соединения. Металлы образуют друг с другом многочисленные соединения, называемые интерметаллическими. Энтальпии образования подобных соединений обычно невелики; лишь в некоторых случаях (например, при взаимодействии алюминия с расплавленной медью) их образование сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Многие металлы образуют по несколько соединений друг с другом, например, AuZn, Au_3Zn_5, $AuZn_3$; Na_4Sn, NaSn, $NaSn_2$.

На рис. 152 приведена диаграмма состояния системы Mg—Pb. Эта система служит простейшим примером систем, в которых образуются химические соединения: свинец образует с магнием только одно соединение Mg_2Pb, а в твердом состоянии эти металлы взаимно нерастворимы.

От рассмотренных ранее диаграмм эта диаграмма отличается наличием максимума на кривой начала кристаллизации. Этот максимум (точка *C*) отвечает температуре плавления соединения Mg_2Pb. Абсцисса точки максимума указывает состав соединения. На диаграмме имеются две эвтектики E_1 и E_2. Эвтектика E_1 представляет собой смесь кристаллов Mg и Mg_2Pb, а эвтектика E_2 — кристаллов Pb и Mg_2Pb.

Таким образом, диаграмма системы с химическим соединением как бы составлена из двух диаграмм первого типа. Если компоненты системы образуют между собой два или более химических соединения, то диаграмма как бы составлена из трех, четырех и более отдельных диаграмм первого типа.

Кристаллизация сплавов в этом и в подобных случаях происходит аналогично кристаллизации сплавов, образующих диаграммы первого типа. Отличие состоит в том, что, кроме выделения кристаллов индивидуальных компонентов, происходит еще образование кристаллов соединения. По линии AE_1 из расплавов при охлаждении выделяется магний, по линии E_2B — свинец и по линии E_1CE_2 — Mg_2Pb. Так, если охлаждать жидкий сплав, содержащий 40 % Pb (60 % Mg), то из него сначала будут выделяться кристаллы магния. Когда температура понизится до 460 °C, вся оставшаяся еще жидкой часть сплава начнет затвердевать при

этой температуре, образуя эвтектическую смесь мельчайших кристалликов магния и химического соединения Mg_2Pb.

При охлаждении жидкого сплава, содержащего 75 % Pb, сначала будут выделяться кристаллы Mg_2Pb. Это будет происходить до тех пор, пока температура не снизится до 460 °С — точки образования эвтектики. Аналогичные процессы с выделением эвтектики E_2 (при 250 °С) будут протекать при содержании в сплаве более 80 % Pb.

Нетрудно понять, что области *I* на рис. 152 отвечает жидкий сплав, областям *II*—*V* — равновесия жидкого сплава и соответствующих кристаллов (в области *II* — кристаллы Mg, в областях *III* и *IV* — кристаллы Mg_2Pb, в области *V* — кристаллы Pb), а областям *VI*—*IX* — твердые сплавы [Mg + эвтектика E_1 (*VI*), Mg_2Pb + эвтектика E_1 (*VII*), Mg_2Pb + эвтектика E_2 (*VIII*), Pb + + эвтектика E_2 (*IX*)].

Мы рассмотрели наиболее простые, но в то же время важнейшие типы диаграмм состояния. Для многих систем диаграммы состояния носят значительно более сложный характер. Так, ряд металлов и сплавов испытывают превращения в твердом состоянии, переходя из одной модификации в другую. На диаграмме состояния появляются при этом кривые, разграничивающие области устойчивости этих модификаций.

Существуют методы построения диаграмм состояния тройных систем — систем, состоящих из трех компонентов.

Для технически важных систем диаграммы состояния изучены и приводятся в специальной литературе. Они имеют широкое применение в различных областях науки и техники, служат научной основой при подборе сплавов, обладающих заданными свойствами, при изыскании методов термической обработки сплавов, при разработке и создании новых сплавов. Примером системы, имеющей очень большое практическое значение, может служить система Fe — C. Диаграмма состояния этой системы рассмотрена в § 238.

Кроме диаграмм состояния, большое значение имеют диаграммы состав — свойство. На этих диаграммах по оси абсцисс откладывают, как и на диаграммах состояния, состав системы, а по оси ординат — величины, характеризующие различные свойства системы, например, плотность, электрическую проводимость, коррозионную стойкость и др.

В верхней части рис. 153 схематически изображены диаграммы состояния четырех основных типов сплавов, а в нижней его части — отвечающие им типичные диаграммы — «состав — свойство». Видно, что при образовании механической смеси (рис. 153, *а*) свойства сплавов изменяются линейно и их значения находятся в интервале между значениями этих свойств для индивидуальных компонентов. При образовании твердых растворов (рис. 153, *б* и *в*) наблюдается нелинейная зависимость. При этом некоторые свойства могут значительно отличаться от свойств металлов, составляющих сплав. Наконец, при образовании химического соединения на диаграммах «состав — свойство» появляется максимум или минимум, отвечающий соединению (рис. 153, *г*).

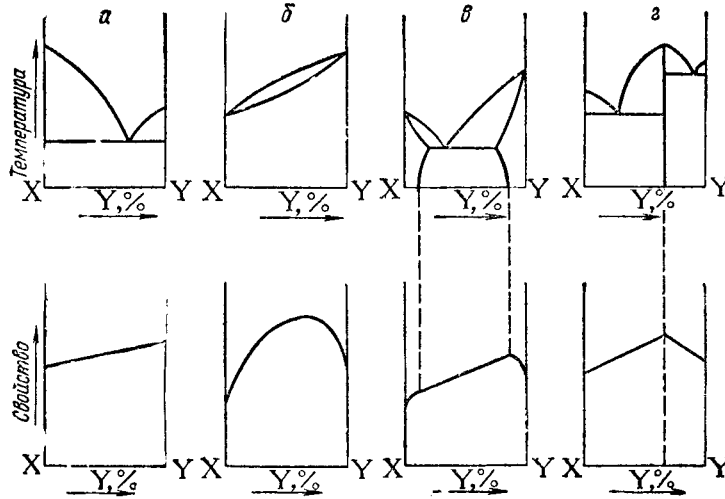


Рис. 153. Типичные диаграммы состояния и вид соответствующих диаграмм «состав — свойство» (схема).

Метод построения диаграмм «состав — свойство» был положен Н. С. Курнаковым * в основу разработанного им метода исследования систем — физико-химического анализа. В настоящее время физико-химический анализ служит одним из основных способов изучения сплавов и вообще систем, состоящих из нескольких компонентов: солей, оксидов и других.

196. Коррозия металлов. Металлические материалы — металлы и сплавы на основе металлов, — приходя в соприкосновение с окружающей их средой (газообразной или жидкой), подвергаются с той или иной скоростью разрушению. Причина этого разрушения лежит в химическом взаимодействии: металлы вступают в окислительно-восстановительные реакции с веществами, находящимися в окружающей среде, и окисляются.

Самопроизвольное разрушение металлических материалов, происходящее под химическим воздействием окружающей среды, называется коррозией (от латинского «corrodere» — разъедать).

Общая масса металлических материалов, используемых в виде различных изделий в мировом хозяйстве, очень велика. Поэтому, несмотря на то, что обычно скорость коррозии мала, ежегодно из-за коррозии безвозвратно теряются огромные количества металла. По ориентировочным подсчетам мировая потеря металла от коррозии выражается величиной 20 миллионов тонн в год. Но еще

* Николай Семенович Курнаков (1860—1941) — русский ученый, академик, лауреат Государственной премии, автор работ по теории растворов и сплавов, химии комплексных соединений, основоположник физико-химического анализа. Н. С. Курнаков уделял много внимания изучению природных соляных растворов; его работы в этой области способствовали эффективному использованию отечественных соляных ресурсов и привели к открытию месторождений калийных солей вблизи Соликамска.

больший вред связан не с потерей металла, а с порчей изделий, вызываемой коррозией. Затраты на ремонт или на замену деталей судов, автомобилей, аппаратуры химических производств, приборов во много раз превышают стоимость металла, из которого они изготовлены. Наконец, существенными бывают косвенные потери, вызванные коррозией. К ним можно отнести, например, утечку нефти или газа из подвергшихся коррозии трубопроводов, порчу продуктов питания, потерю здоровья, а иногда и жизни людей в тех случаях, когда это вызвано коррозией. Таким образом, борьба с коррозией представляет собой важную народнохозяйственную проблему. Поэтому на защиту от коррозии тратятся большие средства.

К важнейшим случаям коррозии относятся коррозия в газах (газовая коррозия) и коррозия в растворах электролитов (электрохимическая коррозия). Коррозия в газах происходит при повышенных температурах, когда конденсация влаги на поверхности металла невозможна. Газовой коррозии подвергаются арматура печей, детали двигателей внутреннего сгорания, лопатки газовых турбин и т. п. Газовую коррозию претерпевает также металл, подвергаемый термической обработке. В результате газовой коррозии на поверхности металла образуются соответствующие соединения: оксиды, сульфиды и др.

Для изготовления аппаратуры, подвергающейся действию коррозионноактивных газов, применяют жаростойкие сплавы. Для придания жаростойкости стали и чугуну в их состав вводят хром, кремний, алюминий; применяются также сплавы на основе никеля или кобальта. Защита от газовой коррозии осуществляется, кроме того, насыщением в горячем состоянии поверхности изделия некоторыми металлами, обладающими защитным действием. К таким металлам принадлежат алюминий и хром. Защитное действие этих металлов обусловлено образованием на их поверхности весьма тонкой, но прочной оксидной пленки, препятствующей взаимодействию металла с окружающей средой. В случае алюминия этот метод носит название алитирования, в случае хрома — термохромирования.

К электрохимической коррозии относятся все случаи коррозии в водных растворах. Электрохимической коррозии подвергаются, например, подводные части судов, паровые котлы, проложенные в земле трубопроводы. Коррозия металла, находящегося во влажной атмосфере, также представляет собой электрохимическую коррозию. В результате электрохимической коррозии окисление металла может приводить как к образованию нерастворимых продуктов (например, ржавчины), так и к переходу металла в раствор в виде ионов.

В воде обычно содержится растворенный кислород, способный к восстановлению:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

Кроме того, в воде присутствуют ионы водорода, также способные к восстановлению:

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

Растворенный кислород и ионы водорода — важнейшие окислители, вызывающие электрохимическую коррозию металлов.

Рассмотрим, какие металлы могут быть окислены растворенным в воде кислородом, и какие — ионами водорода. Потенциал, отвечающий электродному процессу

$$O_2 + 2H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

равен (см. табл. 18 на стр. 277):

$$\varphi = 1{,}229 - 0{,}059pH$$

В нейтральных средах (pH = 7) он будет иметь значение:

$$\varphi = 1{,}229 - 0{,}059 \cdot 7 \approx 0{,}8 \text{ В}$$

Следовательно, растворенный в воде или в нейтральном водном растворе кислород может окислить те металлы, потенциал которых меньше, чем 0,8 В; они расположены в ряду напряжений от его начала до серебра.

Потенциал, отвечающий электродному процессу

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

в нейтральной среде, равен приблизительно —0,41 В (см. стр. 282). Следовательно, ионы водорода, находящиеся в воде и в нейтральных водных средах, могут окислить только те металлы, потенциал которых меньше, чем —0,41 В, — это металлы от начала ряда напряжений до кадмия. При этом кадмий и металлы, близкие к нему в ряду напряжений, имеют на своей поверхности защитную оксидную пленку, препятствующую взаимодействию этих металлов с водой. Поэтому число металлов, которые могут быть окислены ионами водорода в нейтральных средах, еще меньше.

Таким образом, вода, содержащая растворенный кислород, значительно опаснее в коррозионном отношении, чем вода, не содержащая его и способная окислять металлы только ионами водорода.

При использовании металлических материалов очень важным является вопрос о скорости их коррозии. Кроме природы металла и окислителя и содержания последнего, на скорость коррозии могут влиять различные примеси, содержащиеся как в самом металле, так и в коррозионной среде — в атмосфере или в растворе.

При коррозии металла, содержащего включения другого металла, могут наблюдаться, в зависимости от размеров включений, два различных случая.

Включения инородного металла очень малы. Такие включения практически не изменяют величину потенциала

основного металла в данном растворе. В этом случае ускорение коррозии может наблюдаться, если перенапряжение окислительной полуреакции на металле включения меньше, чем на основном металле.

В качестве примера можно указать на коррозию цинка, содержащего небольшие примеси железа или меди, в соляной или в разбавленной серной кислотах. При содержании в цинке сотых долей процента какого-либо из этих металлов скорость взаимодействия его с указанными кислотами в сотни раз выше, чем в случае цинка, подвергшегося специальной очистке. Это объясняется тем, что перенапряжение выделения водорода на меди и на железе ниже, чем на цинке, а лимитирующей стадией (см. § 61) реакции

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$$

является именно процесс восстановления ионов водорода.

Включения инородного металла не столь малы. Потенциал таких включений отличен от потенциала основного металла. В этом случае, помимо величины перенапряжения окислительной полуреакции на металле включения, на скорость коррозии может повлиять поляризующее действие (см. § 104) металла включения на основной металл. Если металл включения имеет больший потенциал, чем основной металл, то последний поляризуется анодно и скорость его коррозии возрастает. Например, алюминий, содержащий включения железа или меди, корродирует значительно быстрее, чем алюминий высокой чистоты.

Скорость коррозии металла повышается также при включении в него неметаллических примесей, потенциал которых выше потенциала основного металла. Так, включения оксидов или шлаков в стали сильно снижают ее коррозионную стойкость.

Примеси, находящиеся в окружающей среде, могут адсорбироваться на поверхности металла и также каталитически влиять на коррозию, ускоряя или замедляя ее. Например, большинство сплавов железа корродирует в морской воде гораздо быстрее, чем в воде с такой же концентрацией кислорода, не содержащей хлоридов. Это обусловлено тем, что хлорид-ионы, адсорбируясь на поверхности железа, препятствуют образованию на ней защитных слоев.

Как уже говорилось (см. § 100), некоторые металлы в определенных условиях переходят в пассивное состояние — на их поверхности образуются слои или пленки, состоящие из адсорбированного кислорода, из оксида данного металла, или из его соли. Присутствие таких слоев и их структура сильно влияют на скорость коррозии металла; в ряде случаев эти слои обладают защитным действием, вследствие чего металл корродирует лишь ничтожно медленно. В условиях атмосферного воздуха пассивирующие пленки образуются на хроме, никеле, алюминии, цинке,

К важным случаям электрохимической коррозии относятся коррозия в природных водах, в растворах, атмосферная коррозия, коррозия в грунте, коррозия при неравномерной аэрации, контактная коррозия.

Атмосферная коррозия — коррозия во влажном воздухе при обычных температурах. Поверхность металла, находящегося во влажном воздухе, бывает покрыта пленкой воды, содержащей различные газы, и в первую очередь — кислород. Скорость атмосферной коррозии зависит от условий. В частности, на нее влияет влажность воздуха и содержание в нем газов, образующих с водою кислоты (CO_2, SO_2). Большое значение имеет также состояние поверхности металла: скорость атмосферной коррозии резко возрастает при наличии на поверхности шероховатостей, микрощелей, пор, зазоров и других мест, облегчающих конденсацию влаги.

Коррозия в грунте* приводит к разрушению проложенных под землей трубопроводов, оболочек кабелей, деталей строительных сооружений. Металл в этих условиях соприкасается с влагой грунта, содержащей растворенный воздух. В зависимости от состава грунтовых вод, а также от структуры и минералогического состава грунта, скорость этого вида коррозии может быть весьма различной.

Коррозия при неравномерной аэрации** — наблюдается в тех случаях, когда деталь или конструкция находится в растворе, но доступ растворенного кислорода к различным ее частям неодинаков. При этом те части металла, доступ кислорода к которым минимален, корродируют значительно сильнее тех частей, доступ кислорода к которым больше. Такое неравномерное распределение коррозии объясняется следующим образом. При восстановлении кислорода

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

расходуются ионы водорода и раствор, следовательно, несколько подщелачивается. Металлы, и в частности железо, при подщелачивании раствора легче переходят в пассивное состояние. Поэтому аэрируемые участки металла переходят в пассивное состояние и скорость коррозии на них снижается. На неаэрируемых участках не происходит пассивирования — здесь протекает процесс окисления металла, приводящий к переходу его ионов в раствор:

$$M = M^{z+} + ze^-$$

Таким образом, при неравномерной аэрации металла осуществляется пространственное разделение окислительно-восстановительной реакции: восстановление кислорода протекает на более

* Этот вид коррозии часто неточно называют почвенной коррозией.
** Аэрация — омывание воздухом, кислородом.

аэрируемых участках, а окисление металла — на менее аэрируемых участках поверхности. Локализация процесса окисления приводит к местной коррозии — интенсивному разрушению металла на отдельных участках. Местная коррозия приводит к появлению на поверхности металла углублений («язв»), которые со временем могут превращаться в сквозные отверстия. Иногда развитие язв трудно обнаружить, например, из-за остатков окалины на поверхности металла. Этот вид коррозии особенно опасен для обшивки судов, для промышленной химической аппаратуры и в ряде других случаев.

Контактная коррозия может протекать, когда два металла с различными потенциалами соприкасаются друг с другом либо в водной среде, либо при наличии влаги, конденсирующейся из воздуха. Так же, как и в рассмотренном выше случае значительных включений, металлы оказывают друг на друга поляризующее действие; металл с меньшим потенциалом поляризуется анодно, и скорость его коррозии вблизи места контакта резко возрастает.

Контактная коррозия наблюдается, например, в теплофикационных установках, когда медные нагревательные змеевики соединены с железными кипятильниками или трубами. Интенсивная коррозия железа протекает около мест соединения. Однако соотношение между потенциалами контактирующих металлов зависит не только от природы металлов, но также от природы растворенных в воде веществ, от температуры и от других условий и не всегда соответствует взаимному положению металлов в ряду напряжений. Так, в случае контакта железо — цинк последний интенсивно корродирует при комнатной температуре, но в горячей воде полярность металлов изменяется и растворяться начинает железо.

Для предупреждения коррозии и защиты от нее применяются разнообразные методы. К важнейшим из них относятся следующие:

1) применение химически стойких сплавов;
2) защита поверхности металла покрытиями;
3) обработка коррозионной среды;
4) электрохимические методы.

Из химически стойких сплавов наиболее широкое применение имеют нержавеющие стали, в состав которых входит до 18 % хрома и до 10 % никеля.

Покрытия, применяемые для защиты металлов, подразделяются на металлические, неметаллические и образованные в результате химической или электрохимической обработки поверхности металла.

В качестве металлов для покрытия обычно применяют металлы, образующие на своей поверхности защитные пленки. Как уже говорилось, к таким металлам относятся хром, никель, цинк, кадмий, алюминий, олово и некоторые другие. Значительно реже

применяются металлы, имеющие высокий электродный потенциал — серебро, золото. Существуют различные способы нанесения металлических покрытий; наибольшие преимущества имеют методы гальванотехники (см. § 103).

К неметаллическим относятся покрытия лаками, красками, эмалями, фенолоформальдегидными и другими смолами. Для длительной защиты от атмосферной коррозии металлических сооружений, деталей, машин, приборов чаще всего применяются лакокрасочные покрытия.

Покрытия, создаваемые химической или электрохимической обработкой металла, представляют собой в основном защитные оксидные или солевые пленки. Примерами могут служить оксидирование алюминия (создание на его поверхности стойких оксидных пленок), фосфатирование стальных изделий (создание защитных пленок, состоящих из фосфатов).

Метод обработки внешней среды пригоден для случаев, когда защищаемое изделие эксплуатируется в ограниченном объеме жидкости. Метод состоит в удалении из раствора, в котором эксплуатируется защищаемая деталь, растворенного кислорода (деаэрация) или в добавлении к этому раствору веществ, замедляющих коррозию, — ингибиторов. В зависимости от природы металла и раствора применяются различные ингибиторы: нитрит натрия, хромат и дихромат калия, фосфаты натрия, некоторые высокомолекулярные органические соединения и другие. Защитное действие этих веществ обусловлено тем, что их молекулы или ионы адсорбируются на поверхности металла и каталитически снижают скорость коррозии, а некоторые из них (например, хроматы и дихроматы) переводят металл в пассивное состояние.

К электрохимическим методам защиты металлов относятся катодная защита и метод протекторов. При катодной защите защищаемая конструкция или деталь присоединяется к отрицательному полюсу источника электрической энергии и становится катодом. В качестве анодов используются куски железа. При надлежащей силе тока в цепи на защищаемом изделии происходит восстановление окислителя, процесс же окисления претерпевает вещество анода.

Метод протекторов осуществляется присоединением к защищаемому металлу большого листа, изготовленного из другого, более активного металла — протектора. В качестве протектора при защите стальных изделий обычно применяют цинк или сплавы на основе магния. При хорошем контакте между металлами защищаемый металл (железо) и металл протектора (например, цинк) оказывают друг на друга поляризующее действие. Согласно взаимному положению этих металлов в ряду напряжений, железо поляризуется катодно, а цинк — анодно. В результате этого на железе идет процесс восстановления того окислителя, который присут-

ствует в воде (обычно растворенный кислород), а цинк окисляется.

И протекторы, и катодная защита применимы в средах, хорошо проводящих электрический ток, например в морской воде. В частности, протекторы широко применяются для защиты подводных частей морских судов. Ясно, что убытки, вызванные коррозией корпуса морского судна и связанные с его простоем и ремонтом, очень велики и во много раз превышают стоимость протекторов.

Глава XVII ПЕРВАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Металлы главной подгруппы первой группы — *литий*, *натрий*, *калий*, *рубидий*, *цезий* и *франций* — называются щелочными металлами. Это название связано с тем, что гидроксиды двух главных представителей этой группы — натрия и калия — издавна были известны под названием щелочей. Из этих щелочей, подвергая их в расплавленном состоянии электролизу, Г. Дэви в 1807 г. впервые получил свободные калий и натрий.

Во внешнем электрнном слое атомы щелочных металлов имеют по одному электрону. Во втором снаружи электронном слое

Таблица 30. **Некоторые свойства щелочных металлов**

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Строение внешнего электронного слоя атома	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Радиус атома, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280
Энергия ионизации $Э \rightarrow Э^+$, эВ	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	...
Радиус иона $Э^+$, нм	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165	0,178
Стандратная энтальпия атомизации металла при 25 °С, кДж на 1 моль атомов	150,8	91,7	90,3	82,0	78,1	...
Плотность, г/см³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90	2,1—2,4
Температура плавления, °С	180,5	97,9	63,5	39,3	28,5	Около 20
Температура кипения, °С	1340	886	771	690	672	650
Стандартный электродный потенциал процесса $Э^+ + e^- = Э$, В	—3,045	—2,714	—2,925	—2,925	—2,923	...

у атома лития содержатся два электрона, а у атомов остальных щелочных металлов — по восемь электронов. Имея во внешнем электронном слое только по одному электрону, находящемуся на сравнительно большом удалении от ядра, атомы этих элементов довольно легко отдают этот электрон, т. е. характеризуются низкой энергией ионизации (табл. 30). Образующиеся при этом однозарядные положительные ионы имеют устойчивую электронную структуру соответствующего благородного газа (ион лития — структуру атома гелия, ион натрия — атома неона и т. д.). Легкость отдачи внешних электронов характеризует рассматриваемые элементы как наиболее типичные представители металлов: металлические свойства выражены у щелочных металлов особенно резко.

Одинаковое строение не только наружного, но и предпоследнего электронного слоя атомов всех щелочных металлов, кроме лития, обусловливает большое сходство свойств этих элементов. В то же время увеличение заряда ядра и общего числа электронов в атоме при переходе сверху вниз по подгруппе создает некоторые различия в их свойствах. Как и в других группах, эти различия проявляются главным образом в увеличении легкости отдачи валентных электронов и усилении металлических свойств с возрастанием порядкового номера.

197. Щелочные металлы в природе. Получение и свойства щелочных металлов. Вследствие очень легкой окисляемости щелочные металлы встречаются в природе исключительно в виде соединений. Натрий и калий принадлежат к распространенным элементам: содержание каждого из них в земной коре равно приблизительно 2 % (масс.). Оба металла входят в состав различных минералов и горных пород силикатного типа. Хлорид натрия содержится в морской воде, а также образует мощные отложения каменной соли во многих местах земного шара. В верхних слоях этих отложений иногда содержатся довольно значительные количества калия, преимущественно в виде хлорида или двойных солей с натрием и магнием. Однако большие скопления солей калия, имеющие промышленное значение, встречаются редко. Наиболее важными из них являются соликамские месторождения в СССР, страссфуртские в ГДР и эльзасские — во Франции. Залежи натриевой селитры находятся в Чили. В воде многих озер содержится сода. Наконец, огромные количества сульфата натрия находятся в заливе Кара-Богас-Гол Каспийского моря, где эта соль в зимние месяцы толстым слоем осаждается на дне.

Значительно меньше, чем натрий и калий, распространены литий, рубидий и цезий. Чаще других встречается литий, но содержащие его минералы редко образуют большие скопления. Рубидий и цезий содержатся в небольших количествах в некоторых литиевых минералах.

Все известные изотопы франция радиоактивны и быстро распадаются. Первым был открыт изотоп ^{223}Fr; его существование

было установлено французской исследовательницей М. Перо в 1939 г. Он образуется при распаде актиния и в ничтожном количестве встречается в природе. В настоящее время небольшие количества франция получают искусственно.

Натрий и литий получают электролизом расплавов их соединений, калий — восстановлением из расплавов KOH или KCl натрием, рубидий и цезий — восстановлением из их хлоридов кальцием.

Все щелочные металлы кристаллизуются в кубической объемноцентрированной решетке. Они обладают металлическим блеском, который можно наблюдать на свежем разрезе металла. На воздухе блестящая поверхность металла сейчас же тускнеет вследствие окисления.

Щелочные металлы характеризуются незначительной твердостью, малой плотностью и низкими температурами плавления и кипения. Наименьшую плотность имеет литий, самую низкую температуру плавления — франций (см. табл. 30).

Приведенные в табл. 30 данные показывают, что в большинстве случаев свойства щелочных металлов закономерно изменяются при переходе от лития к цезию. В основе наблюдающихся закономерностей лежит возрастание массы и радиуса атома в подгруппе сверху вниз. Рост массы приводит к возрастанию плотности. Увеличение радиуса обусловливает ослабление сил притяжения между атомами, что объясняет снижение температур плавления и кипения и уменьшение энергии атомизации металлов, а также уменьшение энергии ионизации атомов при переходе от лития к цезию. Однако стандартные электродные потенциалы щелочных металлов изменяются в ряду Li — Cs не так правильно. Причина этого, подробно рассмотренная в § 100, заключается в том, что величины электродных потенциалов связаны с несколькими факторами, различно изменяющимися при переходе от одного элемента подгруппы к другому.

Щелочные металлы принадлежат к числу наиболее активных в химическом отношении элементов. Их высокая химическая активность обусловлена в первую очередь низкими значениями энергии ионизации их атомов — легкостью отдачи ими валентных электронов. При этом энергия ионизации уменьшается при переходе от лития к цезию (табл. 30). Ясно, что химическая активность при этом возрастает.

Все щелочные металлы энергично соединяются с кислородом. Рубидий и цезий самовоспламеняются на воздухе; литий, натрий и калий загораются при небольшом нагревании. Характерно, что только литий, сгорая, образует нормальный оксид Li_2O, остальные же щелочные металлы превращаются в пероксидные соединения: Na_2O_2, KO_2, RbO_2, CsO_2.

Не менее энергично, чем с кислородом, взаимодействуют щелочные металлы с галогенами, особенно с хлором и фтором.

В ряду напряжений щелочные металлы стоят далеко впереди водорода и вытесняют водород из воды; при этом образуются сильные основания, например:

$$2K + 2HOH = 2KOH + H_2\uparrow$$

Легко отдавая при химических реакциях свои валентные электроны, щелочные металлы являются самыми энергичными восстановителями. Их восстановительная способность настолько велика, что они могут восстанавливать даже атомы водорода, превращая их в отрицательно заряженные ионы H^-. Так, при нагревании щелочных металлов в струе водорода получаются их гидриды, например:

$$2Na + H_2 = 2NaH$$

Гидриды щелочных металлов имеют ионное строение. Металл входит в их состав в виде катиона, а водород — в виде аниона.

Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Мало растворимы LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4, $Na[Sb(OH)_6]$, $KClO_4$, $K_2[PtCl_6]$, $Rb[PtCl_6]$, $RbClO_4$ и $CsClO_4$.

Если внести в пламя газовой горелки соль щелочного металла, то она разлагается, и пары освободившегося металла окрашивают пламя в характерный для данного металла цвет. Литий окрашивает пламя в карминово-красный цвет, натрий — в желтый, калий — в фиолетовый. Таким путем можно обнаружить эти элементы в соответствующей пробе.

Щелочные металлы и их соединения широко используются в технике. Литий применяется в ядерной энергетике. В частности, изотоп ^6Li служит промышленным источником для производства трития, а изотоп ^7Li используется как теплоноситель в урановых реакторах. Благодаря способности лития легко соединяться с водородом, азотом, кислородом, серой, он применяется в металлургии для удаления следов этих элементов из металлов и сплавов. LiF и LiCl входят в состав флюсов, используемых при плавке металлов и сварке магния и алюминия. Используется литий и его соединения и в качестве топлива для ракет. Смазки, содержащие соединения лития, сохраняют свои свойства при температурах от —60 до +150 °С. Гидроксид лития входит в состав электролита щелочных аккумуляторов (см. § 244), благодаря чему в 2—3 раза возрастает срок их службы. Применяется литий также в керамической, стекольной и других отраслях химической промышленности. Вообще, по значимости в современной технике этот металл является одним из важнейших редких элементов.

Цезий и рубидий применяются для изготовления фотоэлементов. В этих приборах, преобразующих лучистую энергию в энергию электрического тока и основанных на явлении фотоэлектрического эффекта (см. § 23), используется способность атомов цезия

и рубидия отщеплять валентные электроды при действии на металл лучистой энергии.

Однако наибольшее практическое значение имеют натрий, калий и их соединения.

198. Натрий (Natrium). Металлический натрий получают электролизом расплава хлорида натрия, к которому для снижения температуры плавления добавляют хлорид кальция.

В расплавленном состоянии хлориды натрия и кальция смешиваются неограниченно, а в твердом — нерастворимы друг в друге. В соответствии с этим системе $NaCl — CaCl_2$ отвечает простая диаграмма состояния с эвтектикой, подобная изображенной на рис. 147 (стр. 528). Эвтектическая смесь хлоридов натрия и кальция плавится при 505 °С, что почти на 300 °С ниже, чем температура плавления NaCl.

Натрий представляет собой серебристо-белый металл. Он настолько мягок, что легко режется ножом. Вследствие легкой окисляемости на воздухе натрий хранят под слоем керосина.

Важнейшие области применения натрия — это атомная энергетика, металлургия, промышленность органического синтеза. В атомной энергетике натрий и его сплав с калием применяются в качестве жидкометаллических теплоносителей. Сплав натрия с калием, содержащий 77,2 % (масс.) калия, находится в жидком состоянии в широком интервале температур (темп. плавл. —12,8 °С), имеет высокий коэффициент теплопередачи и не взаимодействует с большинством конструкционных материалов ни при обычных, ни при повышенных температурах. В металлургии натрийтермическим методом получают ряд тугоплавких металлов, а восстанавливая натрием KOH выделяют калий. Кроме того, натрий используется как добавка, упрочняющая свинцовые сплавы. В промышленности органического синтеза натрий используется при получении многих веществ. Он служит также катализатором при получении некоторых органических полимеров.

Со ртутью натрий образует твердый сплав — *амальгаму натрия*, которая иногда используется как более мягкий восстановитель вместо чистого металла.

Важнейшие соединения натрия с кислородом — это оксид натрия Na_2O и пероксид натрия Na_2O_2.

Оксид натрия Na_2O может быть получен путем пропускания над натрием, нагретым не выше 180 °С, умеренного количества кислорода или нагреванием пероксида натрия с металлическим натрием:

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$$

Оксид натрия бурно реагирует с водой с образованием гидроксида натрия и выделением большого количества теплоты:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

Пероксид натрия Na_2O_2 образуется при сжигании натрия на воздухе или в кислороде. В заводских условиях пероксид натрия готовят нагреванием расплавленного натрия в токе воздуха, освобожденного от CO_2. Получающийся продукт имеет слабо-желтоватую окраску, обусловленную примесью соединения NaO_2, называемого *надперекисью*, или *супероксидом*, натрия.

Пероксид натрия — очень сильный окислитель. Многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются.

При осторожном растворении пероксида натрия в холодной воде получается раствор, содержащий гидроксид натрия и пероксид водорода. Взаимодействие пероксида натрия с водой представляет собой гидролиз соли, образованной слабой кислотой — пероксидом водорода — и сильным основанием — NaOH:

$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + 2NaOH$$

или

$$O_2^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + 2OH^-$$

Если нагревать полученный раствор, то вследствие разложения пероксида водорода из него выделяется кислород.

При действии на пероксид натрия разбавленных кислот также получается пероксид водорода, например:

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + Na_2SO_4$$

или

$$O_2^{2-} + 2H^+ = H_2O_2$$

Пероксид натрия применяется для отбелки тканей, шерсти, шелка и т. п. Важное значение имеет реакция взаимодействия пероксида натрия с диоксидом углерода:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$$

На этой реакции основано применение пероксида натрия для регенерации воздуха в изолированных помещениях.

Гидроксид натрия NaOH образует твердые белые, очень гигроскопичные кристаллы, плавящиеся при 322 °С. Ввиду сильного разъедающего действия на ткани, кожу, бумагу и другие органические вещества он называется также *едким натром* («натр» — старое название оксида натрия). В технике гидроксид натрия часто называют каустической содой.

В воде гидроксид натрия растворяется с выделением большого количества теплоты вследствие образования различных гидратов.

Гидроксид натрия следует хранить в хорошо закупоренных сосудах, так как он легко поглощает из воздуха диоксид углерода, постепенно превращаясь в карбонат натрия.

Основным способом получения гидроксида натрия является электролиз водного раствора хлорида натрия. В ходе электролиза на катоде разряжаются ионы водорода и одновременно вблизи

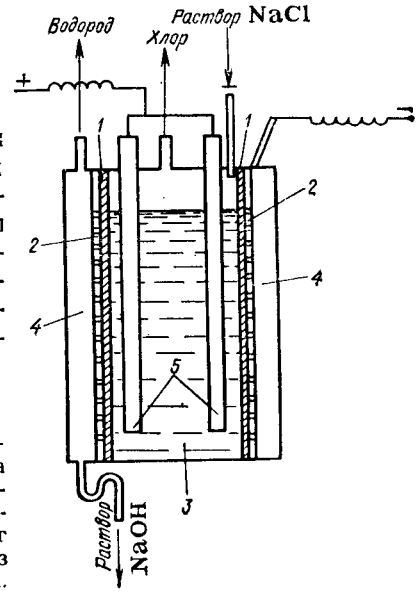


Рис. 154. Схема электролизера с вертикальной диафрагмой:
1 — диафрагма; *2* — катод; *3* — анодное пространство; *4* — катодное пространство; *5* — аноды.

катода накапливаются ионы натрия и гидроксид-ионы, т. е. получается гидроксид натрия; на аноде выделяется хлор. Очень важно, чтобы продукты электролиза не смешивались, так как гидроксид натрия легко взаимодействует с хлором; в результате образуются хлорид и гипохлорит натрия:

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl + H_2O$$

Для того чтобы воспрепятствовать проникновению хлора в раствор гидроксида натрия, чаще всего применяют диафрагменный способ, при котором анодное и катодное пространства отделены друг от друга перегородкой (диафрагмой) из асбеста или другого пористого материала. В электролизерах, служащих для получения гидроксида натрия по этому способу (рис. 154), вертикально установленная диафрагма *1*, плотно прилегающая к стальному дырчатому катоду *2*, отделяет анодное пространство *3* от катодного *4* и препятствует смешиванию продуктов электролиза. Анодами служат графитовые стержни *5*. В процессе электролиза в анодное пространство непрерывно поступает раствор хлорида натрия, а из катодного вытекает раствор, содержащий смесь хлорида и гидоксида натрия. При его выпаривании выкристаллизовывается хлорид натрия и остается почти чистый раствор щелочи. Последний отделяют от хлорида натрия и выпаривают до полного удаления воды. Полученный NaOH сплавляют и отливают в формы. Побочными продуктами при получении гидроксида натрия являются хлор и водород.

Несколько иначе протекает электролиз раствора хлорида натрия, если катодом служит металлическая ртуть. Перенапряжение выделения водорода на ртути очень велико. Поэтому здесь у катода разряжаются не ионы водорода, а ионы натрия. Выделяющийся натрий растворяется в ртути, образуя амальгаму натрия. Амальгаму разлагают горячей водой, причем получается гидроксид натрия, выделяется водород и освобождается ртуть. Таким образом, пользуясь в качестве катода ртутью, можно получать чистый гидроксид натрия, не содержащий в виде примеси хлорид натрия.

Кроме электролитического способа получения гидроксида натрия, иногда еще применяют более старый способ — кипячение раствора соды с гашеной известью:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

По окончании реакции раствор сливают с осадка карбоната кальция и, выпарив воду, сплавляют полученный гидроксид натрия.

Гидроксид натрия — один из важнейших продуктов основной химической промышленности. В больших количествах он

потребляется для очистки продуктов переработки нефти; гидроксид натрия широко применяется в мыловаренной, бумажной, текстильной и других отраслях промышленности, а также при производстве искусственного волокна.

Только в СССР в 1985 г. было произведено 3,1 млн. т NaOH

Натрий образует соли со всеми известными кислотами. Важнейшие из них были описаны при рассмотрении свойств соответствующих кислот. Многие соли натрия образуют кристаллогидраты с довольно большим содержанием кристаллизационной воды (например, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$).

В организме человека натрий в виде его растворимых солей, главным образом хлорида, фосфата и бикарбоната, содержится в основном во внеклеточных жидкостях — плазме крови, лимфе, пищеварительных соках. Осмотическое давление плазмы крови поддерживается на необходимом уровне прежде всего за счет хлорида натрия.

199. Калий (Kalium). По внешнему виду, а также по физическим и химическим свойствам калий очень похож на натрий, но обладает еще большей активностью. Подобно натрию он имеет серебристо-белый цвет, быстро окисляется на воздухе и бурно реагирует с водой с выделением водорода.

Гидроксид калия, или *едкое кали*, KOH получается аналогично гидроксиду натрия — электролизом раствора хлорида калия. Хотя действие его такое же, как и гидроксида натрия, но применяется он гораздо реже, ввиду его более высокой стоимости.

Соли калия очень сходны с солями натрия, но обычно выделяются из растворов без кристаллизационной воды.

Калий принадлежит к числу элементов, необходимых в значительном количестве для питания растений. Хотя в почве находится довольно много солей калия, но и уносится его с некоторыми культурными растениями также очень много. Особенно много калия уносят лен, конопля и табак.

Калий отлагается в растениях главным образом в стеблях, поэтому удобрение земли навозом, содержащим солому, отчасти пополняет убыль калия. Но так как стебли перечисленных выше растений используются для промышленных целей, то в конце концов бóльшая часть калия уходит из почвы, и для пополнения его убыли необходимо вносить в почву калийные удобрения.

Источником получения калийных удобрений служат естественные отложения калийных солей. В СССР такие отложения находятся в районе Соликамска. Пласты соли, состоящие главным образом из минералов *карналлита* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и *сильвинита* $KCl \cdot NaCl$, залегают на большой площади между верховьями Камы и предгорьями Урала. В пределах СССР калийные месторождения имеются также в Саратовской области и в Западной Украине. По запасам калийных солей наша страна занимает первое место в мире.

В качестве калийных удобрений применяют как природные вещества, так и продукты их переработки. Из природных веществ используется главным образом сильвинит. Продуктами переработки, находящими наибольшее применение, являются хлорид и сульфат калия. Иногда применяется также растительная зола, содержащая калий главным образом в виде карбоната.

Подобно натрию, калий образует соли со всеми кислотами. Важнейшие из них были рассмотрены при описании свойств соответствующих кислот.

Как и натрий, калий содержится во всех тканях организма человека. Но, в отличие от натрия, калий в преобладающем количестве находится внутри клеток. Ион калия играет важную роль в некоторых физиологических и биохимических процессах, например, он участвует в проведении нервных импульсов. Определенная концентрация калия в крови необходима для нормальной работы сердца. В организм калий поступает главным образом с растительной пищей; суточная потребность взрослого человека в нем составляет 2—3 г.

ПОДГРУППА МЕДИ

К подгруппе меди относятся три элемента — *медь*, *серебро* и *золото*. Подобно атомам щелочных металлов, атомы всех этих элементов имеют в наружном слое по одному электрону; но предпоследний их электронный слой содержит, в отличие от атомов щелочных металлов, восемнадцать электронов. Структуру двух внешних электронных оболочек атомов этих элементов можно изобразить формулой $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^1$ (где n — номер периода, в котором находится данный элемент). Все элементы подгруппы меди — предпоследние члены декад *d-элементов*. Однако, как видно из приведенной формулы, их атомы содержат на $(n-1)d$-подуровне не 9, а 10 электронов. Это объясняется тем, что структура $(n-1)d^{10}s^1$ более устойчива, чем структура $(n-1)d^9s^2$ (см. стр. 93).

В табл. 31 приведены некоторые физические константы, характеризующие элементы подгруппы меди.

Сравнивая данные табл. 31 с соответствующими величинами для щелочных металлов (табл. 30), можно видеть, что радиусы атомов меди, серебра и золота меньше радиусов атомов металлов главной подгруппы. Это обусловливает значительно бóльшую плотность, высокие температуры плавления и бóльшие величины энтальпии атомизации рассматриваемых металлов; меньшие по размеру атомы располагаются в решетке более плотно, вследствие чего силы притяжения между ними велики.

Малый радиус атомов объясняет также более высокие значения энергии ионизации металлов этой подгруппы, чем щелочных металлов. Это приводит к большим различиям в химических

Таблица 31. Некоторые свойства меди и ее аналогов

	Cu	Ag	Au
Строение внешнего и предвнешнего электронных слоев атома	$3s^23p^63d^{10}4s^1$	$4s^24p^64d^{10}5s^1$	$5s^25p^65d^{10}6s^1$
Радиус атома, нм	0,128	0,144	0,144
Энергия ионизации $Э \rightarrow Э^+$, эВ	7,73	7,57	9,23
Радиус иона $Э^+$, нм	0,098	0,113	0,137
Стандартная энтальпия атомизации металла при 25 °С, кДж на 1 моль атомов	339	286	354
Плотность, г/см³	8,96	10,5	19,3
Температура плавления, °С	1083	960,5	1063
Температура кипения, °С	2543	2167	2880
Стандартный электродный потенциал процесса $Э^+ + e^- = Э$, В	0,521	0,799	1,691

свойствах металлов обеих подгрупп. Элементы подгруппы меди — малоактивные металлы. Они с трудом окисляются, и, наоборот, их ионы легко восстанавливаются; они не разлагают воду, гидроксиды их являются сравнительно слабыми основаниями. В ряду напряжений они стоят после водорода. В то же время восемнадцатиэлектронный слой, устойчивый у других элементов, здесь еще не вполне стабилизировался и способен к частичной потере электронов. Так, медь наряду с однозарядными катионами образует и двухзарядные, которые для нее даже более характерны. Точно так же для золота степень окисленности +3 более характерна, чем +1. Степень окисленности серебра в его обычных соединениях равна +1; однако известны соединения со степенью окисленности серебра +2 и +3.

200. Медь (Cuprum). Общее содержание меди в земной коре сравнительно невелико [0,01 % (масс.)], однако она чаще, чем другие металлы, встречается в самородном состоянии, причем самородки меди достигают значительной величины. Этим, а также сравнительной легкостью обработки меди объясняется то, что она ранее других металлов была использована человеком.

В настоящее время медь добывают из руд. Последние, в зависимости от характера входящих в их состав соединений, подразделяют на оксидные и сульфидные. Сульфидные руды имеют наибольшее значение, поскольку из них выплавляется 80 % всей добываемой меди.

Важнейшими минералами, входящими в состав медных руд, являются: *халькозин*, или *медный блеск*, Cu_2S; *халькопирит*, или *медный колчедан*, $CuFeS_2$; *малахит* $(CuOH)_2CO_3$.

В СССР богатые месторождения медных руд находятся на Урале, в Казахстане и в Закавказье.

Медные руды, как правило, содержат большое количество пустой породы, так что непосредственное получение из них меди экономически невыгодно. Поэтому в металлургии меди особенно важную роль играет обогащение (обычно флотационный метод), позволяющее использовать ряды с небольшим содержанием меди.

Выплавка меди из ее сульфидных руд или концентратов представляет собою сложный процесс. Обычно он слагается из следующих операций: обжиг, плавка, конвертирование, огневое и электролитическое рафинирование. В ходе обжига бо́льшая часть сульфидов примесных элементов превращается в оксиды. Так, главная примесь большинства медных руд пирит FeS_2 превращается в Fe_2O_3. Газы, отходящие при обжиге, содержат SO_2 и используются для получения серной кислоты.

Получающиеся в ходе обжига оксиды железа, цинка и других примесей отделяются в виде шлака при плавке. Основной же продукт плавки — жидкий штейн (Cu_2S с примесью FeS) поступает в конвертор, где через него продувают воздух. В ходе конвертирования выделяется диоксид серы и получается черновая, или сырая, медь.

Для извлечения ценных спутников (Au, Ag, Te и др.) и для удаления вредных примесей черновая медь подвергается огневому, а затем электролитическому рафинированию. В ходе огневого рафинирования жидкая медь насыщается кислородом. При этом примеси железа, цинка, кобальта окисляются, переходят в шлак и удаляются. Медь же разливают в формы. Получающиеся отливки служат анодами при электролитическом рафинировании (см. § 103).

Чистая медь — тягучий вязкий металл светло-розового цвета, легко прокатываемый в тонкие листы. Она очень хорошо проводит теплоту и электрический ток, уступая в этом отношении только серебру. В сухом воздухе медь почти не изменяется, так как образующаяся на ее поверхности тончайшая пленка оксидов (придающая меди более темный цвет) служит хорошей защитой от дальнейшего окисления. Но в присутствии влаги и диоксида углерода поверхность меди покрывается зеленоватым налетом карбоната гидроксомеди $(CuOH)_2CO_3$. При нагревании на воздухе в интервале температур 200—375 °С медь окисляется до черного оксида меди(II) CuO. При более высоких температурах на ее поверхности образуется двухслойная окалина: поверхностный слой представляет собой оксид меди(II), а внутренний — красный оксид меди(I) Cu_2O. Ввиду высокой теплопроводности, электрической проводимости, ковкости, хороших литейных качеств, большого сопротивления на разрыв и химической стойкости медь широко используется в промышленности.

Большие количества чистой электролитической меди (около 40 % всей добываемой меди) идут на изготовление электрических проводов и кабелей. Из меди изготовляют различную промышленную аппаратуру: котлы, перегонные кубы и т. п.

Широкое применение в машиностроительной промышленности, а также в электротехнике и других производствах имеют различные сплавы меди с другими металлами. Важнейшими из них

являются латуни (сплавы меди с цинком), медноникелевые сплавы и бронзы.

Латуни содержат до 45 % цинка. Различают простые и специальные латуни. В состав последних, кроме меди и цинка, входят другие элементы, например железо, алюминий, олово, кремний. Латуни находят разнообразное применение. Из них изготовляют трубы для конденсаторов и радиаторов, детали механизмов, в частности часовых. Некоторые специальные латуни обладают высокой коррозионной стойкостью в морской воде и применяются в судостроении. Латунь с высоким содержанием меди — *томпак* — благодаря своему внешнему сходству с золотом используется для ювелирных и декоративных изделий.

Медноникелевые сплавы подразделяются на конструкционные и электротехнические. К конструкционным относятся мельхиоры и нейзильберы. Мельхиоры содержат 20—30 % никеля и небольшие количества железа и марганца, а нейзильберы содержат 5—35 % никеля и 13—45 % цинка. Благодаря стойкости против коррозии в воде, в том числе в морской, конструкционные медноникелевые сплавы получили широкое распространение в судостроении и в энергетической промышленности. Из них изготовляют радиаторы, трубопроводы, дистилляционные установки для получения питьевой воды из морской. К электротехническим медноникелевым сплавам относятся *константан* (40 % Ni, 1,5 % Mn) и *манганин* (3 % Ni, 12 % Mn), обладающие низким температурным коэффициентом электросопротивления и служащие для изготовления магазинов сопротивления, а также *копель* (43 % Ni, 0,5 % Mn), применяемый для изготовления термопар.

Бронзы подразделяются по основному входящему в их состав компоненту (кроме меди) на оловянные, алюминиевые, кремнистые и др. Из них оловянные представляют собой самые древние сплавы. На протяжении столетий они занимали ведущее место во многих отраслях производства. Сейчас применение их в машиностроении сокращается. Более широко применяются алюминиевые бронзы (5—10 % Al и добавки Fe, Mn, Ni). Бериллиевые бронзы очень прочны и применяются для изготовления пружин и других ответственных деталей.

Все медные сплавы обладают высокой стойкостью против атмосферной коррозии.

В химическом отношении медь является малоактивным металлом. Однако с галогенами она реагирует уже при комнатной температуре, например, с влажным хлором образует хлорид $CuCl_2$. О взаимодействии меди с кислородом воздуха говорилось выше. При нагревании медь взаимодействует и с серой, образуя сульфид Cu_2S.

Находясь в ряду напряжений после водорода, медь не вытесняет его из кислот. Поэтому соляная и разбавленная серная кислоты на медь не действуют. Однако в присутствии кислорода воз-

духа медь растворяется в этих кислотах с образованием соответствующих солей:

$$2Cu + 4HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O$$

Летучие соединения меди окрашивают несветящее пламя газовой горелки в сине-зеленый цвет.

Известны соединения, в которых медь имеет степень окисленности один, два и три. Их можно рассматривать как производные соответствующих оксидов: Cu_2O, CuO и Cu_2O_3.

Соединения меди(I), в общем, менее устойчивы, чем соединения меди(II). Оксид Cu_2O_3 и его производные весьма нестойки.

Соединения меди(I). *Оксид меди*(I), или *закись меди*, Cu_2O встречается в природе в виде минерала *куприта*. Искусственно она может быть получена путем нагревания раствора соли меди(II) со щелочью и каким-нибудь сильным восстановителем, например формалином или глюкозой. При нагревании образуется осадок красного оксида меди(I).

В паре с металлической медью Cu_2O применяется в купроксных выпрямителях переменного тока.

При действии на Cu_2O соляной кислоты получается бесцветный раствор *хлорида меди*(I) $CuCl$. Если разбавить этот раствор водой, то хлорид меди(I) выпадает в виде белого творожистого осадка, нерастворимого в воде. Он может быть получен также кипячением раствора хлорида меди(II) $CuCl_2$ с металлической медью в солянокислой среде:

$$CuCl_2 + Cu = 2CuCl$$

Соединения меди(II). *Оксид меди*(II), или *окись меди*, CuO — черное вещество, встречающееся в природе (например, в виде минерала *тенорита*). Его можно легко получить прокаливанием карбоната гидроксомеди(II) $(CuOH)_2CO_3$ или нитрата меди(II) $Cu(NO_3)_2$. Оксид меди(II) проявляет окислительные свойства. При нагревании с различными органическими веществами CuO окисляет их, превращая углерод в диоксид углерода, а водород — в воду и восстанавливаясь при этом в металлическую медь. Этой реакцией пользуются при элементарном анализе органических веществ для определения содержания в них углерода и водорода.

Гидроксид меди(II) $Cu(OH)_2$ осаждается из растворов солей меди(II) в виде голубой студенистой массы при действии щелочей. Уже при слабом нагревании даже под водой он разлагается, превращаясь в черный оксид меди(II).

Гидроксид меди(II) — очень слабое основание. Поэтому растворы солей меди(II) в большинстве случаев имеют кислую реакцию, а со слабыми кислотами медь образует основные соли.

Важнейшими из солей меди(II) являются следующие.

Сульфат меди(II) $CuSO_4$ в безводном состоянии представляет собой белый порошок, который при поглощении воды синеет. Поэтому он применяется для обнаружения следов влаги в органических жидкостях. Водный раствор сульфата меди имеет характерный сине-голубой цвет. Эта окраска свойственна гидратированным

ионам $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, поэтому такую же окраску имеют все разбавленные растворы солей меди(II), если только они не содержат каких-либо окрашенных анионов. Из водных растворов сульфат меди кристаллизуется с пятью молекулами воды, образуя прозрачные синие кристаллы. В таком виде он называется *медным купоросом* (см. стр. 376).

Хлорид меди(II) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Образует темно-зеленые кристаллы, легко растворимые в воде. Очень концентрированные растворы хлорида меди(II) имеют зеленый цвет, разбавленные — сине-голубой.

Нитрат меди(II) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Получается при растворении меди в азотной кислоте. При нагревании синие кристаллы нитрата меди сначала теряют воду, а затем легко разлагаются с выделением кислорода и бурого диоксида азота, переходя в оксид меди(II).

Карбонат гидроксомеди(II) $(CuOH)_2CO_3$. Встречается в природе в виде минерала малахита, имеющего красивый изумрудно-зеленый цвет. Искусственно приготовляется действием Na_2CO_3 на растворы солей меди(II):

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = (CuOH)_2CO_3\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$$

Применяется для получения хлорида меди(II), для приготовления синих и зеленых минеральных красок, а также в пиротехнике.

Ацетат меди(II) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$. Получается обработкой металлической меди или оксида меди(II) уксусной кислотой. Обычно представляет собой смесь основных солей различного состава и цвета (зеленого и сине-зеленого). Под названием *ярь-медянка* применяется для приготовления масляной краски.

Смешанный ацетат-арсенит меди(II) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu_3(AsO_3)_2$. Применяется под названием *парижская зелень* для уничтожения вредителей растений.

Из солей меди вырабатывают большое количество минеральных красок, разнообразных по цвету: зеленых, синих, коричневых, фиолетовых и черных. *Все соли меди ядовиты*, поэтому медную посуду лудят, т. е. покрывают внутри слоем олова, чтобы предотвратить возможность образования медных солей.

Комплексные соединения меди. Характерное свойство двухзарядных ионов меди — их способность соединяться с молекулами аммиака с образованием комплексных ионов.

Если к раствору сульфата меди приливать раствор аммиака, то выпадает голубой осадок основной соли, который легко растворяется в избытке аммиака, окрашивая жидкость в интенсивный синий цвет. Прибавление щелочи к полученному раствору не вызывает образования осадка гидроксида меди $Cu(OH)_2$; следовательно, в этом растворе так мало ионов Cu^{2+}, что даже при большом количестве ионов OH^- не достигается произведение растворимости $Cu(OH)_2$. Отсюда можно заключить, что ионы меди всту-

пают во взаимодействие с прибавленным аммиаком и образуют какие-то новые ионы, которые не дают нерастворимого соединения с ионами OH^-. В то же время ионы SO_4^{2-} остаются неизмененными, так как прибавление к аммиачному раствору хлорида бария тотчас же вызывает образование осадка сульфата бария (характерная рекция на ион SO_4^{2-}).

Исследованиями установлено, что темно-синяя окраска аммиачного раствора обусловлена присутствием в нем сложных ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, образовавшихся путем присоединения к иону меди четырех молекул аммиака. При испарении воды ионы $[Cu(NH_3)_4)^{2+}$ связываются с ионами SO_4^{2-} и из раствора выделяются темно-синие кристаллы, состав которых выражается формулой $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$.

Таким образом, при взаимодействии сульфата меди(II) с аммиаком происходит реакция

$$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

или в ионной форме:

$$Cu^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

Ионы, которые, подобно $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, *образуются путем присоединения к данному иону нейтральных молекул или ионов противоположного знака, называются комплексными ионами.* Соли, в состав которых входят такие ионы, получили название комплексных солей. Известны также комплексные кислоты, комплексные основания и комплексные неэлектролиты *.

При написании формул комплексный ион обычно заключают в квадратные скобки. Этим отмечается, что при растворении данного соединения в воде комплексный ион практически не диссоциирует.

Подобно сульфату меди(II) реагируют с аммиаком и другие соли двухвалентной меди. Во всех этих случаях получаются темно-синие растворы, содержащие комплексные ионы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Гидроксид меди(II) тоже растворяется в аммиаке с образованием темно-синего раствора, содержащего ионы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

Получающийся раствор обладает способностью растворять целлюлозу (вату, фильтровальную бумагу и т. п.) и применяется при изготовлении одного из видов искусственного волокна (см. стр. 480).

Гидроксид меди(II) растворяется также в очень концентрированных растворах щелочей, образуя сине-фиолетовые растворы купритов — солей, содержащих комплексный ион $[Cu(OH)_4]^{2-}$

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH \rightleftarrows Na_2[Cu(OH)_4]$$

* Приведенное определение комплексных соединений не является исчерпывающим. Подробнее комплексные соединения рассматриваются в главе XVIII.

или в ионной форме:

$$Cu(OH)_2 + 2OH^- \rightleftarrows [Cu(OH)_4]^{2-}$$

В отличие от аммиачных комплексов меди, в этом случае ион меди присоединяет к себе не нейтральные молекулы, а ионы OH^-, вследствие чего образуются комплексные анионы, а не катионы. Куприты очень нестойки и при разбавлении щелочных растворов водой разлагаются, выделяя гидроксид меди(II) в осадок.

Из других комплексных анионов меди(II) отметим ионы $[CuCl_4]^{2-}$, образующиеся в концентрированных растворах хлорида меди(II) и обусловливающие их зеленую окраску:

$$CuCl_2 + 2Cl^- \rightleftarrows [CuCl_4]^{2-}$$

При разбавлении растворов водой ионы $[CuCl_4]^{2-}$ превращаются в обычные гидратированные ионы меди $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ и зеленая окраска растворов переходит в сине-голубую:

$$[CuCl_4]^{2-} + 4H_2O \rightleftarrows [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4Cl^-$$

Медь принадлежит к числу микроэлементов. Такое название получили Fe, Cu, Mn, Mo, B, Zn, Co в связи с тем, что малые количества их необходимы для нормальной жизнедеятельности растений. Микроэлементы повышают активность ферментов, способствуют синтезу сахара, крахмала, белков, нуклеиновых кислот, витаминов и ферментов. Микроэлементы вносят в почву с микроудобрениями. Удобрения, содержащие медь, способствуют росту растений на некоторых малоплодородных почвах, повышают их устойчивость против засухи, холода и некоторых заболеваний.

201. Серебро (Argentum). Серебро распространено в природе значительно меньше, чем медь; содержание его в земной коре составляет всего 10^{-5}% (масс.). В некоторых местах (например, в Канаде) серебро встречается в самородном состоянии, но бóльшую часть серебра получают из его соединений. Самой важной серебряной рудой является *серебряный блеск*, или *аргентит*, Ag_2S.

В качестве примеси серебро присутствует почти во всех медных и особенно свинцовых рудах. Из этих руд и получают около 80 % всего добываемого серебра.

В СССР серебро получают главным образом из серебряно-свинцовых руд, месторождения которых имеются на Урале, Алтае, Северном Кавказе, в Казахстане.

Чистое серебро — очень мягкий, тягучий металл, оно лучше всех металлов проводит теплоту и электрический ток.

На практике чистое серебро вследствие мягкости почти не применяется: обычно его сплавляют с бóльшим или меньшим количеством меди. Сплавы серебра служат для изготовления ювелирных

и бытовых изделий, монет, лабораторной посуды *. Серебро используется для покрытия им других металлов, а также радиодеталей в целях повышения их электрической проводимости и устойчивости к коррозии. Часть добываемого серебра расходуется на изготовление серебряно-цинковых аккумуляторов.

В серебряно-цинковых аккумуляторах, обладающих хорошими электрическими характеристиками и имеющих малую массу и объем, электродами служат оксиды серебра Ag_2O, AgO (катод) и губчатый цинк (анод); электролитом служит раствор KOH.

При работе аккумулятора цинк окисляется, превращаясь в ZnO и $Zn(OH)_2$, а оксид серебра восстанавливается до металла. Суммарную реакцию, протекающую при разряде аккумулятора, можно приближенно выразить уравнением:

$$AgO + Zn = Ag + ZnO$$

Э. д. с. заряженного серебряно-цинкового аккумулятора приближенно равна 1,85 В. При снижении напряжения до 1,25 В аккумулятор заряжают. При этом процессы на электродах «обращаются»: цинк восстанавливается, серебро окисляется — вновь получаются вещества, необходимые для работы аккумулятора.

Серебро — малоактивный металл. В атмосфере воздуха оно не окисляется ни при комнатных температурах, ни при нагревании. Часто наблюдаемое почернение серебряных предметов — результат образования на их поверхности черного сульфида серебра Ag_2S. Это происходит под влиянием содержащегося в воздухе сероводорода (см. стр. 371), а также при соприкосновении серебряных предметов с пищевыми продуктами, содержащими соединения серы.

В ряду напряжений серебро расположено значительно дальше водорода. Поэтому соляная и разбавленная серная кислоты на него не действуют. Растворяют серебро обычно в азотной кислоте, которая взаимодействует с ним согласно уравнению:

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$$

Серебро образует один ряд солей, растворы которых содержат бесцветные катионы Ag^+.

Оксид серебра(I), или *закись серебра*, Ag_2O. При действии щелочей на растворы солей серебра можно ожидать получения AgOH, но вместо него выпадает бурый осадок оксида серебра(I):

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$$

Оксид серебра(I) незначительно растворяется в воде (0,017 г/л). Получающийся раствор имеет щелочную реакцию и, подобно щелочам, осаждает гидроксиды некоторых металлов из растворов их солей. Очевидно, в растворе содержится гидроксид серебра

* Содержание серебра или золота в сплаве указывает проба, которая ставится на изделии в виде клейма. В Советском Союзе применяется метрическая система проб. Метрическая проба показывает, сколько единиц массы драгоценного металла содержится в 1000 единицах массы сплава. Наиболее распространены изделия из серебра 800 и 875 пробы, из золота — 583 и 750.

AgOH, представляющий собой довольно сильное основание. Последнее подтверждается тем, что соли серебра не гидролизуются.

Кроме оксида серебра(I) известны оксиды AgO и Ag_2O_3.

Наибольшее значение имеют следующие соли серебра.

Нитрат серебра $AgNO_3$, называемый также *ляписом*. Образует бесцветные прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Применяется в производстве фотоматериалов, при изготовлении зеркал, в гальванотехнике, в медицине.

Хлорид серебра AgCl образуется в виде белого творожистого нерастворимого в воде и кислотах осадка при взаимодействии ионов серебра с хлорид-ионами. На свету хлорид серебра постепенно темнеет, разлагаясь с выделением металлического серебра. Такими же свойствами обладают *бромид* и *иодид серебра*, имеющие в отличие от хлорида серебра желтоватый цвет. Напротив, фторид серебра AgF растворим в воде.

Комплексные соединения серебра. Подобно меди, серебро обладает склонностью к образованию комплексных соединений.

Многие нерастворимые в воде соединения серебра, например оксид серебра(I) и хлорид серебра, легко растворяются в водном растворе аммиака. Причина растворения заключается в образовании комплексных ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$. Например, равновесия, устанавливающиеся при взаимодействии хлорида серебра с водным раствором аммиака, можно представить следующей схемой:

$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$
$$+$$
$$2NH_3$$
$$\Updownarrow$$
$$[Ag(NH_3)_2]^+$$

В насыщенном растворе хлорида серебра устанавливается динамическое равновесие между ионами Ag^+ и Cl^- и осадком AgCl. Вводимые в раствор молекулы аммиака связываются с ионами серебра в комплексные ионы $[Ag(NH_3)_2]^+$ и осадок растворяется. Таким образом, в аммиачном растворе серебро находится в виде комплексных катионов $[Ag(NH_3)_2]^+$. Но наряду с ними в растворе всегда остается и некоторое, хотя и незначительное количество ионов серебра вследствие диссоциации комплексного иона согласно уравнению:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

Комплексные цианистые соединения серебра применяются для гальванического серебрения, так как при электролизе растворов этих солей на поверхности изделий осаждается плотный слой мелкокристаллического серебра. При пропускании тока через раствор $K[Ag(CN)_2]$ серебро выделяется на катоде за счет незначительного

количества ионов серебра, которое получается вследствие диссоциации комплексного аниона:

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$$

Все соединения серебра легко восстанавливаются с выделением металлического серебра. Если к аммиачному раствору оксида серебра(I), находящемуся в стеклянном сосуде, прибавить в качестве восстановителя немного глюкозы или формалина, то металлическое серебро выделяется в виде плотного блестящего зеркального слоя на поверхности стекла. Этим способом готовят зеркала, а также серебрят внутреннюю поверхность стекла в сосудах Дьюара и в термосах для уменьшения потери теплоты лучеиспусканием.

Соли серебра, особенно хлорид и бромид, ввиду их способности разлагаться под влиянием света с выделением металлического серебра, широко используются для изготовления фотоматериалов — пленки, бумаги, пластинок. Фотоматериалы обычно представляют собой светочувствительную суспензию AgBr в желатине, слой которой нанесен на целлулоид, бумагу или стекло.

При экспозиции в тех местах светочувствительного слоя, где на него попал свет, образуются мельчайшие зародыши кристаллов металлического серебра. Это — скрытое изображение фотографируемого предмета. При проявлении бромид серебра разлагается, причем скорость разложения тем больше, чем выше концентрация зародышей в данном месте слоя. Получается видимое изображение, которое является обращенным, или негативным, изображением, поскольку степень почернения в каждом месте светочувствительного слоя тем больше, чем выше была его освещенность при экспозиции. В ходе закрепления (фиксирования) из светочувствительного слоя удаляется неразложившийся бромид серебра. Это происходит в результате взаимодействия между AgBr и веществом закрепителя — тиосульфатом натрия. При этой реакции получается растворимая комплексная соль:

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

Далее негатив накладывают на фотобумагу и подвергают действию света — «печатают». При этом наиболее освещенными оказываются те места фотобумаги, которые находятся против светлых мест негатива. Поэтому в ходе печатания соотношение между светом и тенью меняется на обратное и становится отвечающим сфотографированному объекту. Это — позитивное изображение.

Ионы серебра подавляют развитие бактерий и уже в очень низкой концентрации (около 10^{-10} моль/л) стерилизуют питьевую воду. В медицине для дезинфекции слизистых оболочек применяются стабилизированные специальными добавками коллоидные растворы серебра (протаргол, колларгол и др.).

202. Золото (Aurum). Золото встречается в природе почти исключительно в самородном состоянии, главным образом в виде мелких зерен, вкрапленных в кварц или содержащихся в кварцевом песке. В небольших количествах золото встречается в сульфидных рудах железа, свинца и меди. Следы его открыты в мор-

ской воде. Общее содержание золота в земной коре составляет всего $5 \cdot 10^{-7}$ % (масс.).

В СССР месторождения золота находятся в Сибири и на Урале. Крупные месторождения золота имеются в Южной Африке, на Аляске, в Канаде и Австралии.

Золото отделяется от песка и измельченной кварцевой породы промыванием водой, которая уносит частицы песка, как более легкие, или обработкой песка жидкостями, растворяющими золото. Чаще всего применяется раствор цианида натрия NaCN, в котором золото растворяется в присутствии кислорода с образованием комплексных анионов $[Au(CN)_2]^-$:

$$4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O = 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-$$

Из полученного раствора золото выделяют цинком:

$$2[Au(CN)_2]^- + Zn = [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Au$$

Осажденное золото обрабатывают для отделения от него цинка разбавленной серной кислотой, промывают и высушивают. Дальнейшая очистка золота от примесей (главным образом от серебра) производится обработкой его горячей концентрированной серной кислотой или путем электролиза.

Метод извлечения золота из руд с помощью растворов цианидов калия или натрия был разработан в 1843 г. русским инженером П. Р. Багратионом. Этот метод, принадлежащий к гидрометаллургическим способам получения металлов, в настоящее время наиболее распространен в металлургии золота.

Золото — ярко-желтый блестящий металл. Оно очень ковко и пластично; путем прокатки из него можно получить листочки толщиной менее 0,0002 мм, а из 1 г золота можно вытянуть проволоку длиной 3,5 км. Золото — прекрасный проводник теплоты и электрического тока, уступающий в этом отношении только серебру и меди.

Ввиду мягкости золото употребляется в сплавах, обычно с серебром или медью. Эти сплавы применяются для электрических контактов, для зубопротезирования, в ювелирном деле *.

В химическом отношении золото — малоактивный металл. На воздухе оно не изменяется, даже при сильном нагревании. Кислоты в отдельности не действуют на золото, но в смеси соляной и азотной кислот (царской водке) золото легко растворяется. Так же легко растворяется золото в хлорной воде и в аэрируемых (продуваемых воздухом) растворах цианидов щелочных металлов. Ртуть тоже растворяет золото, образуя амальгаму, которая при содержании более 15 % золота становится твердой.

Известны два ряда соединений золота, отвечающие степеням окисленности +1 и +3. Так, золото образует два оксида — *оксид золота*(I), или *закись золота*, Au_2O и *оксид золота*(III), или *окись*

* См. подстрочное примечание на стр. 559.

золота, Au_2O_3. Более устойчивы соединения, в которых золото имеет степень окисленности +3.

При растворении золота в царской водке получается комплексная *тетрахлорозолотая*, или *золотохлористоводородная*, *кислота* $H[AuCl_4]$, которая кристаллизуется в виде светло-желтых игл состава $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ (обычный продажный препарат золота). Известны хорошо кристаллизующиеся соли этой кислоты, например $Na[AuCl_4]$, в растворах которых золото находится в виде комплексного аниона $[AuCl_4]^-$.

Если осторожно нагревать тетрахлорозолотую кислоту, то она разлагается с выделением HCl и красновато-коричневых кристаллов *хлорида золота*(III) $AuCl_3$.

Щелочи осаждают из растворов тетрахлорозолотой кислоты бурый гидроксид золота(III) $Au(OH)_3$, называемый также *золотой кислотой*, так как это вещество обладает слабокислотными свойствами и образует соли. При 100 °С золотая кислота теряет воду, превращаясь в бурый оксид золота(III) Au_2O_3.

При нагревании хлорида золота(III) в струе диоксида углерода до 180 °С получается *хлорид золота*(I) AuCl в виде белого малорастворимого в воде вещества. Из растворов хлорида золота(I) щелочи осаждают фиолетовый оксид золота(I) Au_2O.

Все соединения золота легко разлагаются при нагревании с выделением металлического золота.

Глава XVIII КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Знакомясь с элементами подгруппы меди, мы видели, что ионы этих элементов способны присоединять к себе другие ионы или нейтральные молекулы (например, NH_3), образуя более сложные комплексные ионы. При связывании последних ионами противоположного знака получаются различные комплексные соединения.

Комплексные соединения составляют наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ. К ним принадлежат также многие металлорганические соединения (см. § 163), связывающие воедино ранее разобщенные неорганическую химию и органическую химию. Многие комплексные соединения — витамин B_{12}, гемоглобин, хлорофилл и другие — играют большую роль в физиологических и биохимических процессах. Исследование свойств и пространственного строения комплексных соединений оказалось чрезвычайно плодотворным для кристаллохимии, изучающей зависимость физико-химических свойств веществ от структуры образуемых ими кристаллов, и породило новые представления о природе химической связи. К ценным результатам привело применение комплексных соединений и в аналитической химии. Не будет преувеличением сказать, что успехи теоретической и прикладной



Альфред Вернер (1866—1919)

химии за последние годы во многом связаны именно с изучением комплексных соединений.

Наиболее удачно свойства и строение комплексных соединений объясняет координационная теория, предложенная в 1893 г. А. Вернером.

Альфред Вернер — швейцарский химик, лауреат Нобелевской премии, один из создателей учения о комплексных соединениях. Научная деятельность Вернера протекала в Цюрихском университете, профессором которого он был с 1893 г. Вернер синтезировал большое число новых комплексных соединений, систематизировал ранее известные и вновь полученные комплексные соединения и разработал экспериментальные методы доказательства их строения. Для объяснения строения и свойств комплексных соединений Вернер выдвинул идею о координации, т. е. о пространственном окружении иона металла анионами или нейтральными молекулами. Координационная теория легла в основу современных представлений о комплексных соединениях.

203. Основные положения координационной теории. Согласно координационной теории, в молекуле любого комплексного соединения один из ионов, обычно положительно заряженный, занимает центральное место и называется комплексообразователем или центральным ионом. Вокруг него в непосредственной близости расположено или, как говорят, координировано некоторое число противоположно заряженных ионов или электронейтральных молекул, называемых лигандами (или аддендами) и образующих внутреннюю координационную сферу соединения. Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляя внешнюю координационную сферу. Число лигандов, окружающих центральный ион, называется координационным числом.

Внутренняя сфера комплекса в значительной степени сохраняет стабильность при растворении. Ее границы показывают квадратными скобками. Ионы, находящиеся во внешней сфере, в растворах легко отщепляются. Поэтому говорят, что во внутренней сфере ионы связаны неионогенно, а во внешней — ионогенно. Например, координационная формула комплексной соли состава $PtCl_4 \cdot 2KCl$ такова: $K_2[PtCl_6]$. Здесь внутренняя сфера состоит из центрального атома платины в степени окисленности $+4$ и хлорид-ионов, а ионы калия находятся во внешней сфере.

Не следует думать, что комплексные соединения всегда построены из ионов; в действительности эффективные заряды атомов

и молекул, входящих в состав комплекса, обычно невелики. Более правильно поэтому пользоваться термином «центральный атом». Ионные представления о природе связи в комплексных соединениях носят в некоторой степени формальный характер, однако они удобны для классификации и определения зарядов комплексов и позволяют качественно предсказать некоторые их свойства.

Координационная теория Вернера является руководящей в химии комплексных соединений и в настоящее время. С течением времени изменяются и уточняются лишь представления о силах, действующих между центральным атомом и лигандами (см. § 206). Широкое распространение этой теории объясняет, почему комплексные соединения часто называют «координационными соединениями».

Существует ряд методов установления координационных формул комплексных соединений.

С помощью реакций двойного обмена. Именно таким путем была доказана структура следующих комплексных соединений платины: $PtCl_4 \cdot 6NH_3$, $PtCl_4 \cdot 4NH_3$, $PtCl_4 \cdot 2NH_3$, $PtCl_4 \cdot 2KCl$.

Если подействовать на раствор первого соединения раствором $AgNO_3$, то весь содержащийся в нем хлор осаждается в виде хлорида серебра. Очевидно, что все четыре хлорид-иона находятся во внешней сфере и, следовательно, внутренняя сфера состоит только из молекул аммиака. Таким образом, координационная формула соединения будет $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. В соединении $PtCl_4 \cdot 4NH_3$ нитрат серебра осаждает только половину хлора, т. е. во внешней сфере находятся только два хлорид-иона, а остальные два вместе с четырьмя молекулами аммиака входят в состав внутренней сферы, так что координационная формула имеет вид $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. Раствор соединения $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ не дает осадка с $AgNO_3$, это соединение изображается формулой $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. Наконец, из раствора соединения $PtCl_4 \cdot 2KCl$ нитрат серебра тоже не осаждает AgCl, но путем обменных реакций можно установить, что в растворе имеются ионы калия. На этом основании строение его изображается формулой $K_2[PtCl_6]$.

По молярной электрической проводимости разбавленных растворов*. При сильном разбавлении молярная электрическая проводимость μ комплексного соединения определяется зарядом и числом образующихся ионов. Для соединений, содержащих комплексный ион и однозарядные катионы или анионы, имеет место следующее примерное соотношение:

* Молярная электрическая проводимость раствора μ равна электрической проводимости объема раствора, содержащего 1 моль вещества и заключенного между электродами, находящимися на расстоянии в 1 см друг от друга. Значения μ выражаются в $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$.

Число ионов, на которые распадается молекула электролита	μ, $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$	Число ионов, на которые распадается молекула электролита	μ, $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$
2	100	4	400
3	250	5	500

Измерение электрической проводимости подтверждает приведенные выше координационные формулы комплексов платины. Электрическая проводимость их изменяется, как показано на диаграмме (рис. 155). Для первого соединения $\mu \approx 500$, что указывает на образование при его диссоциации пяти ионов и соответствует координационной формуле $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. По мере замещения во внутренней сфере молекул NH_3 на ионы Cl^- электрическая проводимость падает и становится минимальной для неэлектролита $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. При переходе к соединению $K_2[PtCl_6]$ электрическая проводимость вновь возрастает, а значение ее соответствует образованию при диссоциации трех ионов.

Рентгеноструктурным методом. Координационная формула комплексного соединения, находящегося в кристаллическом состоянии, может быть непосредственно установлена путем определения взаимного положения атомов и молекул в кристалле рентгеноструктурным методом (см. § 50). Однако для этого требуется вырастить достаточно крупный и неискаженный кристалл комплексного соединения, что не всегда возможно.

Существует и ряд других физико-химических методов установления координационных формул комплексных соединений.

Анализируя координационные числа многих комплексных соединений, А. Вернер пришел к выводу, что заряд центрального иона (или, точнее, степень окисленности центрального атома) является основным фактором, влияющим на координационное число. Ниже сопоставлены наиболее характерные координационные числа в растворах и заряд центрального иона:

Заряд центрального иона	+1	+2	+3	+4
Координационное число	2	**4**, 6	**6**, 4	**8**

Здесь выделены жирным шрифтом чаще встречающиеся координационные числа в тех случаях, когда возможны два различных типа координации. Координационное число 6 встречается в комплексных соединениях Pt^{4+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, координационное число 4 — в комплексах Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, координационное число 2 — в комплексах Ag^+, Cu^+. Приведенные координационные числа соответствуют максимальному насыщению координацион-

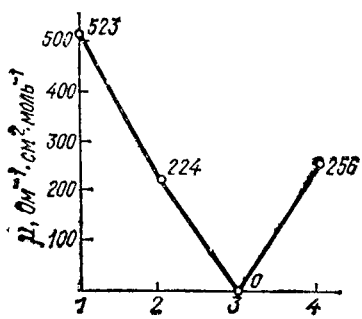


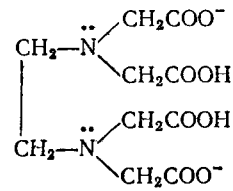
Рис. 155. Изменение молярной электрической проводимости μ в ряду комплексных соединений платины(IV):
1 — $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$; *2* — $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$; *3* — $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$; *4* — $K_2[PtCl_6]$.

ной сферы и относятся к координационно-насыщенным соединениям. Не всегда в растворах соблюдаются условия, необходимые для этого, и тогда образуются координационно-ненасыщенные комплексы с меньшими координационными числами.

Координационное число не является неизменной величиной для данного комплексообразователя, а обусловлено также природой лиганда, его электронными свойствами. Даже для одних и тех же комплексообразователей и лигандов координационное число зависит от агрегатного состояния, от концентрации компонентов и температуры раствора.

Лиганды, занимающие во внутренней координационной сфере одно место, называются монодентатными. Существуют лиганды, занимающие во внутренней сфере два или несколько мест. Такие лиганды называются би- и полидентатными.

Примерами бидентатных лигандов могут служить оксалатный ион $C_2O_4^{2-}$ $\left(\text{или } -O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\right)$ и молекула этилендиамина ($NH_2CH_2CH_2NH_2$). Четырехдентатным лигандом является двухзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты:



Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов составляющих его простых ионов. Например:

$$Ag^+ + 2CN^- \longrightarrow [Ag(CN)_2]^- \qquad (+1 - 2 = -1)$$

$$Pt^{4+} + 6Cl^- \longrightarrow [PtCl_6]^{2-} \qquad (+4 - 6 = -2)$$

Входящие в состав комплекса электронейтральные молекулы, например NH_3, H_2O, C_2H_4, не влияют на величину его заряда. Поэтому при определении заряда комплексных ионов их можно не учитывать. Заряд комплексообразователя, в свою очередь, легко находится, исходя из заряда комплексного иона и зарядов содержащихся в комплексе лигандов.

Нейтральные молекулы или анионы, находящиеся во внутренней сфере комплексного соединения, могут быть последовательно замещены другими молекулами или анионами. Например, путем замещения молекул аммиака в комплексной соли $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ионами NO_2^- получают следующие соединения: $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $K_2[Co(NH_3)(NO_2)_5]$, $K_3[Co(NO_2)_6]$. Понятно, что при таком замещении постепенно изменяется и заряд комплексного иона, понижаясь от $+3$ у иона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ до -3 у иона $[Co(NO_2)_6]^{3-}$.

204. Основные типы и номенклатура комплексных соединений. К основным типам комплексных соединений относятся следующие.

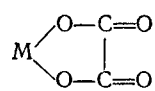
Аммиакаты — комплексы, в которых лигандами служат молекулы аммиака, например: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. Известны комплексы, аналогичные аммиакатам, в которых роль лиганда выполняют молекулы аминов: CH_3NH_2 (метиламин), $C_2H_5NH_2$ (этиламин), $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (этилендиамин, условно обозначаемый En) и др. Такие комплексы называют аминатами.

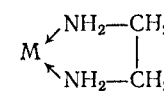
Аквакомплексы — в которых лигандом выступает вода: $[Co(H_2O)_6]Cl_2$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ и др. Находящиеся в водном растворе гидратированные катионы содержат в качестве центрального звена аквакомплекс. В кристаллическом состоянии некоторые из аквакомплексов удерживают и кристаллизационную воду, например: $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$, $[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$. Кристаллизационная вода не входит в состав внутренней сферы, она связана менее прочно, чем координированная, и легче отщепляется при нагревании.

Ацидокомплексы. В этих комплексах лигандами являются анионы. К ним относятся комплексы типа двойных солей, например $K_2[PtCl_4]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ (их можно представить как продукт сочетания двух солей — $PtCl_4 \cdot 2KCl$, $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$ и т. д.), комплексные кислоты — $H_2[SiF_6]$, $H_2[CoCl_4]$, гидроксокомплексы — $Na_2[Sn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$ и др.

Между этими классами существуют переходные ряды, которые включают комплексы с различными лигандами. О таких комплексах мы уже упоминали. Приведем переходный ряд между аммиакатами и ацидокомплексами платины(II): $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $K[Pt(NH_3)Cl_3]$, $K_2[PtCl_4]$.

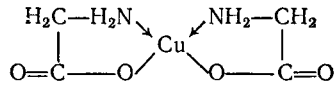
Циклические, или хелатные (клешневидные), комплексные соединения. Они содержат би- или полидентатный лиганд, который как бы захватывает центральный атом подобно клешням рака:



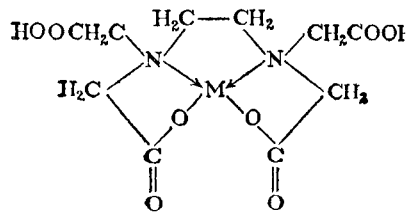


В этих комплексах символом M обозначен атом металла, а стрелкой — донорно-акцепторная связь. Примерами таких комплексов служат оксалатный комплекс железа(III) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ и этилендиаминовый комплекс платины(IV) — $[PtEn_3]^{4+}$. К группе хелатов относятся и внутрикомплексные соединения, в которых центральный атом входит в состав цикла, образуя ковалентные связи с лигандами разными способами: донорно-акцепторным и за счет неспаренных атомных электронов. Комплексы такого рода весьма характерны для аминокарбоновых кислот.

Простейший их представитель — аминоуксусная кислота (глицин) NH_2CH_2COOH — образует хелаты с ионами Cu^{2+}, Pt^{2+}, Rh^{3+}, например:



Известны также комплексы с более сложными аминокарбоновыми кислотами и их аналогами. Такие лиганды называются *комплексонами*. Двухзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты, называемый в виде двунатриевой соли *комплексоном III*, или *трилоном Б*, дает с двухвалетным металлом комплекс типа:



Хелатные соединения отличаются особой прочностью, так как центральный атом в них как бы «блокирован» циклическим лигандом. Наибольшей устойчивостью обладают хелаты с пяти- и шестичленными циклами. Комплексоны настолько прочно связывают катионы металлов, что при их добавлении растворяются такие плохо растворимые вещества, как сульфаты кальция и бария, оксалаты и карбонаты кальция. Поэтому их применяют для умягчения воды, для маскировки «лишних» ионов металла при крашении и изготовлении цветной пленки. Большое применение они находят и в аналитической химии.

Многие органические лиганды хелатного типа являются весьма чувствительными и специфическими реагентами на катионы переходных металлов. К ним относится, например, диметилглиоксим, предложенный Л. А. Чугаевым как реактив на ионы Ni^{2+} и Pd^{2+}.



Лев Александрович Чугаев (1873—1922)

Лев Александрович Чугаев принадлежит к числу наиболее выдающихся советских химиков. Родился в Москве, в 1895 г. окончил Московский университет. В 1904—1908 г. — профессор Московского высшего технического училища, в 1908—1922 г. — профессор неорганической химии Петербургского университета и одновременно (с 1909 г.) — профессор органической химии Петербургского

технологического института. Занимался изучением химии комплексных соединений переходных металлов, в особенности металлов платиновой группы. Открыл много новых комплексных соединений, важных в теоретическом и практическом отношениях. Чугаев впервые обратил внимание на особую устойчивость 5- и 6-членных циклов во внутренней сфере комплексных соединений и охарактеризовал кислотно-основные свойства аммиакатов платины (IV). Он был одним из основоположников применения органических реагентов в аналитической химии. Много внимания уделял организации и развитию промышленности по добыче и переработке платины и платиновых металлов в СССР. Создал большую отечественную школу химиков-неоргаников, работающих в области изучения химии комплексных соединений.

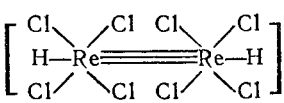
Большую роль играют хелатные соединения и в природе. Так, гемоглобин состоит из комплекса — гема, связанного с белком — глобином. В геме центральным ионом является ион Fe^{2+}, вокруг которого координированы четыре атома азота, принадлежащие к сложному лиганду с циклическими группировками. Гемоглобин обратимо присоединяет кислород и доставляет его из легких по кровеносной системе ко всем тканям. Хлорофилл, участвующий в процессах фотосинтеза в растениях, построен аналогично, но в качестве центрального иона содержит Mg^{2+}.

Все перечисленные классы комплексных соединений содержат один центральный атом, т. е. являются одноядерными. Встречаются комплексы и более сложной структуры, содержащие два или несколько центральных атомов одного и того же или разных элементов. Эти комплексы называются поли(много)ядерными.

Существуют различные типы полиядерных комплексов.

Комплексы с мостиковыми атомами или группами атомов, например с мостиковыми атомами хлора $-\ddot{\underset{\ddot{}}{Cl}}:\longrightarrow$ (хлоро-), кислорода $-\ddot{\underset{\ddot{}}{O}}-$ (оксо-), с мостиковыми группами $-\ddot{\underset{H}{N}}:\longrightarrow$ (амино), $-\ddot{\underset{H}{O}}:\longrightarrow$ (гидроксо). Так, комплекс $[Cr(NH_3)_5—OH \longrightarrow (NH_3)_5Cr]Cl_5$ является биядерным комплексом с одной мостиковой гидроксогруппой. К подобным соединениям относится и димер Al_2Cl_6 (см. стр. 615).

Комплексы кластерного типа, в которых атомы металла непосредственно связаны друг с другом. Это наблюдается, например, в димерах $(CO)_5Mn—Mn(CO)_5$, $[Re_2H_2Cl_8]^{2-}$. В последнем соединении между атомами рения имеется тройная связь:



К многоядерным соединениям относятся также изополи- и гетерополикислоты.

Изополикислоты образуются при соединении двух или нескольких кислотных остатков одной и той же кислородной кислоты за счет кислородных мостиков. В их число входят двухромовая H_2CrO_7, пирофосфорная $H_4P_2O_7$,

тетраборная $H_2B_4O_7$ кислоты, а также поликремниевые кислоты, составляющие основу силикатов.

Гетерополикислоты содержат не менее двух различных кислот или оксидов (производных неметалла и металла) и большое количество воды (до 30 молекул). Наиболее важное значение в аналитической химии имеют следующие гетерополикислоты:

$$H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$$ — фосфорномолибденовая

$$H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$$ — фосфорновольфрамовая

$$H_4SiO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$$ — кремнемолибденовая

$$H_4SiO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$$ — кремневольфрамовая

Известно немного комплексов, в которых центром координации является анион, — это полигалогениды, содержащие анионы $[I \cdot xI_2]^-$ (где x меняется от 1 до 4) или $[Br \cdot xBr_2]^-$ (где x 1 или 2); существуют и смешанные полигалогенидные анионы — $[I \cdot Br_2]^-$, $[I \cdot Cl_2]^-$. Большую роль при их образовании играет поляризация: чем больше интенсивность поляризационного взаимодействия между анионом $Э^-$ и молекулой $Э_2$, тем устойчивее комплекс. Именно поэтому наиболее устойчивыми из них оказываются полииодиды (молекулы I_2 легко поляризуются), а полифториды не получены. Вследствие наличия в растворе равновесия

$$I_3^- \rightleftarrows I^- + I_2$$

раствор полииодида обнаруживает свойства свободного иода.

Существует много способов образования названий комплексных соединений, в том числе и традиция называть их по фамилиям исследователей, их открывших. Такой способ, хотя и отдает дань уважения ученым, сложен для запоминания. Мы приведем номенклатуру главнейших типов комплексных соединений, основанную на рекомендациях Международного союза теоретической и прикладной химии.

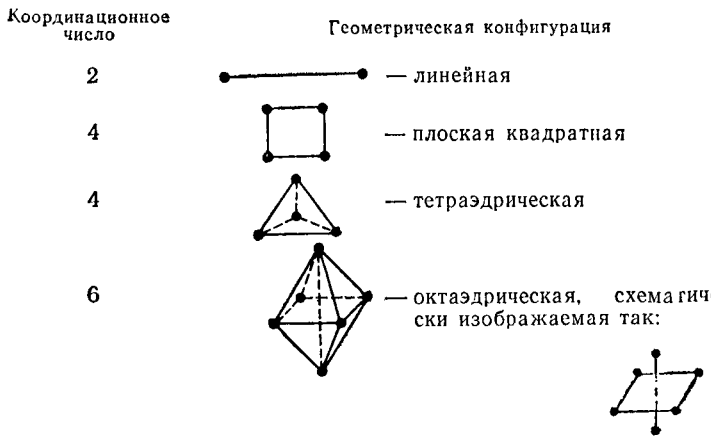
Название комплексного аниона начинают с указания состава внутренней сферы.

Во внутренней сфере, прежде всего называют анионы, прибавляя к их латинскому названию окончание «о». Например: Cl^- — *хлоро*, CN^- — *циано*, SO_3^{2-} — *сульфито*, OH^- — *гидроксо* и т. д. Далее называют нейтральные лиганды. При этом пользуются терминами: для координированного аммиака — *аммин*, для воды — *аква*. Число лигандов указывают греческими числительными: *1* — *моно* (часто не приводится), 2 — *ди*, 3 — *три*, 4 — *тетра*, 5 — *пента*, 6 — *гекса*. Затем называют комплексообразователь, используя корень его латинского названия и окончание *ат*, после чего римскими цифрами указывают (в скобках) степень окисленности комплексообразователя. После обозначения состава внутренней сферы называют внешнесферные катионы. В случае неэлектролитов степень окисленности центрального атома не приводят, так как она однозначно определяется, исходя из электронейтральности комплекса. Если центральный атом входит в состав катиона, то используют

русское название элемента и в скобках указывают его степень окисленности. Приведем примеры:

$K[Fe(NH_3)_2(CN)_4]$ — тетрацианодиамминферрат(III) калия
$(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$ — тетрахлородигидроксоплатинат(IV) аммония
$[Cr(H_2O)_3F_3]$ — трифторотриаквахром
$[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl]$ — хлородинитритотриамминкобальт
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ — хлорид дихлоротетраамминплатины(IV)
$[Ag(NH_3)_2]Cl$ — хлорид диамминсеребра(I)

205. Пространственное строение и изомерия комплексных соединений. Одинаковые лиганды симметрично располагаются в пространстве вокруг центрального атома. Чаще встречаются четные координационные числа — 2, 4, 6. Им соответствуют следующие геометрические конфигурации:



Впервые правильные представления о пространственном строении комплексных соединений были сформулированы А. Вернером. При этом он исходил из найденного опытным путем числа изомеров при наличии двух или более различных лигандов в комплексе и сравнивал его с возможным числом для той или иной предполагаемой конфигурации. Так, для координационного числа 4 и тетраэдрической конфигурации все положения лигандов относительно

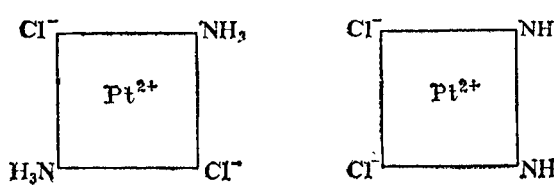


Рис. 156. Пространственное строение изомеров $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$:
слева — *транс*-изомер; справа — *цис*-изомер.

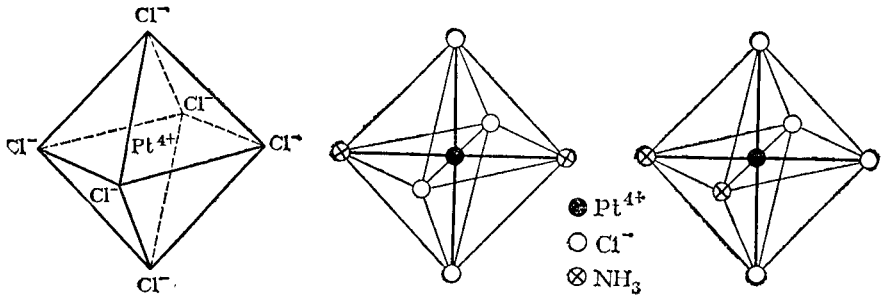


Рис. 157. Пространственное строение комплексного иона $[PtCl_6]^{2-}$.

Рис. 158. Пространственное строение изомеров $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$: слева — *транс*-изомер; справа — *цис*-изомер.

центрального атома эквивалентны. Поэтому тетраэдрические комплексы типа $[MA_2B_2]$ (где M — центральный атом, а A и B — лиганды) не имеют изомеров. Другое наблюдается в комплексах платины (II); например, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ встречается в двух изомерных формах, отличающихся по цвету, растворимости, дипольному моменту, реакционной способности и способам получения. Отсюда был сделан вывод о расположении лигандов по квадрату вокруг центрального атома, так как именно для этой конфигурации у соединений типа $[MA_2B_2]$ должно иметься два изомера. В одном из изомеров комплекса $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ атомы хлора разделены центральным атомом (*транс*-изомер), а в другом (*цис*-изомер) они находятся рядом друг с другом, по одну сторону от центрального атома (рис. 156).

При увеличении числа различных заместителей число изомеров растет и для соединений типа [MABCD] для квадратной конфигурации возможно уже три изомера.

Изучая явления изомерии комплексных соединений с координационным числом 6, Вернер пришел к выводу, что в этом случае лиганды должны быть симметрично расположены вокруг центрального иона, образуя фигуру правильного октаэдра (рис. 157). Если все координированные группы одинаковы, как показано на рисунке, то, конечно, перестановка одной группы на место другой не изменит структуры комплекса. Но если группы не одинаковы, то возможно различное их расположение, вследствие чего могут образоваться изомеры. И действительно, опыт показывает, что, например, соединение $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ (где координационное число платины равно 6) существует в двух изомерных формах, отличающихся одна от другой по своей окраске и другим свойствам. Строение этих изомеров, по Вернеру, схематически показано на рис. 158. В одном случае молекулы NH_3 помещаются у противоположных вершин октаэдра (*транс*-изомер), в другом — у соседних (*цис*-изомер). Подобного рода пространственная изомерия наблюдается и

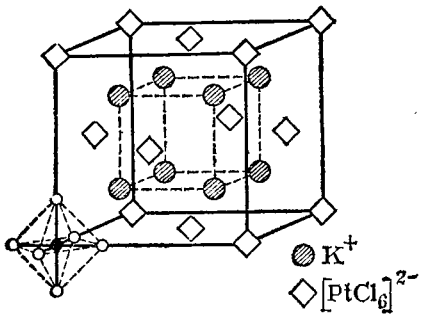
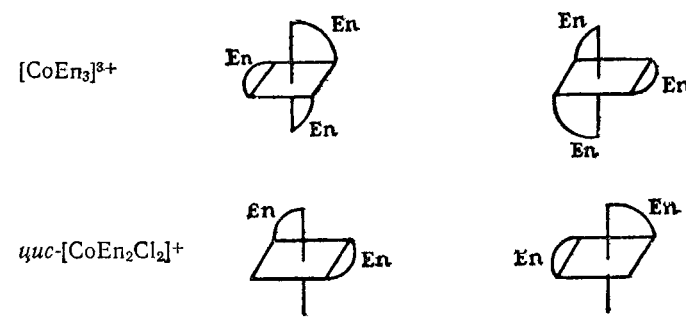


Рис. 159. Кристаллическая решетка $K_2[PtCl_6]$.

у ряда других комплексов с шестью лигандами во внутренней сфере.

Предположения Вернера относительно октаэдрического строения комплекса с координационным числом 6 блестяще подтвердились при рентгенографическом исследовании кристаллов соответствующих соединений. На рис. 159 изображена кристаллическая решетка комплексной соли $K_2[PtCl_6]$. В ней комплексные ионы $[PtCl_6]^{2-}$ находятся в вершинах и центрах граней куба, причем хлорид-ионы в комплексе расположены в вершинах правильного октаэдра. Таким образом, ион $[PtCl_6]^{2-}$ не только сохраняется в растворах, но и является самостоятельной структурной единицей в кристаллической решетке.

К геометрической изомерии можно отнести и зеркальную (оптическую) изомерию, рассмотренную ранее (стр. 446) на примерах органических соединений. Например, комплексы $[CoEn_3]Cl_3$ (En — этилендиамин) и *цис*-$[CoEn_2Cl_2]Cl$ существуют в виде двух зеркальных антиподов:



Кроме геометрической изомерии, известны и другие виды изомерии комплексных соединений, обусловленные различным положением и связью лигандов во внутренней сфере. Так, гидратная изомерия имеет место при переходе воды из внутренней сферы во внешнюю, например $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. При этом цвет комплекса меняется от сине-фиолетового у $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ до светло-зеленого у $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ (см. также § 228).

Ионизационная изомерия определяется различным распределением ионов между внутренней и внешней сферами, например: $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ и $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$; $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ и $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$.

Координационная изомерия связана с переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому: $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ и $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$.

Имеются среди комплексных соединений и полимеры: так, составу $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ отвечают изомерные *цис*- и *транс*-мономеры $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, ди-

меры $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, $[Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3]$ и тример $[Pt(NH_3)_3Cl_2]\cdot[PtCl_4]$.

206. Природа химической связи в комплексных соединениях. Образование многих комплексных соединений можно в первом приближении объяснить электростатическим притяжением между центральным катионом и анионами или полярными молекулами лигандов. Наряду с силами притяжения действуют и силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными (или, в случае полярных молекул, одинаково ориентированными) лигандами. В результате образуется устойчивая группировка атомов (ионов), обладающая минимальной потенциальной энергией.

Количественные расчеты на основе такой электростатической модели впервые были выполнены В. Косселем и А. Магнусом, которые принимали ионы за недеформируемые шары и учитывали их взаимодействие по закону Кулона. Результаты этих расчетов удовлетворительно передают зависимость координационного числа от заряда центрального иона. Однако простая электростатическая теория не в состоянии объяснить избирательность (специфичность) комплексообразования, поскольку она не принимает во внимание природу центрального атома и лигандов, особенности строения их электронных оболочек. Для учета этих факторов электростатическая теория была дополнена поляризационными представлениями (см. § 46), согласно которым комплексообразованию благоприятствует участие в качестве центральных атомов небольших многозарядных катионов *d*-элементов, обладающих сильным поляризующим действием, а в качестве лигандов — больших, легко поляризующихся ионов или молекул. В этом случае происходит деформация электронных оболочек центрального атома и лигандов, приводящая к их взаимопроникновению, что и вызывает упрочнение связей.

Поляризационные представления оказались полезными для объяснения устойчивости, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств комплексных соединений, но многие другие их свойства остались необъясненными. Так, с позиций электростатической теории все комплексы с координационным числом 4 должны иметь тетраэдрическое строение, поскольку именно такой конфигурации соответствует наименьшее взаимное отталкивание лигандов. В действительности, как мы уже знаем, некоторые подобные комплексы, например, образованные платиной (II), построены в форме плоского квадрата. Электростатическая теория не в состоянии объяснить особенности реакционной способности комплексных соединений, их магнитные свойства и окраску. Более точное и полное описание свойств и строения комплексных соединений может быть получено только на основе квантовомеханических представлений о строении атомов и молекул.

В настоящее время существует несколько подходов к квантовомеханическому описанию строения комплексных соединений.

Теория кристаллического поля основана на представлении об электростатической природе взаимодействия между центральным ионом и лигандами. Однако, в отличие от простой ионной теории, здесь учитывается различное пространственное расположение d-орбиталей (см. рис. 20 на стр. 81) и связанное с этим различное изменение энергии d-электронов центрального атома, вызываемое их отталкиванием от электронных облаков лигандов.

Рассмотрим состояние σ-орбиталей центрального иона. В свободном ионе электроны, находящиеся на каждой из пяти σ-орбиталей, обладают одинаковой энергией (рис. 160, *а*). Представим себе, что лиганды создают равномерное сферическое электростатическое поле, в центре которого находится центральный ион. В этом гипотетическом случае энергия d-орбиталей за счет отталкивающего действия лигандов возрастает на одинаковую величину, т. е. все d-орбитали останутся энергетически равноценными (рис. 160, *б*). В действительности, однако, лиганды неодинаково действуют на различные d-орбитали: если орбиталь расположена близко к лиганду, энергия занимающего ее электрона возрастает более значительно, чем в том случае, когда орбиталь удалена от лиганда. Например, при октаэдрическом расположении лигандов вокруг центрального иона наибольшее отталкивание испытывают электроны, находящиеся на орбиталях d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, направленных к лигандам (рис. 161, *а* и *б*); поэтому их энергия будет более высокой, чем в гипотетическом сферическом поле. Напротив, d_{xy}, d_{xz} и d_{yz}-орбитали направлены между лигандами (рис. 161, *в*), так что энергия находящихся здесь электронов будет ниже, чем в сферическом поле. Таким образом, в октаэдрическом поле лигандов происходит расщепление d-уровня центрального иона на два энергетических уровня (рис. 160, *в*): более высокий уровень, соответствующий орбиталям d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ (их принято обозначать d_γ или ε_g), и более низкий уровень, отвечающий орбиталям d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} (эти орбитали обозначают d_ε или t_{2g}).

Разница в энергиях уровней d_γ и d_ε, называемая энергией расщепления, обозначается буквой Δ; ее можно эксперимен-

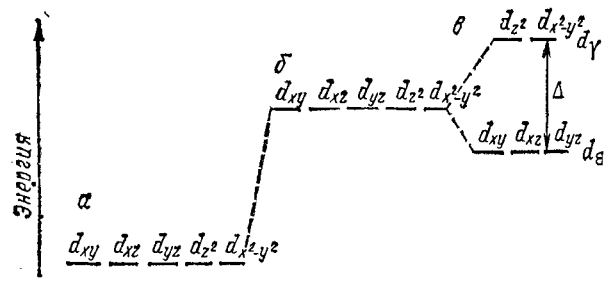


Рис. 160. Схема энергетических уровней d-орбиталей центрального иона:
а — свободный ион; *б* — ион в гипотетическом сферическом поле; *в* — ион в октаэдрическом поле лигандов.

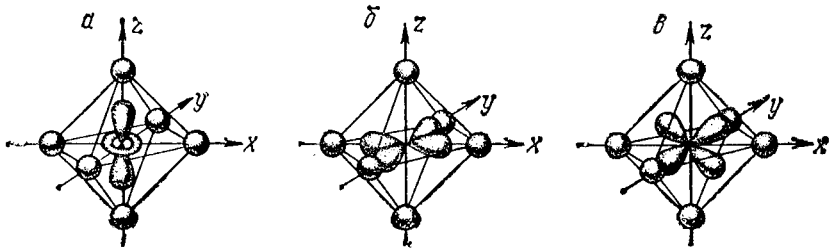


Рис. 161. Орбитали d_{z^2} (*а*), $d_{x^2-y^2}$ (*б*) и d_{xz} (*в*) в октаэдрическом поле лигандов (лиганды условно изображены в виде шариков).

тально определить по спектрам поглощения комплексных соединений. Значение Δ зависит как от природы центрального атома, так и от природы лигандов: лиганды, создающие сильное поле, вызывают большее расщепление энергетических уровней, т. е. более высокое значение Δ.

По величине энергии расщепления лиганды располагаются в следующем порядке (так называемый спектрохимический ряд*):

$$\underset{\text{сильное поле}}{CO,\ CN^- > \text{этилендиамин (En)}} > \underset{\text{среднее поле}}{NH_3 > SCN^- > H_2O > OH^- > F^-} > \underset{\text{слабое поле}}{Cl^- > Br^- > I^-}$$

В начале этого ряда находятся лиганды, создающие наиболее сильное поле, в конце — создающие слабое поле.

Электроны центрального иона распределяются по *d*-орбиталям так, чтобы образовалась система с минимальной энергией. Это может быть достигнуто двумя способами: размещением электронов на d_ε-орбиталях, отвечающих более низкой энергии, или равномерным распределением их по всем *d*-орбиталям, в соответствии с правилом Хунда (см. § 32). Если общее число электронов, находящихся на *d*-орбиталях центрального иона, не превышает трех, то они размещаются на орбиталях более низкого энергетического уровня d_ε по правилу Хунда. Так, у иона Cr^{3+}, имеющего электронную конфигурацию внешнего слоя $3d^3$, каждый из трех *d*-электронов занимает одну из трех d_ε-орбиталей.

Иное положение складывается, когда на *d*-орбиталях центрального иона находится большее число электронов. Размещение их в соответствии с правилом Хунда требует затраты энергии для перевода некоторых электронов на d_γ-орбитали. С другой стороны, при размещении максимального числа электронов на d_ε-орбиталях нарушается правило Хунда и, следовательно, необходима затрата

* Взаимное расположение лигандов с близкими энергиями расщепления может несколько изменяться при переходе к другому центральному атому или даже при изменении степени окисленности центрального атома.

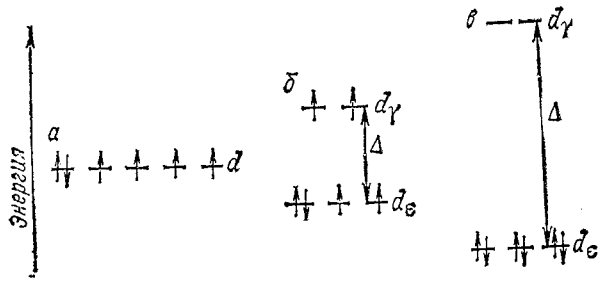


Рис. 162. Распределение электронов иона Co^{3+} по *d*-орбиталям:

а—в гипотетическом сферическом поле; *б*—в слабом октаэдрическом поле лигандов (комплекс $[CoF_6]^{3-}$); *в*—в сильном октаэдрическом поле лигандов (комплекс $[Co(CN)_6]^{3-}$).

энергии для перевода некоторых электронов на орбитали, на которых уже имеется по одному электрону. Поэтому в случае слабого поля, т. е. небольшой величины энергии расщепления, энергетически более выгодным оказывается равномерное распределение *d*-электронов по всем *d*-орбиталям (в соответствии с правилом Хунда); при этом центральный ион сохраняет высокое значение спина, так что образуется высокоспиновый парамагнитный комплекс. В случае же сильного поля (высокое значение энергии расщепления) энергетически более выгодным будет размещение максимального числа электронов на d_ε-орбиталях; при этом создается низкоспиновый диамагнитный комплекс.

С этой точки зрения понятно, почему, например, комплекс $[CoF_6]^{3-}$ парамагнитен, а комплекс $[Co(CN)_6]^{3-}$ диамагнитен. Положение лигандов F^- и CN^- в спектрохимическом ряду (см. выше) показывает, что ионам CN^- соответствует значительно более высокая энергия расщепления Δ, чем ионам F^-. Поэтому в рассматриваемых комплексах электроны центрального иона Co^{3+} распределяются по *d*-орбиталям так, как это показано на рис. 162: комплекс $[CoF_6]^{3-}$ — высокоспиновый, а комплекс $[Co(CN)_6]^{3-}$ — низкоспиновый.

Мы рассмотрели теорию кристаллического поля в приложении к комплексам с октаэдрическим расположением (октаэдрической координацией) лигандов. С аналогичных позиций могут быть рассмотрены и свойства комплексов с иной, например тетраэдрической, координацией.

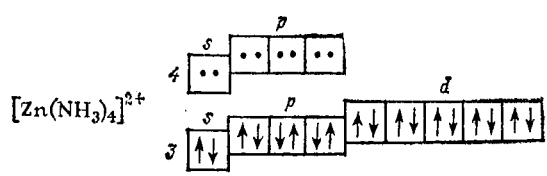
На основе теории кристаллического поля удается объяснить не только магнитные свойства комплексных соединений, но и их специфическую окраску. Так, в комплексе $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ион Ti^{3+} имеет один *d*-электрон (электронная конфигурация d^1). В нормальном (невозбужденном) состоянии этот электрон находится на одной из d_ε-орбиталей, но при затрате некоторой энергии ($\Delta = 238$ кДж/моль) может возбуждаться и переходить на d_γ-орбиталь. Длина волны света, поглощаемого при этом переходе и соответствующего указанной энергии, равна 500 нм: это и обусловливает фиолетовую окраску комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. При таком рассмотрении становится понятным, почему комплексы, образованные ионами Cu^+, Ag^+, Zn^{2+} и Cd^{2+}, как правило, бесцветны; эти ионы имеют электронную конфигурацию d^{10}, так что все *d*-орбитали заполнены и переход электронов с d_ε на d_γ-орбитали невозможен. Ион же Cu^{2+} образует окрашенные комплексы: он обладает электронной конфигурацией d^9, так что один из d_ε-электронов может при возбуждении переходить на d_γ-орбиталь.

Хотя теория кристаллического поля оказалась плодотворной в трактовке магнитных, оптических и некоторых других свойств комплексных соединений, она не смогла объяснить положения лигандов в спектрохимическом ряду, а также сам факт образования некоторых комплексов, например, так называемых «сэндвичевых» соединений — дибензолхрома $Cr(C_6H_6)_2$, ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$ и их аналогов. Дело в том, что теория кристаллического поля, учитывая влияние лигандов на центральный ион, не принимает во внимание участия электронов лигандов в образовании химических связей с центральным ионом. Поэтому применение теории кристаллического поля ограничено, главным образом, комплексными соединениями с преимущественно ионным характером связи между центральным атомом и лигандами.

Метод валентных связей в приложении к комплексным соединениям базируется на тех же представлениях, что и в простых соединениях (см. §§ 39—44). При этом принимается во внимание, что химические связи, возникающие при комплексообразовании имеют донорно-акцепторное происхождение, т. е. образуются за счет неподеленной электронной пары одного из взаимодействующих атомов и свободной орбитали другого атома. Рассмотрим с этих позиций строение некоторых комплексных соединений.

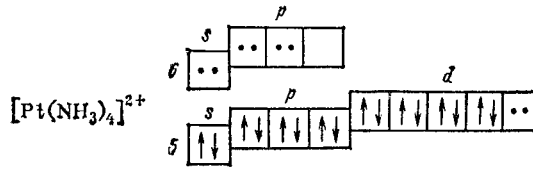
В молекуле аммиака атом азота находится в состоянии sp^3-гибридизации, причем на одной из его гибридных орбиталей находится неподеленная электронная пара. Поэтому при донорно-акцепторном взаимодействии молекулы NH_3 с ионом H^+ образуется ион NH_4^+, имеющий тетраэдрическую конфигурацию. Аналогично построен комплексный ион $[BF]_4^-$: здесь донором электронной пары служит анион F^-, а акцептором — атом бора в молекуле BF_3, обладающий незанятой орбиталью внешнего электронного слоя и переходящий при комплексообразовании в состояние sp^3-гибридизации.

Такую же геометрическую конфигурацию (тетраэдр) имеют некоторые комплексы элементов подгруппы цинка, например $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[HgI_4]^{2-}$. Так, в комплексе $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ион цинка предоставляет для электронных пар лигандов (условно показанных на схеме точками) одну $4s$- и три $4p$-орбитали



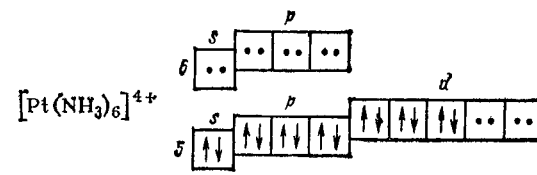
причем осуществляется sp^3-гибридизация, соответствующая размещению лигандов в вершинах тетраэдра (тетраэдрическая координация).

Ионы *d*-элементов с четырьмя занятыми *d*-орбиталями (Pt^{2+}, Pd^{2+}, Au^{3+}) при координационном числе 4 предоставляют для электронных пар лигандов одну $(n-1)d$-, одну *ns*- и две *np*-орбитали, например, в комплексе $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$:



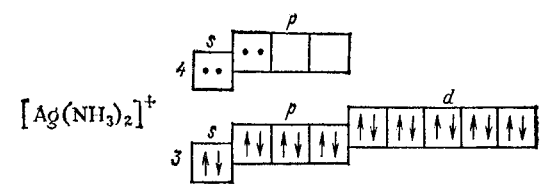
При этом осуществляется гибридизация dsp^2, отвечающая размещению лигандов в вершинах квадрата (квадратная координация). Поэтому такие комплексы, как $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[PtCl_4]^{2-}$, обладают структурой плоского квадрата.

Координационному числу 6 соответствует гибридизация d^2sp^3 и октаэдрическое расположение лигандов. Такая координация имеет место, например, в комплексах платины (IV):



Такая же октаэдрическая координация осуществляется в комплексах $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[RhCl_6]^{3-}$ и др.

Координационному числу 2 отвечает гибридизация *sp*-типа и линейная координация лигандов, например, в комплексе $[Ag(NH_3)_2]^+$:



Рассмотренные примеры показывают, что метод ВС успешно объясняет определенные значения координационных чисел и геометрические формы комплексных частиц. Правильно описываются с позиций этого метода и различия в магнитных свойствах (диамагнитность или парамагнитность) комплексных соединений. Однако некоторые их свойства (например, спектры поглощения) не находят с позиций метода ВС удовлетворительного объяснения. Кроме того, взаимодействие между центральным атомом и лигандами в комплексных соединениях не сводится только к передаче электронов от лиганда. Существуют лиганды, которые способны

принимать электроны металла на вакантные орбитали, например на свободные d-орбитали (в молекуле PF_3 или в ионе $SnCl_3^-$), или на незаполненные разрыхляющие орбитали (в молекулах C_2H_4, CO, NO). Такие лиганды называют π-акцепторами, а связь их с центральным атомом π-дативной. Строение многих из открытых в последнее время комплексных соединений, например «сэндвичевых», нельзя объяснить с точки зрения метода ВС.

Метод молекулярных орбиталей. Молекулярные орбитали в комплексных соединениях образуются по тому же принципу и обладают теми же свойствами, что и молекулярные орбитали в двухатомных молекулах (см. § 45). Отличие заключается в том, что в комплексных соединениях МО являются многоцентровыми, делокализованными, подобно тому, что имеет место, например, в молекуле бензола (см. § 167).

Метод МО стал в настоящее время ведущим, наиболее плодотворным в теории строения комплексных соединений. В частности, он успешно объясняет строение и свойства уже упоминавшихся «сэндвичевых» соединений, например $Cr(C_6H_6)_2$, $Fe(C_5H_5)_2$, в которых центральный атом находится между циклическими органическими молекулами и связан с ними делокализованными многоцентровыми связями. Приложение метода МО к объяснению строения комплексных соединений рассматривается в специальных руководствах.

207. Диссоциация комплексных соединений в растворах. Мы уже говорили о том, что внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения сильно различаются по устойчивости; частицы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом преимущественно электростатическими силами и легко отщепляются в водном растворе.

Эта диссоциация называется первичной, она протекает почти нацело, по типу диссоциации сильных электролитов. Лиганды, находящиеся во внутренней сфере, связаны с центральным атомом значительно прочнее и отщепляются лишь в небольшой степени. Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения носит название вторичной диссоциации. Например, диссоциацию комплекса $[Ag(NH_3)_2]Cl$ можно записать так:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- \text{ — первичная диссоциация}$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3 \text{ — вторичная диссоциация}$$

Вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами. В этом можно убедиться на основании следующих реакций. Если на раствор, содержащий комплексный ион $[Ag(NH_3)_2]^+$, подействовать раствором какого-нибудь хлорида, то осадка не образуется, хотя из растворов обычных солей серебра при добавлении хлоридов выделяется осадок хлорида серебра. Очевидно, концентрация ионов серебра в аммиачном растворе слишком мала, чтобы при

введении в него даже избытка хлорид-ионов можно было бы достигнуть значения произведения растворимости хлорида серебра ($ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$). Однако после прибавления к раствору комплекса иодида калия выпадает осадок иодида серебра. Это доказывает, что ионы серебра все же имеются в растворе. Как ни мала их концентрация, но она оказывается достаточной для образования осадка, так как произведение растворимости иодида серебра AgI составляет только $1 \cdot 10^{-16}$, т. е. значительно меньше, чем у хлорида серебра. Точно так же при действии сероводорода получается осадок сульфида серебра Ag_2S, произведение растворимости которого равно 10^{-51}.

Уравнение протекающих реакций можно записать так:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- \longrightarrow AgI\downarrow + 2NH_3$$

$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + H_2S \longrightarrow Ag_2S\downarrow + 2NH_3 + 2NH_4^+$$

Диссоциация ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$, согласно приведенному выше уравнению, как и диссоциация всякого слабого электролита, подчиняется закону действия масс и может быть охарактеризована соответствующей константой равновесия, называемой константой нестойкости комплексного иона:

$$K_{нест} = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$$

Константы нестойкости для различных комплексных ионов весьма различны и могут служить мерой устойчивости комплекса. Константы нестойкости, в выражения которых входят концентрации ионов и молекул, называются «концентрационными». Более строгими и не зависящими от концентраций и ионной силы раствора являются константы нестойкости, содержащие вместо концентраций активности ионов и молекул. В разбавленных растворах эти два различных выражения констант нестойкости совпадают друг с другом.

Из приведенной формулы видно, что чем меньше концентрация продуктов распада, т. е. чем устойчивее комплекс, тем меньше его константа нестойкости. Наиболее устойчивые в растворах комплексные частицы имеют наименьшие константы нестойкости. Так, среди однотипных соединений

	$[Ag(NO_2)_2]^-$	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$[Ag(CN)_2]^-$
$K_{нест}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$6{,}8 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-21}$

устойчивость комплекса возрастает при переходе от $[Ag(NO_2)_2]^-$ к $[Ag(CN)_2]^-$. Ион $[Ag(CN)_2]^-$ настолько стоек, что даже прибавление иодида калия к раствору комплексной соли не приводит к образованию осадка иодида серебра. Но при действии сероводорода, ввиду ничтожно малого значения произведения растворимости сульфида серебра, все же выпадает осадок сульфида серебра.

В последнее время для характеристики устойчивости комплексных соединений предпочитают пользоваться величиной, обратной константе нестойкости, называемой константой устойчивости. Для иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ константа устойчивости равна:

$$K_{уст} = \frac{1}{K_{нест}} = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

До сих пор шла речь об общих константах нестойкости и устойчивости, относящихся к распаду комплекса на конечные продукты. В действительности же в растворах имеет место ступенчатая диссоциация комплекса, аналогично ступенчатой диссоциации слабых электролитов, например многоосновных кислот.

Так, в водном растворе $K_2[PtCl_4]$ присутствуют в различных соотношениях все комплексы, участвующие в равновесиях:

$$[PtCl_4]^{2-} + H_2O \overset{K_4}{\rightleftarrows} [PtCl_3H_2O]^- + Cl^-$$

$$[PtCl_3H_2O]^- + H_2O \overset{K_3}{\rightleftarrows} [PtCl_2(H_2O)_2] + Cl^-$$

$$[PtCl_2(H_2O)_2] + H_2O \overset{K_2}{\rightleftarrows} [Pt(H_2O)_3Cl]^+ + Cl^-$$

$$[Pt(H_2O)_3Cl]^+ + H_2O \overset{K_1}{\rightleftarrows} [Pt(H_2O)_4]^{2+} + Cl^-$$

Каждое из этих равновесий характеризуется своей ступенчатой константой нестойкости K_4, K_3 и т. д. По мере отщепления хлорид-ионов заряд комплекса становится все более положительным, а число ионов Cl^- в комплексе уменьшается. В результате последовательный отрыв хлорид-ионов все в большей степени затрудняется. Поэтому между ступенчатыми константами нестойкости иона $[PtCl_4]^{2-}$ имеет место соотношение: $K_4 > K_3 > K_2 > K_1$.

Такое изменение в значениях последовательных констант нестойкости носит общий характер *. Значение общей константы нестойкости равно произведению всех ступенчатых констант.

Значения констант нестойкости и устойчивости приводятся в справочниках по химии. С помощью этих величин можно предсказать течение реакций между комплексными соединениями: при сильном различии констант устойчивости реакция пойдет в сторону образования комплекса с большей константой устойчивости или, что равноценно, с меньшей константой нестойкости. Например, для иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ $K_{нест} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$, а для иона NH_4^+ $K_{нест} = 5{,}4 \cdot 10^{-1}$; поэтому под действием кислот аммиакат серебра разрушается с образованием ионов Ag^+ и NH_4^+:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2H^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_4^+$$

* Имеется небольшое число отклонений, вызываемых диспропорционированием или действием дополнительных факторов, приводящих к предпочтительной стабилизации одной из равновесных форм.

Комплекс же $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ($K_{нест} = 5 \cdot 10^{-34}$) не разрушается при комнатной температуре даже в концентрированной соляной кислоте.

Процессы комплексообразования широко используются в аналитической химии. При выборе условий наиболее эффективного разделения ионов исходят из соотношения констант устойчивости образуемых ими комплексных соединений.

Например, катионы Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} дают устойчивые растворимые аммиакаты, а Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} менее склонны к комплексообразованию с аммиаком и осаждаются при действии аммиака в виде гидроксидов. Это позволяет разделить действием аммиака эти две группы катионов. Подобного рода соображения могут быть использованы для разделения анионов: так, можно осадить смесь хлоридов и иодидов в виде AgCl и AgI и далее обработать ее аммиаком — в раствор перейдет только AgCl, а AgI останется в осадке. Для того чтобы растворить AgI, нужно применить лиганд, связывающий ион Ag^+ значительно прочнее, например CN^-, так как для комплекса $[Ag(CN)_2]^-$ $K_{нест} = 1 \cdot 10^{-21}$. В растворе KCN иодид серебра растворяется с образованием $K[Ag(CN)_2]$:

$$AgI + 2KCN \longrightarrow K[Ag(CN)_2] + KI$$

Константы устойчивости однотипных комплексов зависят от ряда факторов, и прежде всего от природы центрального атома и лигандов. В комплексах с центральными ионами, обладающими слабой поляризующей способностью, например с ионами щелочных и щелочноземельных металлов, устойчивость растет по мере увеличения интенсивности электростатического взаимодействия между центральным ионом и лигандами: чем больше заряды центрального иона и лигандов и чем меньше их радиусы, тем выше устойчивость комплексов. Эти катионы образуют более устойчивые комплексы с лигандами, содержащими элементы малых периодов (кислород, азот) и с ионами F^-.

Для другой большой группы комплексообразователей — катионов платиновых металлов, ионов Hg^{2+}, Ag^+, Au^{3+}, у которых поляризующая способность выражена сильно и характер связи центрального атома с лигандами приближается к ковалентному, — наиболее устойчивы комплексы с легко поляризующимися лигандами. К последним относятся, например, ионы I^- и лиганды, содержащие атомы P и S.

208. Влияние координации на свойства лигандов и центрального атома. Взаимное влияние лигандов. Координация сопряжена с изменением электронной конфигурации лигандов и в результате приводит к изменению их свойств. Это хорошо видно на примере кислотно-основных свойств комплексных соединений. В то время как свободный аммиак обладает в водном растворе основными свойствами, комплекс $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ проявляет свойства кислоты и вступает в обратимую реакцию со щелочью:

$$[Pt(NH_3)_6]^{4-} + OH^- \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+} + H_2O$$

Причина изменения свойств аммиака заключается в том, что при его координации происходит смещение электронной плотности к положительно заряженному центральному атому. В результате

эффективный отрицательный заряд атома азота в молекуле NH_3 резко снижается, что и облегчает отщепление протона.

Аналогично ведут себя в поле катионов некоторых переходных металлов и другие полярные или легко поляризующиеся молекулы, способные проявлять протонодонорные свойства — H_2O, NH_2OH, органические амины. Выступая в качестве лигандов, они способны к отщеплению протона в водных растворах и с точки зрения протонной теории кислот и оснований (стр. 237) ведут себя как кислоты. Например, взаимодействие гидратированного иона меди с водой следует записать так:

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Cu(H_2O)_3OH]^+ + H_3O^+$$

Это уравнение выражает процесс гидролиза иона меди. Таким образом, гидролиз катионов в водных растворах можно рассматривать как кислотную диссоциацию воды в аквакомплексах.

Если в комплексном соединении одновременно содержатся протонодонорная молекула лиганда (например, H_2O, NH_3) и молекула того же лиганда, отщепившая протон и способная, следовательно, к его присоединению (например, OH^-, NH_2^-), то такое комплексное соединение будет амфотерным. Так, комплекс $[Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+}$ в реакции со щелочью ведет себя как кислота, а в реакции с кислотой — как основание:

$$\underset{\text{кислота}}{[Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+}} + \underset{\text{основание}}{OH^-} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_4(NH_2)_2]^{2+} + H_2O$$

$$\underset{\text{основание}}{[Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+}} + \underset{\text{кислота}}{H_3O^+} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_6]^{4+} + H_2O$$

Соединение, содержащее только депротонированные ионы (OH^-, NH_2^-, NH_2O^- и т. п.), является уже только основанием.

Основные положения теории кислотно-основных свойств комплексных соединений были разработаны А. А. Гринбергом *.

Центральный ион также меняет свои свойства в результате комплексообразования, что можно видеть, например, по изменению соответствующего электродного потенциала. Так, стандартный электродный потенциал ε° системы Fe^{3+}/Fe^{2+} в водном растворе равен $+0{,}771$ В. Если же взять цианидные комплексы, содержащие железо в степени окисленности $+2$ и $+3$, то для системы $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ $\varepsilon^\circ = +0{,}36$ В, из чего следует, что эта система обладает более слабыми окислительными свойствами, чем система Fe^{2+}/Fe^{3+}. В данном, наиболее типичном случае переход

* Александр Абрамович Гринберг (1898—1966), крупный советский химик-неорганик, академик, лауреат Государственной премии. Основные труды А. А. Гринберга посвящены изучению пространственного строения, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств комплексных соединений. Им сделан ряд ценных обобщений о влиянии координации на свойства центрального атома и лигандов, о реакционной способности комплексных соединений.

от гидратированных ионов к более устойчивым комплексам сопровождается преимущественной стабилизацией комплексного иона, содержащего центральный атом в высшей степени окисленности, вследствие чего окислительная способность этого иона ослабляется.

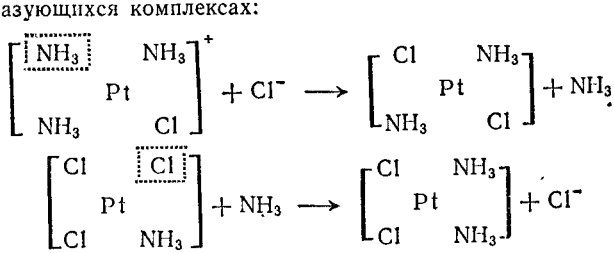
Кроме влияния комплексообразования на свойства лигандов и центрального атома, существует и взаимное влияние лигандов в комплексах. Наиболее ярким его проявлением является *транс*-влияние, открытое И. И. Черняевым *. Суть этого явления заключается в том, что в комплексах, для которых возможны *цис*- и *транс*-изомеры, взаимное влияние лигандов наиболее сильно проявляется при их размещении в *транс*-положении по отношению друг к другу.

Некоторые лиганды (их называют *транс*-активными) ослабляют воздействие центрального атома на свойства лиганда, находящегося в *транс*-положении по отношению к рассматриваемому лиганду, и приближают их к свойствам свободного лиганда. Примером проявления *транс*-влияния может служить получение изомерных диамминов платины(II). При нагревании тетраамминов платины(II) с концентрированной HCl обычно получаются *транс*-изомеры, а при действии аммиака на $K_2[PtCl_4]$ — *цис*-изомеры:

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl \longrightarrow \underset{\textit{транс}\text{-изомер}}{[Pt(NH_3)_2Cl_2]} + 2NH_4Cl$$

$$K_2[PtCl_4] + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\textit{цис}\text{-изомер}}{[Pt(NH_3)_2Cl_2]} + 2KCl$$

Это объясняется бóльшим *транс*-влиянием иона Cl^- по сравнению с молекулой NH_3, что и определяет наиболее лабильный лиганд (обведен) в промежуточно образующихся комплексах:



Кинетические характеристики реакций замещения также служат основанием для оценки *транс*-влияния лигандов. Лиганды, по их способности ускорять процесс замещения *транс*-расположенного лиганда, располагаются в ряд CN^-, C_2H_4, $CO > NO_2^-$, I^-, $SCN^- > Br^- > Cl^- > OH^- > NH_3 > H_2O$.

транс-Влияние установлено в основном при изучении комплексов Pt(II), но оно проявляется и в комплексах с центральными ионами Pt(IV), Co(III), Au(III), Pd(II), Rh(I). *транс*-Влияние является электронным эффектом и связано с изменением электронной плотности. Одна из первых и наиболее наглядных попыток его объяснения была сделана на основе поляризационных представлений: лиганды с бóльшим *транс*-влиянием имеют легко деформируемую электронную оболочку и являются хорошими восстановителями

* Илья Ильич Черняев (1893—1966), крупный советский химик-неорганик, академик, лауреат Государственных премий, ученик Л. А. Чугаева. Работал в области химии комплексных соединений, главным образом платины и платиновых металлов. В 1926 г. открыл явление *транс*-влияния, что позволило осуществить направленный синтез целого ряда комплексных соединений. И. И. Черняев — один из организаторов промышленности платины и платиновых металлов в СССР.

(А. А. Гринберг, Б. В. Некрасов). В дальнейшем оказалось, что необходимо также учитывать и способность лиганда к π-акцепторному взаимодействию с центральным атомом.

А. А. Гринбергом и его школой было обнаружено, что кроме *транс*-влияния имеет место и *цис*-влияние лигандов, хотя этот вид взаимного влияния лигандов обычно проявляется в более слабой форме. Изменение свойств центрального атома и лигандов при комплексообразовании, а также существование *транс*- и *цис*-влияния лигандов полностью согласуется с теорией химического строения А. М. Бутлерова, учитывающей все виды взаимного влияния атома и групп атомов в молекулах (см. §§ 38 и 162).

Глава XIX ВТОРАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ВТОРОЙ ГРУППЫ

В главную подгруппу II группы входят элементы *бериллий*, *магний*, *кальций*, *стронций*, *барий* и *радий*. Все эти элементы, кроме бериллия, обладают ярко выраженными металлическими свойствами. В свободном состоянии они представляют собой серебристо-белые вещества, более твердые, чем щелочные металлы, с довольно высокими температурами плавления. По плотности все они, кроме радия, относятся к легким металлам. Их важнейшие свойства приведены в табл. 32.

Первые два члена рассматриваемой подгруппы занимают в ней несколько особое положение, отличаясь во многих отношениях от остальных четырех элементов. Бериллий по некоторым своим свойствам приближается к алюминию («диагональное сходство» — см. стр. 590).

Все изотопы последнего элемента подгруппы — радия — радиоактивны. Долгоживущий изотоп ^{226}Ra раньше использовался в радиотерапии; в настоящее время его заменили более дешевыми изотопами других элементов, образующимися в ядерных реакторах.

В наружном электронном слое атомы элементов этой подгруппы имеют два электрона, во втором снаружи слое у бериллия находится два электрона, а у остальных элементов — восемь. Два электрона внешнего слоя сравнительно легко отщепляются от атомов, которые превращаются при этом в положительные двухзарядные ионы. Поэтому в отношении химической активности эти элементы лишь немного уступают щелочным металлам. Подобно последним, они довольно быстро окисляются на воздухе и могут вытеснять водород из воды при комнатной температуре. Однако бериллий и магний взаимодействуют с водой очень медленно, так как образующиеся при этом гидроксиды малорастворимы в воде; покрывая поверхность металла, они затрудняют дальнейшее течение реакции. Остальные четыре металла ввиду лучшей растворимости их гидроксидов реагируют с водой значительно энергичнее,

Таблица 32. **Некоторые свойства бериллия, магния, радия и щелочноземельных металлов**

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Строение внешнего электронного слоя атома	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Радиус атома, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
Энергия ионизации атома						
$Э \rightarrow Э^+$, эВ	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
$Э^+ \rightarrow Э^{2+}$, эВ	18,21	15,03	11,87	11,03	10,00	10,15
Радиус иона $Э^{2+}$, нм	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138	0,144
Стандартная энтальпия атомизации металла при 25 °С, кДж на 1 моль атомов	320,5	150,2	192,5	164,0	175,7	130
Плотность, г/см^3	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	Примерно 6
Температура плавления, °С	1285	650	842	770	727	969
Температура кипения, °С	2470	1095	1495	1390	Примерно 1860	Примерно 1500
Стандартный электродный потенциал процесса $Э^{2+} + 2e^- = Э$, В	—1,847	—2,363	—2,866	—2,888	—2,905	Примерно — 2,92

Входящие в состав главной подгруппы кальций, стронций и барий издавна получили название щелочноземельных металлов. Происхождение этого названия связано с тем, что гидроксиды кальция, стронция и бария, так же, как и гидроксиды натрия и калия, обладают щелочными свойствами, оксиды же этих металлов по их тугоплавкости сходны с оксидами алюминия и тяжелых металлов, носившими прежде общее название земель.

При сжигании щелочноземельных металлов всегда получаются оксиды. Пероксиды, поскольку они вообще образуются, гораздо менее стойки, чем пероксиды щелочных металлов.

Оксиды кальция, стронция и бария непосредственно соединяются с водой, образуя гидроксиды. Растворимость последних сильно увеличивается при переходе от кальция к следующим щелочноземельным металлам. В такой же последовательности увеличиваются и основные свойства гидроксидов.

Щелочноземельные металлы могут соединяться с водородом, образуя гидриды, аналогичные гидридам щелочных металлов (например, CaH_2).

Замечательна склонность щелочноземельных металлов соединяться с азотом, возрастающая по мере увеличения их атомной

массы. Уже при комнатной температуре щелочноземельные металлы медленно соединяются с азотом, образуя нитриды.

В отличие от солей щелочных металлов, многие из солей щелочноземельных металлов малорастворимы в воде. К таким солям относятся карбонаты, сульфаты, фосфаты и некоторые другие.

Во всех своих соединениях щелочноземельные металлы имеют степень окисленности +2.

209. Бериллий (Beryllium). Бериллий мало распространен в земной коре [0,0004 % (масс.)]. Он входит в состав некоторых минералов, из которых чаще всего встречается *берилл* $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. Некоторые разновидности берилла, окрашенные примесями в различные цвета, относятся к драгоценным камням. Таковы, например, зеленые изумруды, голубовато-зеленые аквамарины.

Металлический бериллий получают электролизом расплавов его соединений, главным образом хлорида бериллия. Электролитом служит расплав, содержащий 50 % (масс.) $BeCl_2$ и 50 % (масс.) NaCl; использование расплава такого состава позволяет понизить температуру, при которой проводят электролиз, до 300 °С (чистый хлорид бериллия плавится при 440 °С).

Бериллий очень твердый, хрупкий, белый, легкий металл. Он коррозионно стоек вследствие образования на его поверхности оксидной пленки, обладающей защитными свойствами. Вода почти не действует на бериллий; в кислотах же он легко растворяется с выделением водорода.

Для бериллия характерно, что в водных растворах щелочей он тоже растворяется; при этом образуются гидроксобериллаты:

$$Be + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2\uparrow$$

тетрагидроксобериллат натрия

Металлический бериллий обладает многими замечательными свойствами. Тонкие пластинки бериллия хорошо пропускают рентгеновские лучи и служат незаменимым материалом для изготовления окошек рентгеновских трубок, через которые лучи выходят наружу. Главной областью применения бериллия являются сплавы, в которые этот металл вводится как легирующая добавка. Кроме бериллиевых бронз (см. § 200), применяются сплавы никеля с 2—4 % Be, которые по коррозионной стойкости, прочности и упругости сравнимы с высококачественными нержавеющими сталями, а в некоторых отношениях превосходят их. Они применяются для изготовления пружин и хирургических инструментов. Небольшие добавки бериллия к магниевым сплавам повышают их коррозионную стойкость. Такие сплавы, а также сплавы алюминия с бериллием применяются в авиастроении. Бериллий — один из лучших замедлителей и отражателей нейтронов в высокотемпературных

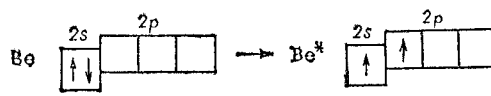
ядерных реакторах. В связи с ценными свойствами бериллия производство его быстро растет.

Как уже указывалось, второй снаружи электронный слой атома бериллия построен иначе, чем у остальных элементов подгруппы: он содержит не восемь, а только два электрона. Поэтому, в сравнении с другими элементами подгруппы (см. табл. 32), радиус атома, а в особенности иона, бериллия непропорционально мал, энергия его ионизации велика, а кристаллическая решетка очень прочна (высокая температура плавления и большая энтальпия атомизации).

Отличие строения атома бериллия от строения атома магния и щелочноземельных элементов сказывается и на свойствах его соединений. Так, $Be(OH)_2$ — единственное в подгруппе основание, обладающее амфотерными свойствами (см. ниже). Кроме того, для щелочноземельных металлов и магния характерно образование ионных соединений, тогда как атомы бериллия обычно связаны с атомами других элементов скорее ковалентной связью, чем ионной.

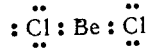
По своим химическим свойствам бериллий в значительной степени сходен с алюминием, находящимся в третьем периоде и в третьей группе периодической системы, т. е. правее и ниже бериллия. Это явление, носящее название *диагонального сходства*, наблюдается не только у бериллия, но и у некоторых других элементов. Например, бор по многим химическим свойствам сходен с кремнием.

При образовании соединений типа BeX_2, например $BeCl_2$, атомы бериллия переходят в возбужденное состояние:



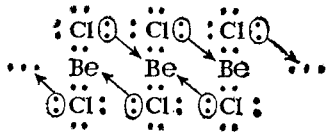
При этом за счет распаривания электронов образуются две ковалентные связи и происходит *sp*-гибридизация: валентные электроны образуют два равноценных *sp*-гибридных облака, вытянутых в противоположных направлениях. Таким образом, молекулы BeX_2 имеют линейное строение. Более подробно *sp*-гибридизация орбиталей в атоме бериллия рассмотрена в § 43; см. также рис. 39 на стр. 130.

Общее число валентных электронов в молекулах, подобных $BeCl_2$, недостаточно для того, чтобы целиком заполнить внешний электронный слой атома бериллия. Поэтому такие молекулы называют *электронодефицитными*. Так, в молекуле $BeCl_2$



в наружном слое атома бериллия находятся всего четыре электрона. Поэтому атом бериллия способен быть акцептором элек-

тронных пар и образовывать еще две ковалентные связи по донорно-акцепторному способу. В то же время каждый атом хлора, входящий в состав молекулы $BeCl_2$, обладает неподеленными электронными парами и может выступать в качестве их донора. Поэтому при охлаждении газообразного хлорида бериллия между отдельными молекулами $BeCl_2$ возникают новые ковалентные связи в соответствии со схемой:



В итоге, при конденсации хлорида бериллия образуются линейные полимерные цепи, в которых атомы хлора играют роль мостиков, связывающих атомы бериллия. Атомы, выполняющие такую функцию, называются мостиковыми атомами. Схема строения линейного полимера $BeCl_2$ изображена на рис. 163. Видно, что ковалентность и координационное число бериллия в твердом $BeCl_2$ равны четырем.

Это значение ковалентности и координационного числа характерно для многих устойчивых соединений бериллия. Так, при взаимодействии BeF_2 с фторидами щелочных металлов образуются комплексные фтороберpalлаты, содержащие ион BeF_4^{2-}, например:

$$BeF_2 + 2KF = K_2[BeF_4]$$

тетрафторобериллат калия

Здесь атом бериллия находится в состоянии sp^3-гибридизации, благодаря чему ион BeF_4^{2-} построен в форме тетраэдра. Тетраэдрическое расположение атомов бериллия и кислорода характерно и для кристаллического оксида бериллия. В водных растворах ион бериллия, по-видимому, находится также в виде тетраэдрических аквакомплексов $[Be(H_2O)_4]^{2+}$.

Оксид бериллия BeO — белое, очень тугоплавкое вещество. Применяется в качестве химически устойчивого огнеупорного материала (в реактивных двигателях, для изготовления тиглей, в электротехнике) и как конструкционный материал в ядерных реакторах.

Гидроксид бериллия $Be(OH)_2$ имеет ясно выраженный амфотерный характер, чем резко отличается от гидроксидов

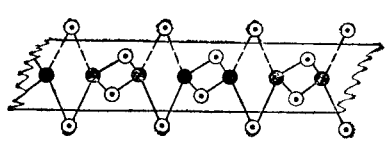


Рис. 163. Схема строения линейного полимера $(BeCl_2)_n$:

черные кружки — атомы алюминия, светлые — атомы хлора.

щелочноземельных металлов. В воде он практически нерастворим, но легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах, в последнем случае с образованием гидроксобериллатов:

$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Be(OH)_4]$$

Кислотные свойства гидроксида бериллия выражены очень слабо, поэтому в водном растворе бериллаты сильно гидролизуются.

Большинство солей бериллия, в том числе и сульфат, хорошо растворимы в воде, тогда как сульфаты щелочноземельных металлов в воде практически нерастворимы. В водных растворах ионы Be^{2+} подвергаются гидролизу, благодаря чему растворы солей бериллия имеют кислую реакцию.

Все соединения бериллия токсичны. В частности, весьма опасно пребывание в атмосфере, содержащей пыль бериллия или его соединений.

210. Магний (Magnesium). Магний весьма распространен в природе. В больших количествах он встречается в виде карбоната магния, образуя минералы *магнезит* $MgCO_3$ и *доломит* $MgCO_3 \cdot CaCO_3$. Сульфат и хлорид магния входят в состав калийных минералов — *каинита* $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ и *карналлита* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Ион Mg^{2+} содержится в морской воде, сообщая ей горький вкус. Общее количество магния в земной коре составляет около 2 % (масс.).

Магний получают главным образом электролитическим методом. Электролизу подвергают расплавы хлорида магния или обезвоженного карналлита.

Магний — серебристо-белый, очень легкий металл. На воздухе он мало изменяется, так как быстро покрывается тонким слоем оксида, защищающим его от дальнейшего окисления.

Хотя магний стоит в ряду напряжений далеко впереди водорода, но, как мы уже говорили, воду он разлагает очень медленно вследствие образования малорастворимого гидроксида магния. В кислотах магний легко растворяется с выделением водорода. Щелочи на магний не действуют. При нагревании на воздухе магний сгорает, образуя оксид магния MgO и небольшое количество нитрида магния Mg_3N_2.

Главная область применения металлического магния — это получение на его основе различных легких сплавов. Прибавка к магнию небольших количеств других металлов резко изменяет его механические свойства, сообщая сплаву значительную твердость, прочность и сопротивляемость коррозии. Особенно ценными свойствами обладают сплавы, называемые электронами. Они относятся к трем системам: Mg—Al—Zn, Mg—Mn и Mg—Zn—Zr. Наиболее широкое применение имеют сплавы системы Mg—Al—Zn, содержащие от 3 до 10 % Al и от 0,2 до 3 % Zn. Достоинством магниевых сплавов является их малая плотность (около 1,8 г/см^3). Они используются прежде всего в ракетной технике и в авиастрое-

нии, а также в авто-, мото-, приборостроении. Недостаток сплавов магния — их низкая стойкость против коррозии во влажной атмосфере и в воде, особенно морской.

Чистый магний находит применение в металлургии. Магнийтермическим методом получают некоторые металлы, в частности титан. При производстве некоторых сталей и сплавов цветных металлов магний используется для удаления из них кислорода и серы. Весьма широко применяется магний в промышленности органического синтеза. С его помощью получают многочисленные вещества, принадлежащие к различным классам органических соединений, а также элементорганические соединения. Смеси порошка магния с окислителями употребляются при изготовлении осветительных и зажигательных ракет.

Оксид магния MgO обычно получают путем прокаливания природного магнезита $MgCO_3$. Он представляет собой белый рыхлый порошок, известный под названием *жженой магнезии*. Благодаря высокой температуре плавления (около 3000 °С) оксид магния применяется для приготовления огнеупорных тиглей, труб, кирпичей.

Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ получается в виде малорастворимого белого осадка при действии щелочей на растворимые соли магния. В отличие от гидроксида бериллия гидроксид магния обладает только основными свойствами, представляя собой основание средней силы.

Сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, или *горькая соль*, содержится в морской воде. В отличие от сульфатов щелочноземельных металлов, хорошо растворим в воде.

Хлорид магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Образует бесцветные, хорошо растворимые, расплывающиеся на воздухе кристаллы. Гигроскопичность неочищенной поваренной соли обусловливается примесью к ней незначительных количеств хлорида магния.

Карбонат магния $MgCO_3$. Встречается в природе в виде минерала магнезита. .

При действии соды на растворимые соли магния получается не средняя соль, а смесь основных карбонатов. Эта смесь применяется в медицине под названием *белой магнезии*.

Важное промышленное значение имеет хлорид гидроксомагния MgOHCl. Технический продукт получается путем замешивания оксида магния с концентрированным водным раствором хлорида магния и носит название *магнезиального цемента*. Такая смесь через некоторое время затвердевает, превращаясь в плотную белую, легко полирующуюся массу. Затвердевание можно объяснить тем, что основная соль, первоначально образующаяся согласно уравнению

$$MgO + MgCl_2 + H_2O = 2MgOHCl$$

затем полимеризуется в цепи типа —Mg—O—Mg—O—Mg—, на концах которых находятся атомы хлора или гидроксильные группы.

Магнезиальный цемент в качестве вяжущего материала применяется при изготовлении мельничных жерновов, точильных камней, различных плит. Смесь его с древесными опилками под названием *ксилолита* используют для покрытия полов.

Большое применение находят природные силикаты магния: *тальк* $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ и особенно *асбест* $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$. Последний, благодаря своей огнестойкости, малой теплопроводности и волокнистой структуре, является прекрасным теплоизоляционным материалом.

Соли магния содержатся в небольшом количестве во всякой почве и необходимы для питания растений, так как магний входит в состав хлорофилла.

211. Кальций (Calcium). Кальций принадлежит к числу самых распространенных в природе элементов. В земной коре его содержится приблизительно 3 % (масс.). Он встречается в виде многочисленных отложений известняков и мела, а также мрамора, которые представляют собой природные разновидности карбоната кальция $CaCO_3$. В больших количествах встречаются также гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$ и, наконец, различные содержащие кальций силикаты.

Металлический кальций получают, главным образом, электролитическим способом; электролизу обычно подвергают расплав хлорида кальция. Получающийся металл содержит примесь $CaCl_2$. Поэтому его переплавляют, а для получения высокочистого кальция перегоняют; оба процесса проводят в вакууме.

Некоторое количество кальция получают алюминотермическим методом. Разработан также способ получения кальция термической диссоциацией карбида кальция CaC_2.

Кальций представляет собой ковкий, довольно твердый белый металл. На воздухе он быстро покрывается слоем оксида, а при нагревании сгорает ярким красноватым пламенем. С холодной водой кальций реагирует сравнительно медленно, но из горячей воды быстро вытесняет водород, образуя гидроксид. Кальций — очень активный металл, легко соединяющийся с галогенами, серой, азотом и восстанавливающий при нагревании оксиды многих металлов.

Применение металлического кальция связано с его высокой химической активностью. Он используется для восстановления из соединений некоторых металлов, например, урана, хрома, циркония, цезия, рубидия, для удаления из стали и из некоторых других сплавов кислорода, серы, для обезвоживания органических жидкостей, для поглощения остатков газов в вакуумных приборах. Кроме того, кальций служит легирующим компонентом некоторых свинцовых сплавов.

При нагревании в струе водорода металлический кальций соединяется с водородом, образуя гидрид.

Гидрид кальция CaH_2 — белое солеобразное вещество, бурно реагирующее с водой с выделением водорода:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$$

Ввиду способности выделять большое количество водорода * гидрид кальция применяется иногда для получения этого газа. Его используют также в качестве эффективного осушителя, способного отнимать воду даже от кристаллогидратов.

Оксид кальция CaO представляет собой белое, очень огнестойкое вещество, плавящееся только при температуре около 2600 °С. В технике оксид кальция называют *негашеной*, или *жженой*, *известью*. Последнее название указывает на способ ее получения — накаливание, или «обжигание», карбоната кальция (в виде известняка или мела).

Обжигание производят в высоких, так называемых *шахтных* печах. Печь загружают чередующимися слоями топлива и известняка и разжигают снизу. При накаливании карбонат кальция разлагается:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CO_2 + CaO \qquad -178 \text{ кДж}$$

Поскольку концентрации веществ в твердых фазах постоянны, то для константы равновесия этого процесса получим следующее выражение:

$$K = [CO_2]$$

Концентрацию газа можно выражать его парциальным давлением. Поэтому последнее соотношение означает, что равновесие в рассматриваемой системе устанавливается при определенном парциальном давлении диоксида углерода. *Равновесное парциальное давление газа, получающегося при диссоциации вещества, называется давлением диссоциации этого вещества.* Давление диссоциации карбоната кальция при различных температурах имеет следующие значения:

Температура, °С	500	600	700	800	900	1000
Давление диссоциации, кПа	0,015	0,313	3,37	22,4	103,1	361,3
мм рт. ст.	0,11	2,35	25,3	168	773	2710

Для того чтобы нарушить установившееся равновесие и вызвать образование нового количества оксида кальция, нужно или повысить температуру, или удалить часть образовавшегося диоксида углерода, уменьшив тем самым его парциальное давление. Если при некоторой температуре парциальное давление диоксида углерода поддерживается более низким, чем давление диссоциации, то разложение карбоната кальция идет непрерывно. Поэтому

* При взаимодействии 1 кг гидрида кальция с водой образуется около 1000 л водорода.

при обжигании извести важную роль играет хорошая вентиляция печи, способствующая удалению CO_2 и позволяющая вести разложение при более низкой температуре.

Если облить жженую известь водой, то вода впитывается пористыми кусками извести и реагирует с ней с выделением значительного количества теплоты. При этом часть воды превращается в пар, а куски извести рассыпаются в рыхлую массу гидроксида кальция:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \quad + 65 \text{ кДж}$$

Эта операция носит название *гашения* извести, а образующийся продукт называется в технике *гашеной известью.*

Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ — сильное основание, мало растворимое в воде; 1 л воды растворяет при 20 °С всего 1,56 г $Ca(OH)_2$. Насыщенный раствор гидроксида кальция называется *известковой водой* и имеет щелочную реакцию. На воздухе известковая вода быстро становится мутной вследствие поглощения ею диоксида углерода и образования нерастворимого карбоната кальция.

Гашеную известь широко используют в строительном деле. Смесь ее с песком и водой называется *известковым раствором* и служит для скрепления кирпичей при кладке стен. Гашеную известь применяют также в качестве штукатурки. Затвердевание извести происходит сначала из-за испарения воды, а затем в результате поглощения гашеной известью диоксида углерода из воздуха и образования карбоната кальция:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Вследствие небольшого содержания CO_2 в воздухе процесс затвердевания протекает очень медленно, а так как при этом выделяется вода, то в зданиях, построенных с применением известкового раствора, долго держится сырость.

Важнейшие соли кальция были рассмотрены при описании соответствующих кислот.

212. Жесткость природных вод и ее устранение. Ввиду широкой распространенности кальция, соли его почти всегда содержатся в природной воде. Из природных солей кальция только гипс несколько растворим в воде, однако, если вода содержит диоксид углерода, то карбонат кальция тоже может переходить в раствор в виде гидрокарбоната $Ca(HCO_3)_2$.

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция или магния, называется *жесткой водой* в противоположность *мягкой воде*, содержащей мало солей кальция и магния или совсем не содержащей их.

Суммарное содержание этих солей в воде называется ее *общей* жесткостью. Она подразделяется на *карбонатную* и *некарбонатную* жесткость. Первая из них обусловлена присутствием гидро-

карбонатов кальция и магния, вторая — присутствием солей сильных кислот — сульфатов или хлоридов кальция и магния. При длительном кипячении воды, обладающей карбонатной жесткостью, в ней появляется осадок, состоящий главным образом из $CaCO_3$, и одновременно выделяется CO_2. Оба эти вещества появляются вследствие разложения гидрокарбоната кальция:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

Поэтому карбонатную жесткость называют также *временной* жесткостью. Количественно временную жесткость характеризуют содержанием гидрокарбонатов, удаляющихся из воды при ее кипячении в течение часа. Жесткость, остающаяся после такого кипячения, называется *постоянной* жесткостью.

В СССР жесткость воды выражают суммой миллиэквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Один миллиэквивалент жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг/л Mg^{2+}.

Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Она различна в разных водоемах, а в одной и той же реке изменяется в течение года (минимальна во время паводка). В табл. 33 приведены величины жесткости воды некоторых рек СССР в летний период.

Таблица 33. **Жесткость воды некоторых рек СССР**

Река	Пункт	Жесткость воды, мэкв/л		
		общая	карбонатная	некарбонатная
Волга	г. Вольск	5,9	3,5	2,4
Днепр	с. Разумовка	3,7	3,2	0,5
Дон	ст. Аксакайская	5,6	4,3	1,3
Енисей	г. Красноярск	1,3	1,2	0,1
Москва	с. Татарово	4,2	4,1	0,1
Нева	с. Ивановское	0,5	0,5	0

Жесткость вод морей значительно выше, чем рек и озер. Так, вода Черного моря имеет общую жесткость 65,5 мэкв/л. Среднее значение жесткости воды мирового океана 130,5 мэкв/л (в том числе на Ca^{2+} приходится 22,5 мэкв/л, на Mg^{2+} — 108 мэкв/л).

Присутствие в воде значительного количества солей кальция или магния делает воду непригодной для многих технических целей. Так, при продолжительном питании паровых котлов жесткой водой их стенки постепенно покрываются плотной коркой накипи. Такая корка уже при толщине слоя в 1 мм сильно понижает передачу теплоты стенками котла и, следовательно, ведет к увеличению расхода топлива. Кроме того, она может служить причиной образования вздутий и трещин как в кипятильных трубах, так и на стенках самого котла.

Жесткая вода не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот — пальмитиновой и стеариновой — переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот:

$$\underset{\text{стеарат натрия}}{2C_{17}H_{35}COONa} + CaSO_4 = \underset{\text{стеарат кальция}}{(C_{17}H_{35}COO)_2Ca}\downarrow + Na_2SO_4$$

Жесткой водой нельзя пользоваться при проведении некоторых технологических процессов, например при крашении.

Приведенные выше примеры указывают на необходимость удаления из воды, применяемой для технических целей, солей кальция и магния. Удаление этих солей, называемое *водоумягчением*, входит в систему *водоподготовки* — обработки природной воды, используемой для питания паровых котлов и для различных технологических процессов.

В ходе водоподготовки вода освобождается от грубодисперсных и коллоидных примесей и от растворенных веществ. Взвешенные и коллоидные примеси удаляют коагуляцией их добавляемыми к воде солями (обычно $Al_2(SO_4)_3$) с последующей фильтрацией.

Для водоумягчения применяют методы осаждения и ионного обмена. Путем осаждения катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} переводят в малорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Это достигается либо кипячением воды, либо химическим путем — введением в воду соответствующих реагентов. При кипячении гидрокарбонаты кальция и магния превращаются в $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$Mg(HCO_3)_2 = Mg(OH)_2\downarrow + 2CO_2\uparrow$$

в результате чего устраняется только карбонатная жесткость.

При химическом методе осаждения чаще всего в качестве осадителя пользуются известью или содой. При этом в осадок (также в виде $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$) переводятся все соли кальция и магния.

Для устранения жесткости методом ионного обмена (см. § 110) или *катионирования* воду пропускают через слой катионита. При этом катионы Ca^{2+} и Mg^{2+}, находящиеся в воде, обмениваются на катионы Na^+, содержащиеся в применяемом катионите. В некоторых случаях требуется удалить из воды не только катионы Ca^{2+} и Mg^{2+}, но и другие катионы и анионы. В таких случаях воду пропускают последовательно через катионит, содержащий в обменной форме водородные ионы (Н-катионит), и анионит, содержащий гидроксид-ионы (ОН-анионит). В итоге вода освобождается как от катионов, так и от анионов солей. Такая обработка воды называется ее *обессоливанием*.

Когда процесс ионного обмена доходит до равновесия, ионит перестает работать — утрачивает способность умягчать воду. Однако любой ионит легко подвергается регенерации. Для этого через катионит пропускают концентрированный раствор NaCl

(Na_2SO_4) или HCl (H_2SO_4). При этом ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} выходят в раствор, а катионит вновь насыщается ионами Na^+ или H^+. Для регенерации анионита его обрабатывают раствором щелочи или соды (последний, вследствие гидролиза карбонатного иона, также имеет щелочную реакцию). В результате поглощенные анионы вытесняются в раствор, а анионит вновь насыщается ионами OH^-.

213. Стронций (Strontium). Барий (Barium). Стронций и барий встречаются в природе главным образом в виде сульфатов и карбонатов, образуя минералы *целестин* $SrSO_4$, *стронцианит* $SrCO_3$, *барит* $BaSO_4$ и *витерит* $BaCO_3$. Содержание стронция и бария в земной коре соответственно равно 0,04 и 0,05 % (масс.), т. е. значительно меньше, чем содержание кальция.

Металлические стронций и барий очень активны, быстро окисляются на воздухе, довольно энергично взаимодействуют с водой (особенно барий) и непосредственно соединяются со многими элементами.

Оксиды стронция и бария SrO и BaO сходны с оксидом кальция. Оба металла образуют также пероксиды. Пероксид бария BaO_2 получается при нагревании оксида бария на воздухе примерно до 500 °С. При высокой температуре она снова разлагается на оксид и кислород. Пероксид бария, как и пероксид натрия, используют для белення различных материалов.

Гидроксиды стронция и бария $Sr(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$ представляют собой сильные основания, лучше растворимые в воде, чем гидроксид кальция: один литр воды при 20 °С растворяет 8 г гидроксида стронция и 38 г гидроксида бария. Насыщенный раствор гидроксида бария называется *баритовой водой* и часто применяется в качестве реактива.

Соли стронция и бария имеют сходство с солями кальция. Карбонаты и сульфаты $SrCO_3$, $BaCO_3$, $SrSO_4$ и $BaSO_4$ обладают очень малой растворимостью в воде и выпадают из раствора в виде осадков, если ионы стронция и бария встречаются с ионами CO_3^{2-} или SO_4^{2-}. Этим пользуются при анализе для отделения стронция и бария от других металлов.

Характерным отличием всех трех металлов друг от друга может служить окраска, сообщаемая их летучими солями несветящему пламени. Соли кальция окрашивают пламя в кирпично-красный цвет, соли стронция — в карминово-красный, а соли бария — в желтовато-зеленый.

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА ВТОРОЙ ГРУППЫ

Элементы этой подгруппы — *цинк*, *кадмий* и *ртуть* — характеризуются наличием двух электронов в наружном слое атома и восемнадцати в предыдущем. Строение двух наружных электронных оболочек их атомов можно отразить формулой $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$.

В табл. 34 приведены некоторые свойства этих металлов.

Восстановительные свойства элементов подгруппы цинка выражены значительно слабее, чем у элементов главной подгруппы. Это объясняется меньшими размерами атомов и, соответственно, более высокими энергиями ионизации этих элементов по сравнению с соответствующими элементами главной подгруппы (ср. данные табл. 33 и 34).

У атомов цинка, кадмия и ртути, как и у атомов элементов подгруппы меди, *d*-подуровень второго снаружи электронного слоя

Таблица 34. **Некоторые свойства элементов побочной подгруппы второй группы**

	Zn	Cd	Hg
Строение внешнего и предвнешнего электронных слоев атома	$3s^23p^63d^{10}4s^2$	$4s^24p^64d^{10}5s^2$	$5s^25p^65d^{10}6s^2$
Радиус атома, нм	0,139	0,156	0,160
Энергия ионизации			
$Э \rightarrow Э^+$, эВ	9,39	8,99	10,44
$Э^+ \rightarrow Э^{2+}$, эВ	17,96	16,91	18,75
Радиус иона $Э^{2+}$, нм	0,083	0,099	0,112
Стандартная энтальпия атомизации металла при 25 °С, кДж на 1 моль атомов	130,5	111,7	61,5
Плотность, г/см³	7,13	8,65	13,546 *
Температура плавления, °С	419,5	321,0	−38,89
Температура кипения, °С	906	767	356,66
Стандартный электродный потенциал процесса $Э^{2+} + 2e^- = Э$, В	−0,763	−0,403	0,850

* При 20 °С.

целиком заполнен. Однако у элементов подгруппы цинка этот подуровень уже вполне стабилен и удаление из него электронов требует очень большой затраты энергии. Поэтому рассматриваемые элементы проявляют в своих соединениях степень окисленности +2. Ртуть, кроме того, образует соединения, в которых ее степень окисленности равна +1; но, как будет показано ниже (см. § 216), и в этих соединениях ртуть следует считать двухвалентной.

Характерной особенностью элементов подгруппы цинка, сближающей их с элементами подгруппы меди, является их склонность к комплексообразованию.

214. Цинк (Zincum). Главные природные соединения цинка, из которых его добывают, — минералы *галмей* $ZnCO_3$ и *цинковая обманка* ZnS. Общее содержание цинка в земной коре составляет приблизительно 0,01 % (масс.).

Большинство цинковых руд содержат небольшие количества цинка, поэтому их предварительно обогащают, получая *цинковый концентрат*. Последний подвергают обжигу; при этом сульфид цинка превращается в оксид:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2\uparrow$$

Обжиг ведется в многоподовых или в шахтных печах. В последнее время при обжиге цинковых руд широко применяется обжиг в «кипящем слое».

Метод обработки мелко раздробленных твердых материалов в так называемом «кипящем слое» получил широкое распространение в различных отраслях промышленности. Этот метод заключается в следующем. Через слой порошкообразного материала, помещенного на решетке, продувают снизу воздух (или какой-либо газ) с такой скоростью, что его струи пронизывают и интенсивно перемешивают материал, приводя его как бы в «кипящее» состояние. Такое состояние твердого материала часто называют «псевдоожиженным», так как кипеть могут только вещества, находящиеся в жидком состоянии.

Благодаря тесному соприкосновению твердого материала с газом химические реакции в «кипящем слое» протекают с большой скоростью. Применение обжига в «кипящем слое» дает повышение производительности обжиговых печей в 3—4 раза при более полном извлечении цинка из концентрата.

Метод весьма эффективен при обжиге сульфидных руд и концентратов, сублимации сравнительно летучих металлов, прокаливании, охлаждении и сушке различных веществ.

Из обожженного концентрата цинк извлекают, восстанавливая его коксом и отгоняя образующиеся пары цинка.

Другой метод восстановления цинка заключается в электролитическом выделении его из сульфата. Последний получается обработкой обожженных концентратов серной кислотой.

Цинк — голубовато-серебристый металл. При комнатной температуре он довольно хрупок, но при 100—150 °С он хорошо гнется и прокатывается в листы. При нагревании выше 200 °С цинк становится очень хрупким. На воздухе он покрывается тонким слоем оксида или основного карбоната, предохраняющим его от дальнейшего окисления. Вода почти не действует на цинк, хотя он и стоит в ряду напряжений значительно раньше водорода. Это объясняется тем, что образующийся на поверхности цинка при взаимодействии его с водой гидроксид практически нерастворим и препятствует дальнейшему течению реакции. В разбавленных же кислотах цинк легко растворяется с образованием соответствующих солей. Кроме того, цинк, подобно бериллию и другим металлам, образующим амфотерные гидроксиды, растворяется в щелочах. Если сильно нагреть цинк в атмосфере воздуха, то пары его воспламеняются и сгорают зеленовато-белым пламенем, образуя ZnO.

Применение цинка очень разнообразно. Значительная часть его идет для нанесения покрытий на железные и стальные изделия, предназначенные для работы в атмосферных условиях или в воде. При этом цинковые покрытия в течение многих лет хорошо защищают основной металл от коррозии. Однако в условиях высокой влажности воздуха при значительных колебаниях температуры, а также в морской воде цинковые покрытия неэффективны. Широкое промышленное использование имеют сплавы цинка с алюминием, медью и магнием. С медью цинк образует важную группу сплавов — латуни (см. § 200). Значительное количество цинка расходуется для изготовления гальванических элементов.

Марганцово-цинковый элемент. Из всех применяемых в настоящее время гальванических элементов марганцово-цинковые наиболее распространены. Имеется несколько разновидностей элементов этой системы, но в основе действия их всех лежит окислительно-восстановительная реакция

между цинком и диоксидом марганца. В элементах этой системы один электрод цинковый, другой состоит из MnO_2. Оба электрода находятся в растворе хлорида аммония.

При работе элемента цинк окисляется:

$$2Zn = 2Zn^{2+} + 4e^-$$

Часть образующихся ионов цинка связывается молекулами аммиака в комплексный ион:

$$Zn^{2+} + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+}$$

Молекулы аммиака образуются в растворе вследствие гидролиза иона аммония:

$$4NH_4^+ + 4H_2O \rightleftarrows 4NH_3 + 4H_3O^+$$

Электроны, получающиеся при окислении цинка, по внешней цепи переходят к диоксиду марганца, который при этом восстанавливается. В результате восстановления MnO_2 получается смесь нескольких продуктов. В наибольшем количестве получается соединение MnOOH, в котором степень окисленности марганца равна +3:

$$4MnO_2 + 4H^+ + 4e^- = 4MnOOH$$

Таким образом, цинковый электрод элемента является анодом и заряжен отрицательно, а электрод из MnO_2 служит катодом и заряжен положительно.

Имеющиеся в растворе ионы NH_4^+ и Cl^- при работе элемента движутся в направлениях, обусловленных процессами, протекающими на электродах. Поскольку у цинкового электрода катионы цинка выходят в раствор, а у катода раствор все время обедняется катионами H^+, то в создающемся электрическом поле ионы NH^+_4 движутся при работе элемента к катоду, а ионы Cl^- к аноду. Таким образом, раствор во всех его частях остается электронейтральным.

Если сложить последние четыре уравнения, отвечающие отдельным протекающим при работе элемента процессам, то получится суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей в элементе:

$$2Zn + 4MnO_2 + 4NH_4^+ = Zn^{2+} + [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4MnOOH$$

Марганцово-цинковые элементы не содержат в себе раствора в обычном понимании этого слова. Необходимый для их работы раствор NH_4Cl в одних конструкциях имеет консистенцию пасты, в других им пропитан пористый картон, помещаемый между электродами. Поэтому эти гальванические элементы носят условное название сухих элементов.

Марганцово-цинковые элементы широко применяются в качестве источников электропитания установок связи, различных измерительных приборов, карманных фонарей.

Воздушно-цинковый элемент. Здесь отрицательным электродом является цинк, а активным веществом положительного электрода служит кислород воздуха (поры электрода, изготовляемого из смеси активного угля с графитом, заполнены воздухом). Кислород диффундирует к поверхности раздела электрод — раствор. В качестве электролита применяются растворы NaOH или NH_4Cl.

При работе такого элемента в нем протекает окислительно-восстановительная реакция, которая в случае щелочного электролита выражается уравнением:

$$Zn + \frac{1}{2}O_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$$

Механические и коррозионные свойства цинка зависят от присутствия в нем небольших количеств примесей других металлов.

Например, примесь железа повышает хрупкость цинка и его сплавов и затрудняет их обработку, а также резко увеличивает скорость коррозии цинка в кислотах. Поэтому высококачественные сплавы цинка содержат очень малые количества примесей других металлов. Например, примесь свинца не должна превышать 0,01 %, а железа — 0,1 %.

Оксид цинка ZnO — рыхлый белый порошок, желтеющий при нагревании, но при охлаждении снова становящийся белым. Оксид цинка применяется для изготовления белой масляной краски (цинковые белила), в медицине и косметике (для приготовления различных мазей); значительная часть получаемого оксида цинка используется в качестве наполнителя резины.

Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$ выпадает в виде белого осадка при действии щелочей на растворы солей цинка:

$$Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2\downarrow$$

Осадок легко растворяется в кислотах с образованием солей цинка и в избытке щелочей с образованием цинкатов. Таким образом, гидроксид цинка — амфотерное соединение. Так, с NaOH протекает реакция:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Как и в случае бериллатов (см. § 209), при образовании цинкатов происходит не только замещение водорода в $Zn(OH)_2$ на металл, но и присоединение гидроксид-ионов. В частности, в твердом состоянии выделены гидроксоцинкаты, отвечающие формулам $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Ba_2[Zn(OH)_6]$.

Растворение металлического цинка в щелочах тоже сопровождается образованием гидроксоцинкатов, например:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

Гидроксид цинка растворяется также в водном растворе аммиака. При этом образуются комплексные ионы $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

$Zn(OH)_2$ — слабый электролит. Поэтому все соли цинка, в том числе и цинкаты, в водной среде гидролизуются.

Сульфат цинка $ZnSO_4$. Из водного раствора выделяется в виде кристаллогидрата состава $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и в таком виде называется *цинковым купоросом*. Применяется при крашении и ситцепечатании, при гальваническом цинковании (в качестве главного компонента электролита), в медицине, а также служит исходным веществом для получения других соединений цинка.

Хлорид цинка $ZnCl_2$. Эту соль трудно получить в безводном состоянии. Обычно она содержит около 5 % воды и основного хлорида. Раствор $ZnCl_2$ применяется для травления металлов; при паянии он способствует удалению оксидов с поверхности металла

в момент пайки. Для этой же цели при пайке и сварке металлов применяется тетрахлорцинкат аммония $(NH_4)_2[ZnCl_4]$ (или $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$).

Сульфид цинка ZnS. Это — один из немногих сульфидов, имеющих белый цвет. Сульфид цинка получается при действии сульфидов щелочных металлов или аммония на соли цинка:

$$Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS\downarrow$$

Сульфид цинка, а также оксид цинка входят в группу веществ, обладающих способностью люминесцировать — испускать холодное свечение в результате действия на них лучистой энергии или электронов. Явление люминесценции широко используется в науке и технике. Так, большое значение приобрел люминесцентный анализ, люминесцентные лампы применяются для освещения, люминесцентные экраны — важнейшая часть электронно-лучевых приборов.

Люминесцентный анализ основан на различном характере свечения разных веществ. Он дает возможность устанавливать присутствие очень малых количеств веществ в смесях, а также обнаруживать различия между предметами, которые в видимом свете представляются одинаковыми. С его помощью сортируют стекла, семена, обнаруживают микродефекты в металлических изделиях. Он применяется при поисках битумных и нефтяных месторождений, урановых руд. Люминесцентный анализ играет важную роль в судебной медицине и криминалистике, позволяя устанавливать природу различных пятен, обнаруживать фальсификацию документов и тайнопись. Чувствительность этого вида анализа очень велика. Кроме того, для его проведения не нужно разрушать анализируемое тело, что в некоторых случаях очень важно.

В люминесцентных лампах дневного света находящиеся в них пары ртути при прохождении электрического тока испускают ультрафиолетовое излучение, которое вызывает свечение веществ, покрывающих тонким слоем внутреннюю поверхность лампы. Эти вещества — люминофоры — можно подобрать так, чтобы их излучение по своему спектральному составу приближалось к дневному свету.

Огромное значение имеет применение люминофоров в различных электронно-лучевых приборах: катодных осциллографах, телевизорах и других. Экраны телевизора обычно изготовляют из сульфида цинка.

215. Кадмий (Cadmium). По своим свойствам кадмий сходен с цинком и обычно содержится как примесь в цинковых рудах. По распространенности в природе он значительно уступает цинку; содержание кадмия в земной коре составляет всего около 10^{-5} % (масс.).

Получают кадмий из отходов цинкового производства путем обработки последних серной кислотой с последующим выделением металлического кадмия цинком:

$$CdSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cd$$

Для очистки полученный продукт растворяют в разбавленной серной кислоте и подвергают электролизу.

Кадмий представляет собой серебристо-белый, мягкий, ковкий, тягучий металл. В ряду напряжений он стоит дальше цинка, но

впереди водорода и вытесняет последний из кислот. Поскольку $Cd(OH)_2$ — слабый электролит, то соли кадмия гидролизуются и их растворы имеют кислую реакцию.

Кадмий сильно поглощает медленные нейтроны. Поэтому кадмиевые стержни применяют в ядерных реакторах для регулирования скорости цепной реакции. Кадмий используется в щелочных аккумуляторах (см. § 244), входит как компонент в некоторые сплавы. Например, сплавы меди, содержащие около 1 % Cd (кадмиевая бронза), служат для изготовления телеграфных, телефонных, троллейбусных проводов, так как эти сплавы обладают большей прочностью и износостойкостью, чем медь. Ряд легкоплавких сплавов, например, применяющиеся в автоматических огнетушителях, содержат кадмий. Несмотря на сравнительно высокую стоимость, кадмий применяется для кадмирования стальных изделий, так как он несет на своей поверхности оксидную пленку, обладающую защитным действием. В морской воде и в некоторых других условиях кадмирование более эффективно, чем цинкование.

При сильном накаливании кадмий сгорает, превращаясь в бурый *оксид кадмия* CdO.

Гидроксид кадмия $Cd(OH)_2$ в отличие от гидроксида цинка не обладает заметно выраженными кислотными свойствами и практически не растворяется в щелочах.

Из солей кадмия отметим *сульфид кадмия* CdS, выпадающий в виде желтого осадка из растворов солей кадмия при действии сероводорода. Сульфид кадмия применяется для изготовления желтой краски и цветных стекол.

Все растворимые в воде и в разбавленных кислотах соединения кадмия ядовиты. Весьма опасно также вдыхание воздуха, содержащего «дым» оксида кадмия.

216. Ртуть (Hydrargyrum). Ртуть мало распространена в природе; содержание ее в земной коре составляет всего около 10^{-6} % (масс.). Изредка ртуть встречается в самородном виде, вкрапленная в горные породы; но главным образом она находится в природе в виде ярко-красного сульфида ртути HgS, или *киновари*. Этот минерал применяется для изготовления красной краски.

Из киновари металлическую ртуть получают обжигом руды. При этом ртуть выделяется в виде паров и конденсируется в охлаждаемом приемнике:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

Ртуть — единственный металл, находящийся при комнатной температуре в жидком состоянии. Она широко используется в химической промышленности: в качестве катода при электролитическом производстве гидроксида натрия и хлора, как катализатор при получении многих органических соединений и при растворении урановых блоков (в атомной энергетике). Ее применяют для изготовления ламп дневного света (см. § 214), кварцевых ламп,

манометров и термометров. В горном деле ртутью пользуются для отделения золота от неметаллических примесей.

Ртуть обладает способностью растворять в себе многие металлы, образуя с ними частью жидкие, частью твердые сплавы, называемые амальгамами. При этом нередко получаются химические соединения ртути с металлами.

Амальгама натрия широко применяется в качестве восстановителя. Амальгамы олова и серебра применяются при пломбировании зубов.

Особенно легко образуется амальгама золота, вследствие чего золотые изделия не должны соприкасаться с ртутью. Железо не образует амальгамы, поэтому ртуть можно перевозить в стальных сосудах.

Ртуть обычно содержит в виде примеси другие металлы. Бо́льшую часть примесей можно удалить, взбалтывая ртуть с раствором нитрата ртути(II); при этом металлы, стоящие в ряду напряжений до ртути (а к ним относится большинство металлов), переходят в раствор, вытесняя из него эквивалентное количество ртути. Полная очистка ртути достигается путем ее многократной перегонки, лучше всего под уменьшенным давлением.

Пары́ ртути очень ядовиты и могут вызвать тяжелое отравление. Для этого достаточно даже того ничтожного количества паров, которое образуется при комнатной температуре. Поэтому при всех работах с ртутью необходимо быть очень осторожным. Не следует держать открытыми сосуды с ртутью, все работы с ней надо проводить на эмалированных или железных подносах. Очень опасна ртуть, пролитая на пол. При падении она разбивается на множество мелких капель, которые попадают в щели и могут в течение длительного времени отравлять атмосферу. Поэтому, если ртуть пролилась на пол, необходимо немедленно и тщательно собрать ее с помощью пылесоса или пипетки с грушей. Для удаления ртути можно пользоваться также специальными реактивами (демеркуризаторами). В качестве последних применяют порошок серы, 20 % раствор $FeCl_3$, эмульсию из минерального масла и воды, содержащую порошкообразные серу и иод, 10 % раствор $KMnO_4$, подкисленный соляной кислотой.

Из металлов подгруппы цинка ртуть наименее активна вследствие высокой энергии ионизации ее атомов (см. табл. 34). Соляная и разбавленная серная кислота, а также щелочи не действуют на ртуть. Легко растворяется ртуть в азотной кислоте. Концентрированная серная кислота растворяет ртуть при нагревании.

На воздухе ртуть при комнатной температуре не окисляется. При продолжительном нагревании до температуры, близкой к температуре кипения, ртуть соединяется с кислородом воздуха, образуя красный *оксид ртути*(II) (или *окись ртути*) HgO, который при более сильном нагревании снова распадается на ртуть и кислород. В этом соединении степень окисленности ртути равна +2. Известен и другой оксид ртути черного цвета, в котором степень окисленности ртути равна +1, — *оксид ртути*(I) (или *закись ртути*) Hg_2O.

Во всех соединениях ртути(I) атомы ртути связаны между собой, образуя двухвалентные группы —Hg_2— (—Hg—Hg—).

Следовательно, ртуть двухвалентна и в этих соединениях, но одна единица валентности каждого атома ртути затрачивается здесь на связь с другим атомом ртути. Эта связь сохраняется и в растворах солей ртути(I), которые содержат ионы ртути. Таким образом, состав солей ртути(I), содержащих одновалентный кислотный остаток R, следует изображать не эмпирической формулой HgR, а формулой Hg_2R_2 (например, Hg_2Cl_2).

Одна из особенностей ртути заключается в том, что для нее неизвестны гидроксиды. В тех случаях, когда можно было бы ожидать их образования, получаются безводные оксиды. Так, при действии щелочей на растворы солей ртути(I) получается буровато-черный осадок оксида ртути(I):

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- = Hg_2O\downarrow + H_2O$$

Точно так же из растворов солей ртути(II) щелочи осаждают оксид ртути(II):

$$Hg^{2+} + 2OH^- = HgO\downarrow + H_2O$$

Образующийся осадок имеет желтый цвет, но при нагревании переходит в красную модификацию оксида ртути(II).

Нитрат ртути(I) $Hg_2(NO_3)_2$ — одна из немногих растворимых солей ртути(I). Получается при действии разбавленной холодной азотной кислоты на избыток ртути:

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Хлорид ртути(I) Hg_2Cl_2, или *каломель*, представляет собой белый, нерастворимый в воде порошок. Его приготовляют, нагревая смесь $HgCl_2$ с ртутью:

$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$$

Каломель может быть получена также действием соляной кислоты или хлорида натрия на растворимые соли ртути(I):

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2\downarrow$$

Нитрат ртути(II) $Hg(NO_3)_2$ получается при действии избытка горячей азотной кислоты на ртуть. Хорошо растворим в воде. В разбавленных растворах при отсутствии свободной кислоты гидролизуется с образованием белого осадка основной соли $HgO \cdot Hg(NO_3)_2$. При нагревании с большим количеством воды основная соль также разлагается, в результате чего получается оксид ртути(II).

Хлорид ртути(II), или *сулема*, $HgCl_2$ может быть получен непосредственным взаимодействием ртути с хлором. Это бесцветное вещество, сравнительно мало растворимое в холодной воде (6,6 г в 100 г воды при 20 °С). Однако с повышением температуры

растворимость сулемы сильно возрастает, достигая при 100 °С 58 г в 100 г воды. Из раствора $HgCl_2$ кристализуется в виде длинных блестящих призм. Обычно эту соль получают, нагревая сульфат ртути(II) с хлоридом натрия:

$$HgSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + HgCl_2$$

Образующаяся сулема сублимируется; от последнего слова она и получила свое название.

Водный раствор сулемы практически не проводит электрического тока. Таким образом, сулема — одна из немногих солей, которые почти не диссоциируют в водном растворе на ионы. Как указывалось на стр. 147, это объясняется сильной поляризующей способностью иона Hg^{2+}.

Сулема, как и все растворимые соли ртути, — сильный яд. Она используется для протравливания семян, дубления кожи, получения других соединений ртути, при крашении тканей, как катализатор в органическом синтезе и как дезинфицирующее средство (стр. 352).

Иодид ртути(II) HgI_2 выпадает в виде красивого оранжево-красного осадка при действии раствора иодида калия на соли ртути(II):

$$Hg^{2+} + 2I^- = HgI_2\downarrow$$

В избытке иодида калия соль легко растворяется, образуя бесцветный раствор комплексной соли $K_2[HgI_4]$:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

Сульфид ртути(II) HgS встречается в природе (см. выше). Искусственно он может быть получен в виде вещества черного цвета прямым соединением серы со ртутью или действием сероводорода на растворы солей ртути(II).

При нагревании без доступа воздуха черный сульфид ртути(II) превращается в красное кристаллическое видоизменение — киноварь.

Глава XX ТРЕТЬЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Третья группа периодической системы охватывает очень большое число химических элементов, так как в состав ее, кроме элементов главной и побочной подгрупп, входят элементы с порядковыми номерами 58—71 (лантаноиды) и с порядковыми номерами 90—103 (актиноиды). Мы рассмотрим лантаноиды и актиноиды вместе с элементами побочной подгруппы.

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ

Элементы главной подгруппы третьей группы — *бор*, *алюминий*, *галлий*, *индий* и *таллий* — характеризуются наличием трех электронов в наружном электронном слое атома. Второй снаружи

электронный слой атома бора содержит два электрона, атома алюминия — восемь, галлия, индия и таллия — по восемнадцать электронов. Важнейшие свойства этих элементов приведены в табл. 35.

Таблица 35. **Некоторые свойства бора, алюминия и его аналогов**

	B	Al	Ga	In	Tl
Строение внешнего электронного слоя атома	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Радиус атома, нм	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171
Энергия ионизации					
$Э \rightarrow Э^+$, эВ	8,30	5,99	6,00	5,79	6,11
$Э^+ \rightarrow Э^{2+}$, эВ	25,15	18,8	20,5	18,9	20,4
$Э^{2+} \rightarrow Э^{3+}$, эВ	37,9	28,4	30,7	28,0	29,8
Радиус иона $Э^{3+}$, нм	0,020	0,057	0,062	0,092	0,105
Стандартная энтальпия атомизации, кДж на 1 моль атомов	561,6	329,1	272,9	238,1	181,0
Плотность, г/см^3	2,34	2,70	5,90	7,31	11,85
Температура плавления, °С	2075	660	29,8	156,4	304
Температура кипения, °С	3700	2500	2205	2000	1475

Металлические свойства рассматриваемых элементов выражены слабее, чем у соответствующих элементов главных подгрупп второй и особенно первой группы, а у бора преобладают неметаллические свойства. В соединениях они проявляют степень окисленности +3. Однако с возрастанием атомной массы появляются и более низкие степени окисленности. Для последнего элемента подгруппы — таллия — наиболее устойчивы соединения, в которых его степень окисленности равна +1.

С увеличением порядкового номера металлические свойства рассматриваемых элементов, как и в других главных подгруппах, заметно усиливаются. Так, оксид бора имеет кислотный характер, оксиды алюминия, галлия и индия — амфотерны, а оксид таллия(III) имеет основной характер.

В практическом отношении наиболее важными из элементов третьей группы являются бор и алюминий.

217. Бор (Borum). Бор сравнительно мало распространен в природе; общее содержание его в земной коре составляет около 10^{-3} % (масс.).

К главным природным соединениям бора относятся борная кислота H_3BO_3 и соли борных кислот, из которых наиболее известна бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Хотя бор расположен в третьей группе периодической системы, он по своим свойствам наиболее сходен не с другими элементами этой группы, а с элементом четвертой группы — кремнием. В этом проявляется «диагональное сходство», уже отмечавшееся при

рассмотрении бериллия. Так, бор, подобно кремнию, образует слабые кислоты, не проявляющие амфотерных свойств, тогда как $Al(OH)_3$ — амфотерное основание. Соединения бора и кремния с водородом, в отличие от твердого гидрида алюминия, — летучие вещества, самопроизвольно воспламеняющиеся на воздухе. Как и кремний, бор образует соединения с металлами, многие из которых отличаются большой твердостью и высокими температурами плавления.

Свободный бор получают восстановлением борного ангидрида B_2O_3 магнием. При этом бор выделяется в виде аморфного порошка, загрязненного примесями. Чистый кристаллический бор получают термическим разложением или восстановлением его галогенидов, а также разложением водородных соединений бора. Он имеет черный цвет и среди простых веществ по твердости уступает только алмазу.

Природный бор состоит из двух стабильных изотопов: ^{10}B и ^{11}B. Первый из них сильно поглощает медленные нейтроны. Поэтому бор и его соединения применяются в ядерной технике. Из них изготовляют регулирующие стержни реакторов, а также используют их в качестве материалов, защищающих от нейтронного облучения.

В металлургии бор применяется как добавка к стали и к некоторым цветным сплавам. Присадка очень небольших количеств бора уменьшает размер зерна, что приводит к улучшению механических свойств сплавов. Применяется также поверхностное насыщение стальных изделий бором — *борирование*, повышающее твердость и стойкость против коррозии.

Вода не действует на бор; концентрированные же серная и азотная кислоты окисляют его в борную кислоту. Например:

$$B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2\uparrow$$

При комнатной температуре бор соединяется только с фтором, на воздухе он не окисляется. Если нагреть аморфный бор до 700 °С, то он загорается и горит красноватым пламенем, превращаясь в оксид; при этом выделяется большое количество теплоты:

$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3 \qquad + 2508 \text{ кДж}$$

При высокой температуре бор соединяется со многими металлами, образуя б о р и д ы, например, борид магния Mg_3B_2. Многие бориды очень тверды и химически устойчивы, причем сохраняют эти свойства при высоких температурах. Для них характерна также тугоплавкость. Например, борид циркония ZrB_2 плавится при 3040 °С. Благодаря таким свойствам бориды некоторых металлов применяются для изготовления деталей реактивных двигателей и лопаток газовых турбин.

При накаливании смеси бора с углем образуется карбид бора B_4C. Это тугоплавкое вещество (темп. плавл. около 2350 °С), обладающее очень высокой твердостью и химической стойкостью. Кар-

бид бора применяется для обработки твердых сплавов; его механические свойства сохраняются при высоких температурах.

С галогенами бор также реагирует при нагревании и образует вещества общей формулы $BГ_3$. Как уже было показано на примере BF_3 (см. стр. 131), в этих соединениях бор находится в состоянии sp^2-гибридизации, образуя с галогенами плоские молекулы с углами между связями Г—В—Г, равными 120°.

Галогениды бора, как и другие соединения бора неполимерного строения, являются электронодефицитными (см. стр. 590). Так, в молекуле фторида бора во внешнем электронном слое атома бора находятся всего шесть электронов:



В этом состоянии атом бора может, следовательно, быть акцептором электронной пары. Действительно, BF_3 соединяется по донорно-акцепторному способу с водой, аммиаком и другими веществами; известен также комплексный анион BF_4^-. Во всех подобных соединениях ковалентность и координационное число бора равны четырем, а атом бора находится в состоянии гибридизации sp^3 и образует тетраэдрические структуры.

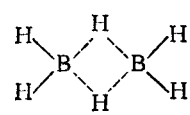
Бороводороды (бораны). При действии соляной кислоты на борид магния Mg_3B_2 получается сложная смесь различных бороводородов, аналогичных угле- и кремневодородам. Из этой смеси выделены в чистом виде следующие бороводороды:

B_2H_6;	B_4H_{10}; B_5H_9; B_5H_{11}; B_6H_{10};	$B_{10}H_{14}$
газообразный	жидкие	твердый

Главным продуктом взаимодействия борида магния с соляной кислотой является *тетраборан* B_4H_{10} — летучая жидкость (темп. кип. 18 °С) с очень неприятным запахом, пары которой воспламеняются на воздухе. При хранении тетраборан постепенно разлагается с образованием простейшего из полученных бороводородов — *диборана* B_2H_6. Последний представляет собой газ, конденсирующийся в жидкость при —92,5 °С. На воздухе он не загорается, но водой, как и другие бороводороды, тотчас же разлагается с отщеплением водорода и образованием борной кислоты H_3BO_3:

$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$$

Атомы бора в молекулах бороводородов связаны друг с другом водородными «мостиками», например:



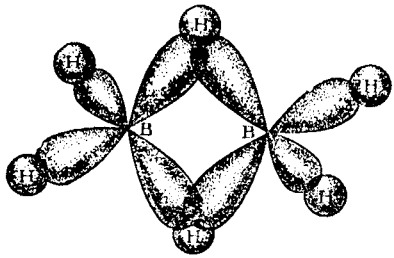


Рис. 164. Перекрывание атомных орбиталей в молекуле диборана.

Пунктиром на этой схеме показаны трехцентровые связи: здесь общая пара электронов занимает молекулярную орбиталь, охватывающую три атома — «мостиковый» атом водорода и оба атома бора. Такая орбиталь образуется вследствие перекрывания 1s-орбитали атома водорода с sp^3-гибридными орбиталями двух атомов бора (см. рис. 164). Четыре «концевых» атома водорода связаны с атомами бора обычными двухцентровыми двухэлектронными связями. Таким образом, из двенадцати валентных электронов, имеющихся в атомах, составляющих молекулу диборана, восемь участвуют в образовании двухцентровых связей B—H, а четыре образуют две трехцентровые связи B—H—B.

Наибольшее практическое значение имеют кислородные соединения бора.

Оксид бора, или *борный ангидрид*, B_2O_3 может быть получен или путем непосредственного соединения бора с кислородом, или прокаливанием борной кислоты. Это бесцветная хрупкая стекловидная масса, плавящаяся при температуре около 300 °С. Борный ангидрид очень огнестоек и не восстанавливается углем даже при белом калении. В воде он растворяется с образованием борной кислоты и выделением теплоты:

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3 \qquad + 76{,}5 \text{ кДж}$$

Борная, или *ортоборная*, *кислота* H_3BO_3 представляет собой белые кристаллы, блестящие чешуйки которых растворяются в горячей воде. Борная кислота может быть получена действием серной кислоты на горячий раствор тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$$

При охлаждении раствора борная кислота выкристаллизовывается, так как в холодной воде она малорастворима.

При кипячении раствора борной кислоты вместе с парáми воды отчасти улетучивается и борная кислота. Этим объясняется ее содержание в водяных парах, выделяющихся из трещин земли в вулканических местностях.

Борная кислота принадлежит к числу очень слабых кислот (при 20 °С $K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-13}$; $K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$).

При нагревании борная кислота теряет воду, переходя сначала в *метаборную кислоту* HBO_2, а затем в борный ангидрид B_2O_3. Применяется борная кислота при приготовлении эмалей и глазурей, в производстве специальных сортов стекла, в бумажном и кожевенном производстве и в качестве дезинфицирующего средства.

Соли борных кислот — б о р а т ы — большей частью являются производными не ортоборной кислоты H_3BO_3, а *четырехборной* $H_2B_4O_7$ и других более бедных водой борных кислот.

Тетраборат натрия, или *бура*, образует большие бесцветные прозрачные кристаллы состава $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, которые в сухом воздухе легко выветриваются. Бура получается при взаимодействии борной кислоты с гидроксидом натрия:

$$4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

Водные растворы буры вследствие гидролиза обладают сильнощелочной реакцией.

При нагревании бура теряет кристаллизационную воду и плавится. В расплавленном состоянии она растворяет оксиды различных металлов с образованием двойных солей метаборной кислоты, из которых многие окрашены в цвета, характерные для каждого металла. На этом свойстве буры основано ее применение при сварке, резании и паянии металлов. Бура широко применяется в производстве легкоплавкой глазури для фаянсовых и фарфоровых изделий и особенно для чугунной посуды (эмаль). Кроме того, она используется при изготовлении специальных сортов стекла и в качестве удобрения, поскольку бор в малых количествах необходим растениям.

218. Алюминий (Aluminium). Алюминий — самый распространенный в земной коре металл. Он входит в состав глин, полевых шпатов, слюд и многих других минералов. Общее содержание алюминия в земной коре составляет 8 % (масс.).

Основным сырьем для производства алюминия служат бокситы, содержащие 32—60 % *глинозема* Al_2O_3. К важнейшим алюминиевым рудам относятся также *алунит* $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ и *нефелин* $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

СССР располагает запасами алюминиевых руд. Кроме бокситов, месторождения которых имеются у нас на Урале, в Башкирской АССР и в Казахстане, богатейшим источником алюминия является нефелин, залегающий совместно с апатитом в Хибинах. Значительные залежи алюминиевого сырья имеются в Сибири.

Впервые алюминий был получен Велером в 1827 г. действием металлического калия на хлорид алюминия. Однако, несмотря на широкую распространенность в природе, алюминий до конца XIX века принадлежал к числу редких металлов.

В настоящее время алюминий в громадных количествах получают из оксида алюминия Al_2O_3 электролитическим методом. Используемый для этого оксид алюминия должен быть достаточно чистым, поскольку из выплавленного алюминия примеси удаляются с большим трудом. Очищенный Al_2O_3 получают переработкой природного боксита.

Получение алюминия — сложный процесс, сопряженный с большими трудностями. Основное исходное вещество — оксид алюминия — не проводит электрический ток и имеет очень высокую температуру плавления (около 2050 °С). Поэтому электролизу

подвергают расплавленную смесь криолита * $Na_3[AlF_6]$ и оксида алюминия. Смесь, содержащая около 10 % (масс.) Al_2O_3, плавится при 960 °С и обладает электрической проводимостью, плотностью и вязкостью, наиболее благоприятствующими проведению процесса. Для дополнительного улучшения этих характеристик в состав смеси вводят добавки AlF_3, CaF_2 и MgF_2. Благодаря этому проведение электролиза оказывается возможным при 950 °С.

Электролизер для выплавки алюминия представляет собой железный кожух, выложенный изнутри огнеупорным кирпичом. Его дно (под), собранное из блоков спрессованного угля, служит катодом. Аноды (один или несколько) располагаются сверху: это — алюминиевые каркасы, заполненные угольными брикетами. На современных заводах электролизеры устанавливают сериями; каждая серия состоит из 150 и большего числа электролизеров.

При электролизе на катоде выделяется алюминий, а на аноде — кислород. Алюминий, обладающий большей плотностью, чем исходный расплав, собирается на дне электролизера; отсюда его периодически выпускают. По мере выделения металла, в расплав добавляют новые порции оксида алюминия. Выделяющийся при электролизе кислород взаимодействует с углеродом анода, который выгорает, образуя CO и CO_2.

В дореволюционной России алюминий не производился. Первый в СССР алюминиевый завод (Волховский) вступил в строй в 1932 г., а уже в 1935 г. наша страна заняла по производству алюминия третье место в мире.

Одинаковое строение внешнего электронного слоя атома бора и алюминия обусловливает сходство в свойствах этих элементов. Так, для алюминия, как и для бора, характерна только степень окисленности +3. Однако при переходе от бора к алюминию сильно возрастает радиус атома (от 0,091 до 0,143 нм) и, кроме того, появляется еще один промежуточный восьмиэлектронный слой, экранирующий ядро. Все это приводит к ослаблению связи внешних электронов с ядром и к уменьшению энергии ионизации атома (см. табл. 35). Поэтому у алюминия металлические свойства выражены гораздо сильнее, чем у бора. Тем не менее, химические связи, образуемые алюминием с другими элементами, имеют в основном ковалентный характер.

Другая особенность алюминия (как и его аналогов — галлия, индия и таллия) по сравнению с бором заключается в существовании свободных *d*-подуровней во внешнем электронном слое его атома. Благодаря этому координационное число алюминия в его соединениях может равняться не только четырем, как у бора, но и шести.

* Месторождения криолита, этого очень важного для алюминиевой промышленности минерала, встречаются крайне редко. Поэтому обычно криолит получают искусственно — взаимодействием гидроксида алюминия с плавиковой кислотой и последующей нейтрализацией кислого раствора содой.

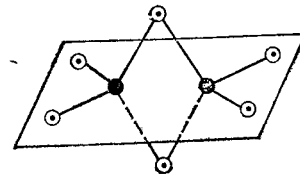
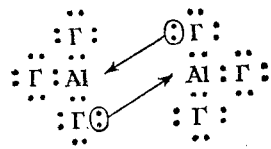


Рис. 165. Схема пространственного строения молекулы Al_2Cl_6:
черные кружки — атомы алюминия, светлые — атомы хлора.

Соединения алюминия типа $AlЭ_3$, как и аналогичные соединения бора, электронодефицитны: в отдельных молекулах подобных соединений во внешнем электронном слое атома алюминия находится только шесть электронов. Поэтому здесь атом алюминия способен быть акцептором электронных пар. В частности, для галогенидов алюминия характерно образование димеров, осуществляемое по донорно-акцепторному способу (на схеме Г — атом галогена):



Как видно, подобные димерные молекулы содержат по два «мостиковых» атома галогена. Пространственное строение Al_2Cl_6 показано на рис. 165. Галогениды алюминия существуют в виде димерных молекул $Al_2Г_6$ в расплавах и в парах. Однако по традиции их состав обычно выражают в форме $AlГ_3$. Ниже мы тоже будем придерживаться этого способа написания формул галогенидов алюминия.

Гидрид алюминия AlH_3 — тоже электронодефицитное соединение. Однако атом водорода, в отличие от атомов галогенов в молекулах $AlГ_3$, не имеет неподеленной электронной пары и не может играть роли донора электронов. Поэтому здесь отдельные молекулы AlH_3 связываются друг с другом через «мостиковые» атомы водорода трехцентровыми связями, аналогичными связям в молекулах бороводородов (см. стр. 612). В результате образуется твердый полимер, состав которого можно выразить формулой $(AlH_3)_n$.

Алюминий — серебристо-белый легкий металл. Он легко вытягивается в проволоку и прокатывается в тонкие листы.

При комнатной температуре алюминий не изменяется на воздухе, но лишь потому, что его поверхность покрыта тонкой пленкой оксида, обладающей очень сильным защитным действием. Уничтожение этой пленки, например, путем амальгамирования алюминия, вызывает быстрое окисление металла, сопровождающееся заметным разогреванием.

Стандартный электродный потенциал алюминия равен —1,663 В. Несмотря на столь отрицательное его значение, алюминий, вследствие образования на его поверхности защитной оксидной пленки, не вытесняет водород из воды. Однако амальгамированный алюминий, на котором не образуется плотного слоя оксида, энергично взаимодействует с водой с выделением водорода.

Разбавленные соляная и серная кислоты легко растворяют алюминий, особенно при нагревании. Сильно разбавленная и холодная концентрированная азотная кислота алюминий не растворяет.

При действии на алюминий водных растворов щелочей слой оксида растворяется, причем образуются а л ю м и н а т ы — соли,

содержащие алюминий в составе аниона:

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4]$$

тетрагидроксоалюминат натрия

Алюминий, лишенный защитной пленки, взаимодействует с водой, вытесняя из нее водород:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

Образующийся гидроксид алюминия реагирует с избытком щелочи, образуя гидроксоалюминат:

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

Удвоив последнее уравнение и сложив его с предыдущим, получим суммарное уравнение растворения алюминия в водном растворе щелочи:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

Алюминий заметно растворяется в растворах солей, имеющих вследствие их гидролиза кислую или щелочную реакцию, например, в растворе Na_2CO_3.

Если порошок алюминия (или тонкую алюминиевую фольгу) сильно нагреть, то он воспламеняется и сгорает ослепительным белым пламенем, образуя оксид алюминия Al_2O_3.

Основное применение алюминия — производство сплавов на его основе. Легирующие добавки (например, медь, кремний, магний, цинк, марганец) вводят в алюминий главным образом для повышения его прочности. Широкое распространение имеют дуралюмины, содержащие медь и магний, силумины, в которых основной добавкой служит кремний, *магналий* (сплав алюминия с 9,5—11,5 % магния). Основные достоинства всех сплавов алюминия — это их малая плотность (2,5—2,8 г/см^3), высокая прочность (в расчете на единицу массы), удовлетворительная стойкость против атмосферной коррозии, сравнительная дешевизна и простота получения и обработки. Алюминиевые сплавы применяются в ракетной технике, в авиа-, авто-, судо- и приборостроении, в производстве посуды и во многих других отраслях промышленности. По широте применения сплавы алюминия занимают второе место после стали и чугуна.

Алюминий — одна из наиболее распространенных добавок в сплавах на основе меди, магния, титана, никеля, цинка, железа.

В виде чистого металла алюминий используется для изготовления химической аппаратуры, электрических проводов, конденсаторов. Хотя электрическая проводимость алюминия меньше, чем у меди (около 60 % электрической проводимости меди), но это компенсируется легкостью алюминия, позволяющей делать провода более толстыми: при одинаковой электрической проводимости алюминиевый провод весит вдвое меньше медного.

Важным является применение алюминия для *алитирования*, которое заключается в насыщении поверхности стальных или чугунных изделий алюминием с целью защиты основного материала от окисления при сильном нагревании. В металлургии алюминий применяется для получения кальция, бария, лития и некоторых других металлов методом алюминотермии (см. § 192).

Оксид алюминия Al_2O_3, называемый также *глиноземом*, встречается в природе в кристаллическом виде, образуя минерал *корунд*. Корунд обладает очень высокой твердостью. Его прозрачные кристаллы, окрашенные примесями в красный или синий цвет, представляют собой драгоценные камни — рубин и сапфир. Теперь рубины получают искусственно, сплавляя глинозем в электрической печи. Они используются не столько для украшений, сколько для технических целей, например, для изготовления деталей точных приборов, камней в часах и т. п. Кристаллы рубинов, содержащих малую примесь Cr_2O_3, применяют в качестве квантовых генераторов — лазеров, создающих направленный пучок монохроматического излучения.

Корунд и его мелкозернистая разновидность, содержащая большое количество примесей, — наждак, применяются как абразивные материалы.

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ выпадает в виде студенистого осадка при действии щелочей на растворы солей алюминия и легко образует коллоидные растворы.

Гидроксид алюминия — типичный амфотерный гидроксид. С кислотами он образует соли, содержащие катион алюминия, со щелочами — алюминаты. При взаимодействии гидроксида алюминия с водными растворами щелочей или при растворении металлического алюминия в растворах щелочей образуются, как уже говорилось выше, гидроксоалюминаты, например, $Na[Al(OH)_4]$. При сплавлении же оксида алюминия с соответствующими оксидами или гидроксидами получаются метаалюминаты — производные *метаалюминиевой кислоты* $HAlO_2$, например:

$$Al_2O_3 + 2KOH = 2KAlO_2 + H_2O$$

Как соли алюминия, так и алюминаты в растворах сильно гидролизованы. Поэтому соли алюминия и слабых кислот в растворах превращаются в основные соли или подвергаются полному гидролизу. Например, при взаимодействии в растворе какой-либо соли алюминия с Na_2CO_3 образуется не карбонат алюминия, а его гидроксид и выделяется диоксид углерода:

$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$$

Хлорид алюминия $AlCl_3$. Безводный хлорид алюминия получается при непосредственном взаимодействии хлора с алюминием. Он широко применяется в качестве катализатора при различных

органических синтезах. В воде $AlCl_3$ растворяется с выделением большого количества теплоты. При выпаривании раствора происходит гидролиз, выделяется хлороводород и получается гидроксид алюминия. Если выпаривание вести в присутствии избытка соляной кислоты, то можно получить кристаллы состава $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Как уже указывалось на стр. 614, химические связи, образуемые атомом алюминия, имеют преимущественно ковалентный характер. Это сказывается на свойствах образуемых им соединений. Так, при нормальном атмосферном давлении безводный хлорид алюминия уже при 180 °С сублимируется, а при высоких давлениях плавится при 193 °С, причем в расплавленном состоянии не проводит электрический ток. Поэтому расплав $AlCl_3$ нельзя использовать для электролитического получения алюминия.

Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ получается при действии горячей серной кислоты на оксид алюминия или на каолин. Применяется для очистки воды (см. стр. 598), а также при приготовлении некоторых сортов бумаги.

Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ применяются в больших количествах для дубления кож, а также в красильном деле в качестве протравы для хлопчатобумажных тканей. В последнем случае действие квасцов основано на том, что образующийся вследствие их гидролиза гидроксид алюминия отлагается в волокнах ткани в мелкодисперсном состоянии и, адсорбируя краситель, прочно удерживает его на волокне.

219. Галлий (Gallium). Индий (Indium). Таллий (Thallium). Эти элементы принадлежат к числу редких и в сколько-нибудь значительных концентрациях в природе не встречаются. Получают их главным образом из цинковых концентратов после выплавки из них цинка.

В свободном состоянии эти элементы представляют собой серебристо-белые мягкие металлы с низкими температурами плавления. На воздухе они довольно стойки, воду не разлагают, но легко растворяются в кислотах, а галлий и индий — также и в щелочах. Кроме максимальной степени окисленности, равной +3, они могут проявлять и меньшую. В частности, для таллия характерны соединения, где его степень окисленности равна +1.

Оксиды и гидроксиды галлия(III) и индия(III) амфотерны; гидроксид же таллия $Tl(OH)_3$ обладает только основными свойствами.

Соединения таллия(I) сходны, с одной стороны, с соединениями щелочных металлов, с другой, — с соединениями серебра. Так, оксид таллия(I) Tl_2O энергично соединяется с водой, образуя гидроксид, отвечающий формуле TlOH, — сильное, хорошо растворимое в воде основание.

Большинство солей таллия(I) легко растворяется в воде, но соли галогеноводородов, подобно солям серебра, почти нераство-

римы и отличаются светочувствительностью; исключение составляет TlF, который как и AgF, хорошо растворим в воде.

Металлическим галлием пользуются для наполнения кварцевых термометров, служащих для измерения высоких температур. Галлий плавится при 29,8 °С, а закипает только при 2205 °С, так что такие термометры позволяют измерять температуры до 1000 °С и выше, что невозможно при употреблении обычных термометров. Добавлением галлия к алюминию получают сплавы, хорошо поддающиеся горячей обработке; сплавы галлия с золотом применяются в ювелирном и зубопротезном деле.

Индий используется вместо серебра для покрытия рефлекторов; рефлекторы, покрытые индием, со временем не тускнеют, и поэтому их коэффициент отражения остается постоянным. Индий применяется также для покрытия вкладышей подшипников и в качестве одного из компонентов сплава для плавких предохранителей.

В качестве присадок к германию и в виде интерметаллических соединений с мышьяком и с сурьмой галлий и индий применяются в полупроводниковой электронике.

Таллий и его соединения имеют небольшое по объему, но разнообразное применение. Галогениды таллия хорошо пропускают инфракрасные лучи. Поэтому они используются в оптических приборах, работающих в инфракрасной области спектра. Карбонат таллия служит для изготовления стекол с высокой преломляющей способностью. Таллий входит в состав вещества электрода селенового выпрямителя, является активатором многих люминофоров. Сульфид таллия используется в фотоэлементах. Металлический таллий — компонент многих свинцовых сплавов: подшипниковых, кислотоупорных, легкоплавких.

Таллий и его соединения весьма токсичны.

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ. ЛАНТАНОИДЫ. АКТИНОИДЫ

Элементы побочной подгруппы третьей группы и семейство, состоящее из четырнадцати *f*-элементов с порядковыми номерами от 58 до 71, весьма близки друг к другу по своим химическим и физико-химическим свойствам. Эти элементы следуют в периодической системе после лантана и потому называются лантаноидами (или лантанидами). Иногда их вместе с элементами побочной подгруппы третьей группы называют редкоземельными металлами.

Редкоземельные металлы обычно находятся в природе совместно. Они образуют минералы, представляющие собой твердые растворы родственных соединений различных металлов. Например, один из главных источников редкоземельных металлов — минерал *монацит* — состоит в основном из фосфатов церия, лантана, иттрия

и других редкоземельных металлов. Таким образом, природным сырьем, из которого получают как элементы побочной подгруппы третьей группы, так и лантаноиды, служат одни и те же минералы.

Актиноиды (или актиниды) — это семейство четырнадцати *f*-элементов с порядковыми номерами от 90 до 103, следующее в периодической системе после актиния.

220. Подгруппа скандия. В побочную подгруппу третьей группы входят элементы *скандий, иттрий, лантан и актиний.* Их атомы содержат по два электрона в наружном электронном слое и по 9 электронов в следующем за ним слое; строение этих двух электронных слоев можно выразить формулой $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^1ns^2$. Каждый из этих элементов открывает собой соответствующую декаду *d*-элементов. Некоторые их свойства приведены в табл. 36. Степень окисленности элементов подгруппы скандия в большинстве их соединений равна +3.

Таблица 36. **Некоторые свойства элементов побочной подгруппы третьей группы**

	Sc	Y	La	Ac
Строение внешнего и предвнешнего электронных слоев атома	$3s^23p^63d^14s^2$	$4s^24p^64d^15s^2$	$5s^25p^65d^16s^2$	$6s^26p^66d^17s^2$
Радиус атома, нм	0,164	0,181	0,187	0,203
Энергия ионизации				
$Э \rightarrow Э^+$, эВ	6,56	6,22	5,58	5,1
$Э^+ \rightarrow Э^{2+}$, эВ	12,8	12,24	11,06	12,1
$Э^{2+} \rightarrow Э^{3+}$, эВ	24,75	20,5	19,17	...
Радиус иона $Э^{3+}$, нм	0,083	0,097	0,104	0,111
Плотность, г/см^3	3,02	4,48	6,16	10,1
Температура плавления, °С	1541	1528	920	1040±50
Температура кипения, °С	Примерно 2850	Примерно 3300	Примерно 3450	Примерно 3300

Скандий, иттрий и лантан содержатся в земной коре в количествах порядка 10^{-3} % (масс.). Актиний содержится в значительно меньшем количестве [порядка 10^{-9} % (масс.)], так как оба его природные изотопа — ^{227}Ac и ^{228}Ac — радиоактивны.

В свободном состоянии элементы подгруппы скандия представляют собой серебристо-белые металлы с высокими температурами плавления. Металлические свойства выражены у них резче, чем у элементов главной подгруппы. Они растворяются в разбавленных соляной, азотной и серной кислотах, а при нагревании реагируют с большинством неметаллов.

Оксиды элементов этой подгруппы представляют собой тугоплавкие белые вещества. Гидроксиды проявляют основные свойства, усиливающиеся в ряду Sc — Y — La. Так, соли скандия гидролизуются в значительной степени, а соли лантана практически не подвергаются гидролизу: $La(OH)_3$ — сильное основание.

Области применения скандия ограничены. Но в настоящее время намечаются пути использования соединений скандия в электронике. В частности, некоторые ферриты (см. стр. 671), содержащие небольшие количества оксида скандия, применяются в быстродействующих счетно-решающих устройствах.

Металлический скандий используется в электровакуумной технике как хороший геттер (нераспыляющийся поглотитель газов).

Оксид иттрия также применяется в производстве ферритов. Ферриты, содержащие иттрий, используются в слуховых приборах, в ячейках памяти счетно-решающих устройств. Изотоп иттрия ^{90}Y применяется в медицине.

Лантан применяется главным образом в смеси с лантаноидами (см. § 221).

221. Лантаноиды. К семейству лантаноидов принадлежат четырнадцать f-элементов, следующих в периодической системе после лантана:

58 Церий Ce $\ldots 4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$	59 Празеодим Pr $\ldots 4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$	60 Неодим Nd $\ldots 4f^4 5s^2 5p^6 6s^2$	61 Прометий Pm $\ldots 4f^5 5s^2 5p^6 6s^2$	62 Самарий Sm $\ldots 4f^6 5s^2 5p^6 6s^2$
63 Европий Eu $\ldots 4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$	64 Гадолиний Gd $\ldots 4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$	65 Тербий Tb $\ldots 4f^9 5s^2 5p^6 6s^2$	66 Диспрозий Dy $\ldots 4f^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$	67 Гольмий Ho $\ldots 4f^{11} 5s^2 5p^6 6s^2$
68 Эрбий Er $\ldots 4f^{12} 5s^2 5p^6 6s^2$	69 Тулий Tm $\ldots 4f^{13} 5s^2 5p^6 6s^2$	70 Иттербий Yb $\ldots 4f^{14} 5s^2 5p^6 6s^2$	71 Лютеций Lu $\ldots 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$	

С возрастанием порядкового номера элементов этого семейства происходит заполнение электронами подуровня третьего снаружи электронного слоя ($4f$-подуровня), строение же наружного, а у большинства элементов и следующего за ним слоев остается неизменным. По этой причине все лантаноиды очень близки друг к другу по химическим свойствам.

Электроны заполняют $4f$-, а не $5d$-подуровень потому, что в этом случае они обладают меньшей энергией. Однако разница в энергиях $4f$- и $5d$-состояний очень мала. Благодаря этому один из $4f$-электронов (а в некоторых случаях, например, у церия, два $4f$-электрона) легко возбуждается, переходя на $5d$-подуровень, и становится, таким образом, валентным электроном. Поэтому в большинстве своих соединений лантаноиды имеют степень окисленности $+3$, а не $+2$. Это обстоятельство объясняет близость свойств лантаноидов к свойствам элементов подгруппы скандия.

В § 34 говорилось, что в пределах одного периода с возрастанием порядкового номера размеры атомов элементов уменьшаются. Подобная закономерность наблюдается не только для элементов главных подгрупп, но, за немногими исключениями, и для элементов побочных подгрупп. Такое же уменьшение радиусов атомов имеет место и в случае лантаноидов (*лантаноидное сжатие*).

Это явление имеет одно важное следствие. В результате лантаноидного сжатия размеры атомов и ионов элементов шестого периода, расположенных сразу после лантаноидов (Hf, Ta, W и далее), очень близки к размерам атомов и ионов соответствующих элементов пятого периода (Zr, Nb, Mo и т. д.); в то же время для элементов четвертого и пятого периодов эти характеристики заметно различаются (табл. 37).

Таблица 37. Радиусы атомов (в нм) некоторых элементов побочных подгрупп

Периоды	Группы							
	IV	V	VI	VII	VIII			I
IV	Ti 0,146	V 0,134	Cr 0,127	Mn 0,130	Fe 0,126	Co 0,125	Ni 0,124	Cu 0,128
V	Zr 0,160	Nb 0,145	Mo 0,139	Tc 0,136	Ru 0,134	Rh 0,134	Pd 0,137	Ag 0,144
VI	Hf 0,159	Ta 0,146	W 0,140	Re 0,137	Os 0,135	Ir 0,135	Pt 0,138	Au 0,144

Благодаря тому, что атомы и ионы аналогичных элементов побочных подгрупп пятого и шестого периодов имеют не только сходное электронное строение, но и практически совпадающие размеры, в их химических свойствах наблюдается гораздо более близкое сходство, чем в случае элементов четвертого и пятого периодов. Так, цирконий по своим свойствам значительно ближе к гафнию, чем к титану, ниобий сходен с танталом в большей степени, чем с ванадием и т. д.

В свободном состоянии лантаноиды представляют собою типичные металлы, сходные с лантаном или с иттрием. Их оксиды нерастворимы в воде, но легко присоединяют воду с образованием гидроксидов. Последние лишь незначительно растворяются в воде и имеют основной характер. Соли лантаноидов по своей растворимости подобны соответствующим солям лантана или иттрия.

Прометий не имеет стабильных изотопов и в природе не обнаружен.

Вследствие очень большой близости химических свойств соединений лантаноидов, выделение их в чистом виде из природных смесей очень затруднено. Лишь в последние 20—30 лет разработаны эффективные методы разделения лантаноидов. В настоящее время все они получены в виде чистых металлов.

Многие лантаноиды и их соединения нашли применение в различных областях науки и техники. Они применяются в производстве стали, чугуна и сплавов цветных металлов. При этом используется главным образом *мишметалл* — сплав лантаноидов с преобладающим содержанием церия и лантана. Добавка малых количеств редкоземельных металлов повышает качество нержавеющих, быстрорежущих, жаропрочных сталей и чугуна. При введении 0,35 % мишметалла в нихром срок его службы при 1000 °С возрастает в 10 раз. Добавка лантаноидов к сплавам алюминия и магния увеличивает их прочность при высоких температурах.

Один из крупных потребителей редкоземельных металлов — стекольная промышленность. Стекло, содержащее церий, не тускнеет под действием радиоактивных излучений и применяется в атомной технике. Оксиды лантана и неодима входят в состав многих оптических стекол. Небольшие добавки оксидов лантаноидов используются для обесцвечивания стекол и для придания им окраски. Так, Nd_2O_3 придает стеклу ярко-красный цвет, а Pr_2O_3 — зеленый. Оксиды лантаноидов используются также для окраски фарфора, глазури, эмали.

Радиоактивный изотоп тулия ^{170}Tm применяется для изготовления портативных генераторов рентгеновских лучей медицинского назначения

222. Актиноиды. К семейству актиноидов принадлежат четырнадцать *f*-элементов, следующих в периодической системе после актиния:

90 Торий Th $\ldots5f^06s^26p^66d^27s^2$	91 Протактиний Pa $\ldots5f^26s^26p^66d^17s^2$	92 Уран U $\ldots5f^36s^26p^66d^17s^2$	93 Нептуний Np $\ldots5f^46s^26p^66d^17s^2$	94 Плутоний Pu $\ldots5f^66s^26p^67s^2$
95 Америций Am $\ldots5f^76s^26p^67s^2$	96 Кюрий Cm $\ldots5f^76s^26p^66d^17s^2$	97 Берклий Bk $\ldots5f^86s^26p^66d^17s^2$	98 Калифорний Cf $\ldots5f^{10}6s^26p^67s^2$	99 Эйнштейний Es $\ldots5f^{11}6s^26p^67s^2$
100 Фермий Fm $\ldots5f^{12}6s^26p^67s^2$	101 Менделевий Md $\ldots5f^{13}6s^26p^67s^2$	102 (Нобелий) (No) $\ldots5f^{14}6s^26p^67s^2$	103 (Лоуренсий) (Lr) $\ldots5f^{14}6s^26p^66d^17s^2$	

Как и в случае лантаноидов, у элементов семейства актиноидов происходит заполнение третьего снаружи электронного слоя (подуровня 5*f*); строение же наружного и, как правило, предшествующего электронных слоев остается неизменным. Это служит причиной близости химических свойств актиноидов. Однако различие в энергетическом состоянии электронов, занимающих 5*f*- и 6*d*-подуровни в атомах актиноидов, еще меньше, чем соответствующая разность энергий в атомах лантаноидов. Поэтому у первых членов семейства актиноидов 5*f*-электроны легко переходят на подуровень 6*d* и могут принимать участие в образовании химических связей. В результате от тория до урана наиболее характерная степень окисленности элементов возрастает от +4 до +6. При дальнейшем продвижении по ряду актиноидов происходит энергетическая стабилизация 5*f*-состояния, а возбуждение электронов на 6*d*-подуровень требует большей затраты энергии. Вследствие этого от урана до кюрия наиболее характерная степень окисленности элементов понижается от +6 до +3 (хотя для нептуния и плутония получены соединения со степенью окисленности этих элементов +6 и

+7). Берклий и следующие за ним элементы во всех своих соединениях находятся в степени окисленности +3.

Все актиноиды радиоактивны. Торий, протактиний и уран встречаются в природе, так как у них имеются изотопы с большим периодом полураспада. В ничтожных количествах находятся в природе нептуний и плутоний. Остальные актиноиды получены искусственным путем в течение последних 30 лет (см. § 37).

Несмотря на неустойчивость атомов актиноидов, первые семь элементов этого семейства получаются в значительных количествах в свободном состоянии и в виде различных соединений — оксидов, галогенидов и др.

Гидроксиды актиноидов $Э(OH)_3$ имеют основной характер. Отвечающие им соли по своей растворимости сходны с соответствующими солями лантаноидов.

Торий содержится в земной коре в количестве около 10^{-3} % (масс.). Его минералы всегда сопутствуют редкоземельным элементам, урану и некоторым другим металлам. Важнейший промышленный источник тория — минерал монацит.

В свободном состоянии торий — серебристо-белый тугоплавкий пластичный металл. Степень окисленности тория в соединениях обычно равна +4, важнейший его оксид — ThO_2.

Торий применяется в ядерной технике. Под действием нейтронов природный торий, состоящий почти нацело из изотопа ^{232}Th, превращается в изотоп урана ^{233}U, который служит ядерным горючим (см. стр. 108). Кроме того, торий применяется как легирующий компонент ряда сплавов. В частности, сплавы на основе магния, содержащие торий, цинк, цирконий и марганец, отличаются малой плотностью, высокой прочностью и химической стойкостью при высоких температурах.

Уран открыт в 1789 г., но в чистом виде (металл серо-стального цвета) выделен только в 1841 г. Содержание его в земной коре оценивается в $3 \cdot 10^{-4}$ % (масс.), что соответствует общему количеству $1{,}3 \cdot 10^{14}$ т металла. Природные соединения урана многообразны; важнейшими минералами являются *уранинит* (диоксид урана UO_2), *настуран* (фаза переменного состава $UO_{2,0-2,6}$) и *карнотит* (уранил-ванадат калия $K_2(UO_2)_2 \cdot (VO_4)_2 \cdot 3H_2O$). Руды урана обычно содержат не более 0,5 % полезного минерала.

Природный уран состоит из трех радиоактивных изотопов: ^{238}U (около 99,3 %), ^{235}U (около 0,7 %) и ^{234}U (около 0,005 %). Периоды полураспада их соответственно равны $4{,}5 \cdot 10^9$ лет, $7 \cdot 10^8$ лет и $2{,}5 \cdot 10^5$ лет.

Важнейшее свойство урана состоит в том, что ядра некоторых его изотопов способны к делению при захвате нейтронов; при этом выделяется громадное количество энергии. Это свойство урана используется в ядерных реакторах, служащих источниками энергии, а также лежит в основе действия атомной бомбы (см. § 37). Непосредственно для получения ядерной энергии применяются изотопы

^{235}U и ^{233}U. Из них ^{235}U применяется в виде природного урана, обогащенного этим изотопом. Важнейший метод обогащения (или выделения) изотопа основан на различии в скорости диффузии газообразных соединений изотопов через пористые перегородки. В качестве газообразного соединения урана используют его *гексафторид* UF_6 (температура сублимации 56,5 °С). Из изотопа ^{238}U получают изотоп плутония ^{239}Pu, который также может использоваться в ядерных реакторах и в атомной бомбе.

Уран образует довольно большое число соединений. Наиболее характерными из них являются соединения урана (VI).

Триоксид урана, или *урановый ангидрид*, UO_3 (оранжевый порошок) имеет характер амфотерного оксида. При растворении его в кислотах образуются соли (например, UO_2Cl_2), в которых катионом является ион UO_2^{2+}, называемый *уранилом*.

Соли уранила обычно окрашены в желтовато-зеленый цвет и хорошо растворимы в воде. При действии щелочей на растворы солей уранила получаются соли *урановой кислоты* H_2UO_4 — уранаты и *двуурановой кислоты* $H_2U_2O_7$ — диуранаты, например, уранат натрия Na_2UO_4 и диуранат натрия $Na_2U_2O_7$. Диуранат натрия применяется для получения уранового стекла, флуоресцирующего желтовато-зеленым светом.

Глава XXI ПОБОЧНЫЕ ПОДГРУППЫ ЧЕТВЕРТОЙ, ПЯТОЙ, ШЕСТОЙ И СЕДЬМОЙ ГРУПП

Мы уже познакомились со свойствами элементов побочных подгрупп первых трех групп периодической системы и теперь, прежде чем рассматривать остальные побочные подгруппы, можем дать общую характеристику элементов, составляющих побочные подгруппы и называемых переходными элементами.

223. Общая характеристика переходных элементов. Особенности переходных элементов определяются, прежде всего, электронным строением их атомов, во внешнем электронном слое которых содержатся, как правило, два *s*-электрона (иногда — один *s*-электрон *). Невысокие значения энергии ионизации этих атомов указывают на сравнительно слабую связь внешних электронов с ядром; так, для ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта энергии ионизации составляют соответственно 6,74; 6,76; 7,43; 7,90 и 7,86 эВ. Именно поэтому переходные элементы в образуемых ими соединениях имеют положительную окисленность и выступают в качестве характерных металлов, проявляя тем самым сходство с металлами главных подгрупп.

* Исключение составляет палладий: в его невозбужденном атоме нет 6*s*-электронов.

Однако между металлами главных и побочных подгрупп есть и существенные различия. Они также связаны с особенностями электронного строения переходных элементов, а именно с тем, что во втором снаружи электронном слое их атомов имеется неполностью занятый электронами *d*-подуровень. Для образования химических связей атомы переходных элементов могут использовать не только внешний электронный слой (как это имеет место у элементов главных подгрупп), но также *d*-электроны и свободные *d*-орбитали предшествующего слоя. Поэтому для переходных элементов значительно более характерна переменная валентность, чем для металлов главных подгрупп. Возможность создания химических связей с участием *d*-электронов и свободных *d*-орбиталей обусловливает и ярко выраженную способность переходных элементов к образованию устойчивых комплексных соединений. С этим же связана, как указывалось на стр. 578, характерная окраска многих соединений переходных элементов, тогда как соединения металлов главных подгрупп в большинстве случаев бесцветны.

Почти все элементы главных подгрупп IV—VII групп периодической системы представляют собой неметаллы, в то время как элементы побочных подгрупп — металлы. Поэтому в правой части периодической системы различия в свойствах элементов главных и подобных подгрупп проявляются особенно резко. Однако в тех случаях, когда элементы главной и побочной подгруппы находятся в высшей степени окисленности, их аналогичные соединения проявляют существенное сходство. Так, хром, расположенный в побочной подгруппе VI группы, образует кислотный оксид CrO_3, близкий по свойствам к триоксиду серы SO_3. Оба эти вещества в обычных условиях находятся в твердом состоянии и образуют при взаимодействии с водой кислоты состава $H_2ЭO_4$. Точно так же оксиды марганца и хлора, соответствующие высшей степени окисленности этих элементов, — Mn_2O_7 и Cl_2O_7 — обладают сходными свойствами и представляют собой ангидриды сильных кислот, отвечающих общей формуле $HЭO_4$.

Подобная близость свойств объясняется тем, что в высшей степени окисленности атомы элементов главных и побочных подгрупп приобретают сходное электронное строение. Например, атом хрома имеет электронную структуру $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$. Когда хром находится в степени окисленности $+6$ (например, в оксиде CrO_3), шесть электронов его атома (пять $3d$- и один $4s$-электрон) вместе с валентными электронами соседних атомов (в случае CrO_3 — атомов кислорода) образуют общие электронные пары, осуществляющие химические связи. Остальные электроны, непосредственно не участвующие в образовании связей, имеют конфигурацию $1s^22s^22p^63s^23p^6$, отвечающую электронной структуре благородного газа. Аналогично у атома серы, находящегося в степени окисленности $+6$ (например, в триоксиде серы SO_3), шесть электронов участвуют в образовании ковалентных связей, а конфигу-

рация остальных ($1s^22s^22p^6$) также соответствует электронной структуре благородного газа.

Мы знаем, что в пределах одного периода у элементов главных подгрупп, т. е. у *s*- и *p*-элементов, с возрастанием их порядкового номера число электронов во внешнем электронном слое атомов возрастает, что приводит к довольно быстрому переходу от типичных металлов к типичным неметаллам. У переходных элементов возрастание порядкового номера не сопровождается существенным изменением структуры внешнего электронного слоя, поэтому химические свойства этих элементов изменяются в периоде хотя и закономерно, но гораздо менее резко, чем у элементов главных подгрупп.

В пределах одной декады переходных элементов (например, от скандия до цинка) максимальная устойчивая степень окисленности элементов сначала возрастает (благодаря увеличению числа *d*-электронов, способных участвовать в образовании химических связей), а затем убывает (вследствие усиления взаимодействия *d*-электронов с ядром по мере увеличения его заряда). Так, максимальная степень окисленности скандия, титана, ванадия, хрома и марганца совпадает с номером группы, тогда как для железа она равна шести, для кобальта, никеля и меди — трем, а для цинка — двум. В соответствии с этим изменяется и устойчивость соединений, отвечающих определенной степени окисленности элемента. Например, оксиды TiO и VO, содержащие титан и ванадий в степени окисленности +2, — сильные восстановители, а аналогичные оксиды меди и цинка (CuO и ZnO) восстановительных свойств не проявляют.

В главных подгруппах устойчивость соединений, в которых элемент проявляет высшую степень окисленности, с увеличением порядкового номера элемента, как правило, уменьшается. Так, соединения, в которых степень окисленности углерода или кремния равна +4, вполне устойчивы, тогда как аналогичные соединения свинца (например, PbO_2) мало устойчивы и легко восстанавливаются. В побочных подгруппах проявляется обратная закономерность: с возрастанием порядкового номера элемента устойчивость высших окислительных состояний повышается. Так, соединения хрома(VI) — сильные окислители, а для соединений молибдена(VI) и вольфрама(VI) окислительные свойства не характерны.

В пределах каждой побочной подгруппы отмечается значительное сходство в свойствах элементов пятого и шестого периода. Как указывалось в § 221, это связано с явлением лантаноидного сжатия.

ПОДГРУППА ТИТАНА

В подгруппу титана входят элементы побочной подгруппы IV группы — *титан*, *цирконий*, *гафний* и искусственно полученный (см. стр. 107) *курчатовий*. Металлические свойства выражены у этих элементов сильнее, чем у металлов главной подгруппы чет-

вертой группы — олова и свинца. Атомы элементов подгруппы титана имеют в наружном слое по два электрона, а во втором снаружи слое — по 10 электронов, из которых два — на *d*-подуровне. Поэтому наиболее характерная степень окисленности металлов подгруппы титана равна +4.

В свободном состоянии титан и его аналоги — типичные металлы, по внешнему виду похожие на сталь. Все они тугоплавки, устойчивы по отношению к воздуху и к воде.

224. Титан (Titanium). Титан очень распространен в природе; его содержание в земной коре составляет 0,6 % (масс.), т. е. выше, чем содержание таких широко используемых в технике металлов, как медь, свинец и цинк.

Минералы, содержащие титан, находятся в природе повсеместно. Важнейшими из них являются: *титаномагнетиты* $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$, *ильменит* $FeTiO_3$, *сфен* $CaTiSiO_5$ и *рутил* TiO_2. В СССР месторождения титановых руд находятся на Урале.

При промышленном получении титана руду или концентрат переводят в диоксид титана TiO_2, который затем подвергают хлорированию. Однако даже при 800—1000 °С хлорирование протекает медленно. С достаточной для практических целей скоростью оно происходит в присутствии углерода, связывающего кислород в основном в CO:

$$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C = TiCl_4 + 2CO$$

Получающийся хлорид титана(IV) восстанавливают магнием

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$$

а образующуюся смесь подвергают нагреванию в вакууме. При этом магний и его хлорид испаряются и осаждаются в конденсаторе. Остаток — губчатый титан — переплавляют, получая компактный ковкий металл.

Примеси кислорода, азота, углерода резко ухудшают механические свойства титана, а при большом содержании превращают его в хрупкий материал, непригодный для практического использования. Поскольку при высоких температурах титан реагирует с названными неметаллами, его восстановление проводят в герметичной аппаратуре в атмосфере аргона, а очистку и переплавку — в высоком вакууме.

Для получения небольших количеств титана высокой чистоты применяют иодидный метод (см. § 193).

Металлический титан плавится при 1665 °С; плотность его равна 4,505 г/см^3. Титан — довольно активный металл; стандартный электродный потенциал системы Ti/Ti^{2+} равен —1,63 В. Однако благодаря образованию на поверхности металла плотной защитной пленки титан обладает исключительно высокой стойкостью против коррозии, превышающей стойкость нержавеющей стали. Он не

окисляется на воздухе, в морской воде и не изменяется в ряде агрессивных химических сред, в частности в разбавленной и концентрированной азотной кислоте и даже в царской водке.

Благодаря исключительно высокому сопротивлению коррозии титан — прекрасный материал для изготовления химической аппаратуры. Но главное свойство титана, способствующее все большему его применению в современной технике, — высокая жаростойкость как самого титана, так и его сплавов с алюминием и другими металлами. Кроме того, эти сплавы обладают жаропрочностью — способностью сохранять высокие механические свойства при повышенных температурах. Все это делает сплавы титана весьма ценными материалами для самолето- и ракетостроения.

Титан лишь немного тяжелее алюминия, но в 3 раза прочнее его. Это открывает перспективы применения титана в различных областях машиностроения. Достаточно указать, что использование деталей из титана и его сплавов в двигателях внутреннего сгорания позволяет снизить массу этих двигателей примерно на 30 %.

Широкие возможности применения титана в технике вызвали бурное развитие его производства. В 1948 г. был получен первый промышленный титан в количестве 2,5 т, в 1954 г. мировое производство этого металла составило 7000 т, а в 1957 г. достигло 30 000 т. Таких темпов роста не наблюдалось в производстве ни одного из других металлов.

При высокой температуре титан соединяется с галогенами, кислородом, серой, азотом и другими элементами. На этом основано применение сплавов титана с железом (*ферротитана*) в качестве добавки к стали. Титан соединяется с находящимися в расплавленной стали азотом и кислородом и этим предотвращает выделение последних при затвердевании стали — литье получается однородным и не содержит пустот.

Соединяясь с углеродом, титан образует карбид. Из карбидов титана и вольфрама с добавкой кобальта получают сплавы, по твердости приближающиеся к алмазу.

Диоксид титана TiO_2 — белое тугоплавкое вещество, нерастворимое в воде и разбавленных кислотах. Это — амфотерный оксид, но как основные, так и кислотные свойства выражены у него слабо.

Применяется TiO_2 при изготовлении тугоплавких стекол, глазури, эмали, жароупорной лабораторной посуды, а также для приготовления белой масляной краски, обладающей высокой кроющей способностью (*титановые белила*).

Сплавлением TiO_2 с $BaCO_3$ получают *титанат бария* $BaTiO_3$. Эта соль имеет очень высокую диэлектрическую проницаемость и, кроме того, обладает способностью деформироваться под действием электрического поля. Кристаллы титаната бария применяются в электрических конденсаторах высокой емкости и малых размеров, в ультразвуковой аппаратуре, в звукоснимателях, в гидроакустических устройствах.

225. **Цирконий (Zirconium). Гафний (Hafnium).** *Цирконий* — довольно распространенный элемент: содержание его в земной коре составляет 0,025 % (масс.). Однако цирконий очень распылен и сколько-нибудь значительные скопления его встречаются редко.

В свободном состоянии цирконий представляет собой блестящий металл плотностью 6,45 г/см^3, плавящийся при 1855 °С. Не содержащий примесей цирконий очень пластичен и легко поддается холодной и горячей обработке. Как и у титана, механические свойства циркония резко ухудшаются при содержании в нем примесей неметаллов, особенно кислорода.

Одно из наиболее ценных свойств металлического циркония — его высокая стойкость против коррозии в различных средах. Так, он не растворяется в соляной и в азотной кислотах и в щелочах.

Цирконий почти не захватывает медленные (тепловые) нейтроны. Это его свойство в сочетании с высокой стойкостью против коррозии и механической прочностью при повышенных температурах делает цирконий и сплавы на его основе одним из главных конструкционных материалов для энергетических атомных реакторов. К важнейшим сплавам циркония относятся циркалло и — сплавы, содержащие небольшие количества олова, железа, хрома и никеля.

При производстве стали присадки циркония служат для удаления из нее кислорода, азота, серы. Кроме того, цирконий используется в качестве легирующего компонента некоторых броневых, нержавеющих и жаропрочных сталей.

Добавка циркония к меди значительно повышает ее прочность, почти не снижая электрическую проводимость. Сплав на основе магния с добавкой 4—5 % цинка и 0,6—7 % циркония вдвое прочнее чистого магния и не теряет прочности при 200 °С. Качество алюминиевых сплавов также значительно повышается при добавлении к ним циркония.

Диоксид циркония ZrO_2 обладает высокой температурой плавления (около 2700 °С), крайне малым коэффициентом термического расширения и стойкостью к химическим воздействиям. Он применяется для изготовления различных огнеупорных изделий, например тиглей. В стекольной промышленности ZrO_2 используется в производстве тугоплавких стекол, в керамической — при получении эмалей и глазурей.

Карбид циркония ZrC ввиду его большой твердости применяют в качестве шлифовального материала, а также для замены алмазов при резке стекла.

Гафний не имеет собственных минералов и в природе обычно сопутствует цирконию. По химическим свойствам он весьма сходен с цирконием, но отличается от него способностью интенсивно захватывать нейтроны, благодаря чему этот элемент используется в регулирующих и защитных устройствах атомных реакторов. При

этом применяют как металлический гафний, так и некоторые его соединения, например, диоксид гафния HfO_2; последний применяется также при изготовлении оптических стекол с высоким показателем преломления.

ПОДГРУППА ВАНАДИЯ

К подгруппе ванадия относятся элементы побочной подгруппы пятой группы: *ванадий*, *ниобий* и *тантал*. Имея в наружном электронном слое атома два или один электрон, эти элементы отличаются от элементов главной подгруппы (азота, фосфора и др.) преобладанием металлических свойств. Но производные элементов обеих подгрупп в высшей степени окисленности имеют значительное сходство.

Для ванадия и его аналогов наиболее типичны соединения, в которых их степень окисленности равна +5. Их высшие оксиды проявляют свойства кислотных оксидов и образуют соответственно ванадиевую, ниобиевую и танталовую кислоты, которым отвечает ряд солей. Низшие оксиды обладают основными свойствами.

В свободном состоянии ванадий, ниобий и тантал весьма стойки к химическим воздействиям и обладают высокими температурами плавления. Эти металлы, вместе с хромом, молибденом, вольфрамом, рением (см. §§ 228—232), а также рутением, родием, осмием и иридием (см. табл. 40, стр. 676), относятся к тугоплавким металлам. Под последними условно понимают металлы, температура плавления которых превышает температуру плавления хрома (1890 °С).

Тугоплавкие металлы в чистом виде и в виде сплавов получили в последнее время исключительное значение в ряде отраслей новой техники.

226. Ванадий (Vanadium). Соединения ванадия широко распространены в природе, но они очень распылены и не образуют сколько-нибудь значительных скоплений; общее содержание ванадия в земной коре оценивается в 0,0015 % (масс.).

В СССР главным источником получения ванадия служат железные и полиметаллические руды, содержащие небольшие количества ванадия. Обычно из руд получают или сплав ванадия с железом, так называемый *феррованадий*, или ванадиевый ангидрид V_2O_5. Чистый металл получают из его соединений: кальцийтермическим восстановлением V_2O_5, магнийтермическим восстановлением VCl_3, термической диссоциацией VI_2.

Чистый ванадий — серебристый ковкий металл, плотностью 5,96 г/см^3, плавящийся при температуре около 1900 °С. Как и у титана, механические свойства ванадия резко ухудшаются при наличии в нем примесей кислорода, азота, водорода.

Ванадий отличается высокой химической устойчивостью в воде, в морской воде, в растворах щелочей. Он растворяется в плавиковой

кислоте, в концентрированных азотной и серной кислотах, в царской водке.

Ванадий в основном используют в качестве добавки к сталям. Сталь, содержащая всего 0,1—0,3 % ванадия, отличается большой прочностью, упругостью и нечувствительностью к толчкам и ударам, что собенно важно, например, для автомобильных осей, которые все время подвергаются сотрясению. Как правило, ванадий вводят в сталь в комбинации с другими легирующими элементами: хромом, никелем, вольфрамом, молибденом. Наиболее широкое применение ванадий нашел в производстве инструментальных и конструкционных сталей (см. § 261). Он применяется также для легирования чугуна.

Ванадий образует четыре оксида: VO, V_2O_3, VO_2 и V_2O_5. Высший оксид V_2O_5 обладает ясно выраженным кислотным характером, диоксид VO_2 амфотерен; оба низших оксида проявляют только основные свойства. Наибольшее значение имеют V_2O_5 и его производные.

Оксид ванадия (V), или *ванадиевый ангидрид*, V_2O_5 — вещество оранжевого цвета, легко растворимое в щелочах с образованием солей *метаванадиевой кислоты* HVO_3, называемых ванадатами.

Ванадиевый ангидрид и ванадаты применяются в химической промышленности в качестве катализаторов при контактном способе получения серной кислоты и при некоторых органических синтезах. Соединения ванадия используются также в стекольной промышленности, в медицине, в фотографии.

227. Ниобий (Niobium). Тантал (Tantalum). В земной коре ниобия содержится 0,002, а тантала 0,0002 % (масс.). Оба элемента во многом сходны с ванадием. В свободном состоянии они представляют собой тугоплавкие металлы, твердые, но не хрупкие, хорошо поддающиеся механической обработке. Плотность ниобия 8,57 г/см^3, тантала 16,6 г/см^3; температуры плавления соответственно 2500 °С и 3000 °С.

Оба металла, в особенности тантал, устойчивы во многих агрессивных средах. На них не действуют соляная, серная, азотная, хлорная кислоты и царская водка, так как на поверхности этих металлов образуется тонкая, но очень прочная и химически стойкая оксидная пленка. У тантала, например, эта пленка представляет собой оксид тантала (V) Ta_2O_5. Поэтому на тантал действуют только такие реагенты, которые способны взаимодействовать с этим оксидом или проникать сквозь него. К подобным реагентам относятся фтор, фтороводород и плавиковая кислота, расплавы щелочей.

Ниобий — один из основных компонентов многих жаропрочных и коррозионностойких сплавов. Особенно большое значение имеют жаропрочные сплавы ниобия, которые применяются в производстве газовых турбин, реактивных двигателей, ракет. Ниобий вводят также в нержавеющие стали. Он резко улучшает их механические

свойства и сопротивляемость коррозии. Стали, содержащие от 1 до 4 % ниобия, отличаются высокой жаропрочностью и используются как материал для изготовления котлов высокого давления. Сталь с добавкой ниобия — превосходный материал для электросварки стальных конструкций: ее применение обеспечивает необычайную прочность сварных швов.

Наиболее важные области применения тантала — электронная техника и машиностроение. В электронике он применяется для изготовления электролитических конденсаторов, анодов мощных ламп, сеток. В химическом аппаратостроении из него изготовляют детали аппаратов, применяемых в производстве кислот. В танталовых тиглях плавят металлы, например, редкоземельные. Из него изготовляют нагреватели высокотемпературных печей. Благодаря тому, что тантал не взаимодействует с живыми тканями организма человека и не вредит им, он применяется в хирургии для скрепления костей при переломах.

Во многих областях применения тантала с ним конкурируют его сплавы с ниобием. Это дает большой экономический эффект, потому что ниобий дешевле тантала.

Карбиды ниобия и тантала отличаются исключительной твердостью и применяются в металлообрабатывающей промышленности для изготовления режущего инструмента.

ПОДГРУППА ХРОМА

Подгруппу хрома образуют металлы побочной подгруппы шестой группы — *хром*, *молибден* и *вольфрам*.

Наружный электронный слой атомов элементов подгруппы хрома содержит один или два электрона, что обусловливает металлический характер этих элементов и их отличие от элементов главной подгруппы. Вместе с тем их максимальная степень окисленности равна +6, так как, помимо наружных электронов, в образовании связей может участвовать еще соответствующее число электронов из недостроенного предпоследнего слоя.

Для хрома и его аналогов наиболее типичны производные высшей степени окисленности, во многом сходные с соответствующими соединениями серы.

228. Хром (Chromium). Хром содержится в земной коре в количестве 0,02 % (масс.). В природе он встречается главным образом в виде *хромистого железняка* $FeO \cdot Cr_2O_3$, богатые месторождения которого имеются в Казахстане и на Урале.

При восстановлении хромистого железняка углем получается сплав хрома с железом — *феррохром*, который непосредственно используется в металлургической промышленности при производстве хромистых сталей. Для получения чистого хрома сначала получают оксид хрома(III), а затем восстанавливают его алюминотермическим способом.

Хром представляет собой твердый блестящий металл, плавящийся при 1890 °С; плотность его 7,19 г/см³. При комнатной температуре хром стоек и к воде и к воздуху. Разбавленные серная и соляная кислоты растворяют хром с выделением водорода. В холодной концентрированной азотной кислоте хром нерастворим и после обработки ею становится пассивным.

Металлический хром используется для хромирования, а также в качестве одного из важнейших компонентов легированных сталей. Введение хрома в сталь повышает ее устойчивость против коррозии как в водных средах при обычных температурах, так и в газах при повышенных температурах. Кроме того, хромистые стали обладают повышенной твердостью. Хром входит в состав нержавеющих кислотоупорных, жаропрочных сталей (см. также стр. 537, 665).

Хром образует три оксида: *оксид хрома*(II), или *закись хрома*, CrO, имеющий основной характер, *оксид хрома*(III), или *окись хрома*, Cr_2O_3, проявляющий амфотерные свойства, и *оксид хрома*(VI), или *хромовый ангидрид*, CrO_3 — кислотный оксид. Соответственно этим трем оксидам известны и три ряда соединений хрома.

Соединения хрома(II). При растворении хрома в соляной кислоте получается раствор голубого цвета, содержащий *хлорид хрома*(II) $CrCl_2$. Если к этому раствору прилить щелочи, то выпадает желтый осадок — *гидроксид хрома*(II) $Cr(OH)_2$. Соединения хрома(II) неустойчивы и быстро окисляются кислородом воздуха в соединения хрома(III).

Соединения хрома(III). *Оксид хрома*(III) Cr_2O_3 представляет собой тугоплавкое вещество зеленого цвета, применяемое под названием *зеленого крона* для приготовления клеевой и масляной красок. При сплавлении с силикатами оксид хрома(III) окрашивает их в зеленый цвет и поэтому служит для окраски стекла и фарфора, Cr_2O_3 входит также в состав полирующих средств.

Гидроксид хрома(III) $Cr(OH)_3$ выпадает в виде синевато-серого осадка при действии щелочей на соли хрома(III):

$$Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3\downarrow$$

Подобно гидроксидам алюминия и цинка, он имеет амфотерный характер и растворяется в кислотах с образованием солей хрома(III), а в щелочах — с образованием изумрудно-зеленых растворов хромитов, например:

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Cr(OH)_6]$$

или

$$Cr(OH)_3 + 3OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-}$$

Хромиты, полученные сплавлением Cr_2O_3 с оксидами других металлов и известные главным образом для двухвалентных металлов, имеют состав, отвечающий формуле $M(CrO_2)_2$, и представ-

ляют собой соли *метахромистой кислоты* $HCrO_2$. К ним относится и природный хромистый железняк $Fe(CrO_2)_2$.

Из солей хрома(III) самой распространенной является двойная соль хрома и калия — *хромокалиевые квасцы* $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, образующие сине-фиолетовые кристаллы. Хромокалиевые квасцы применяются в кожевенной промышленности для дубления кож и в текстильной промышленности в качестве протравы при крашении.

Соли хрома(III) во многом похожи на соли алюминия. В водных растворах они сильно гидролизованы и легко превращаются в основные соли. Со слабыми кислотами хром(III), подобно алюминию, солей не образует.

Растворы солей хрома(III) обычно имеют сине-фиолетовый цвет, но при нагревании становятся зелеными, а спустя некоторое время после охлаждения снова приобретают прежнюю окраску. Это изменение окраски объясняется образованием изомерных гидратов солей, представляющих собой комплексные соединения, в которых все или часть молекул воды координационно связаны во внутренней сфере комплекса. В некоторых случаях такие гидраты удалось выделить в твердом виде. Так, кристаллогидрат хлорида хрома(III) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ известен в трех изомерных формах: в виде сине-фиолетовых, темно-зеленых и светло-зеленых кристаллов одинакового состава. Строение этих изомеров можно установить на основании различного отношения их свежеприготовленных растворов к нитрату серебра. При действии последнего на раствор сине-фиолетового гидрата осаждается весь хлор; из раствора темно-зеленого гидрата осаждается 2/3 хлора, а из раствора светло-зеленого гидрата — только 1/3 хлора. Принимая во внимание эти данные, а также координационное число хрома, равное шести, строение рассматриваемых кристаллогидратов можно выразить следующими формулами:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$	$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$
сине-фиолетовый	темно-зеленый	светло-зеленый

Таким образом, изомерия гидратов хлорида хрома(III) обусловлена различным распределением одних и тех же групп (H_2O и Cl^-) между внутренней и внешней координационными сферами и может служить примером гидратной изомерии (стр. 574).

Соединения хрома(VI). Важнейшими соединениями хрома(VI) являются *триоксид хрома*, или *хромовый ангидрид*, CrO_3 и соли отвечающих ему кислот — *хромовой* H_2CrO_4 и *двухромовой* $H_2Cr_2O_7$. Обе кислоты существуют только в водном растворе и при попытках выделить их из раствора распадаются на хромовый ангидрид и воду; но соли их достаточно стойки. Соли хромовой кислоты называются хроматами, а двухромовой — бихроматами или дихроматами.

Почти все хроматы имеют желтую окраску. Некоторые из них применяются в качестве красок. Например, нерастворимый в воде *хромат свинца* $PbCrO_4$, под названием *желтый крон*, служит для приготовления желтой масляной краски.

При подкислении раствора какого-нибудь хромата, например хромата калия K_2CrO_4, чисто-желтая окраска раствора сменяется на оранжевую вследствие перехода ионов CrO_4^{2-} в ионы $Cr_2O_7^{2-}$.

Из полученного раствора может быть выделена соль двухромовой кислоты — дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ — в виде оранжево-красных кристаллов. Реакция превращения хромата в дихромат выражается уравнением:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Реакция обратима. Это значит, что при растворении дихромата в воде всегда образуется некоторое, хотя и незначительное, количество ионов H^+ и CrO_4^{2-}; поэтому раствор дихромата имеет кислую реакцию. Если к раствору дихромата прибавлять щелочь, то гидроксид-ионы будут связывать находящиеся в растворе ионы водорода, равновесие смещается влево и в результате дихромат превращается в хромат. Таким образом, в присутствии избытка гидроксид-ионов в растворе практически существуют только ионы CrO_4^{2-}, т. е. хромат, а при избытке ионов водорода — ионы $Cr_2O_7^{2-}$, т. е. дихромат.

Хроматы щелочных металлов получаются путем окисления соединений хрома(III) в присутствии щелочи. Так, при действии брома на раствор хромита калия образуется хромат калия:

$$2K_3[Cr(OH)_6] + 3Br_2 + 4KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

О происходящем окислении можно судить по тому, что изумрудно-зеленая окраска раствора хромита переходит в ярко-желтую.

Хроматы могут быть получены также сплавлением Cr_2O_3 со щелочью в присутствии какого-нибудь окислителя, например хлората калия:

$$Cr_2O_3 + 4KOH + KClO_3 = 2K_2CrO_4 + KCl + 2H_2O$$

Хроматы и дихроматы — сильные окислители. Поэтому ими широко пользуются для окисления различных веществ. Окисление производится в кислом растворе и обычно сопровождается резким изменением окраски (дихроматы окрашены в оранжевый цвет, а соли хрома(III) — в зеленый или зеленовато-фиолетовый).

Мы видели, что в кислых и в щелочных растворах соединения хрома(III) и хрома(VI) существуют в разных формах: в кислой среде в виде ионов Cr^{3+} или $Cr_2O_7^{2-}$, а в щелочной — в виде ионов $[Cr(OH)_6]^{3-}$ или CrO_4^{2-}. Поэтому взаимопревращение соединений хрома(III) и хрома(VI) протекает по-разному в зависимости от реакции раствора. В кислой среде устанавливается равновесие

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

а в щелочной

$$[Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^- \rightleftarrows CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^-$$

Однако и в кислой, и в щелочной среде окисление хрома(III) приводит к уменьшению pH раствора; обратный же процесс — восстановление хрома(VI) — сопровождается увеличением pH. По-

этому, в соответствии с принципом Ле Шателье, при повышении кислотности среды равновесие смещается в направлении восстановления хрома(VI), а при уменьшении кислотности — в направлении окисления хрома(III). Иначе говоря, окислительные свойства соединений хрома(VI) наиболее сильно выражены в кислой среде, а восстановительные свойства соединений хрома(III) — в щелочной. Именно поэтому, как указывалось выше, окисление хромитов в хроматы осуществляют в присутствии щелочи, а соединения хрома(VI) применяют в качестве окислителей в кислых растворах.

Приведем несколько примеров окислительно-восстановительных реакций, протекающих при участии дихроматов.

1. При пропускании сероводорода через подкисленный серной кислотой раствор дихромата оранжевая окраска раствора переходит в зеленую и одновременно жидкость становится мутной вследствие выделения серы:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + K_2SO_4 + 7H_2O$$

2. При действии концентрированной соляной кислоты на дихромат калия выделяется хлор и получается зеленый раствор, содержащий хлорид хрома(III):

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 2KCl + 7H_2O$$

3. Если пропускать диоксид серы через концентрированный раствор дихромата калия, содержащий достаточное количество серной кислоты, то образуются эквимолекулярные количества сульфатов калия и хрома(III):

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

При выпаривании раствора из него выделяются хромокалиевые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Этой реакцией пользуются для получения хромокалиевых квасцов в промышленности.

Наиболее важными из дихроматов являются дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ и дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, образующие оранжево-красные кристаллы. Обе соли, известные также под названием хромпиков, широко применяются в качестве окислителей при производстве многих органических соединений, в кожевенной промышленности при дублении кож, в спичечной и текстильной промышленности. Смесь концентрированной серной кислоты с водным раствором дихромата калия или натрия под названием «хромовой смеси» часто применяется для энергичного окисления и для очистки химической посуды.

Все соли хромовых кислот ядовиты.

Триоксид хрома, или *хромовый ангидрид*, CrO_3 выпадает в виде темно-красных игольчатых кристаллов при действии концентрированной серной кислоты на насыщенный раствор дихромата калия или натрия:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2CrO_3\downarrow + K_2SO_4 + H_2O$$

Хромовый ангидрид принадлежит к числу наиболее сильных окислителей. Например, этиловый спирт при соприкосновении с ним воспламеняется. Производя окисление, хромовый ангидрид превращается в оксид хрома (III) Cr_2O_3.

Хромовый ангидрид легко растворяется в воде с образованием хромовой и двухромовой кислот.

229. Молибден (Molibdenium). Главным природным соединением молибдена является *молибденит*, или *молибденовый блеск*, MoS_2 — минерал, очень похожий по внешнему виду на графит и долгое время считавшийся таковым. В 1778 г. Шееле, показал, что при обработке молибденового блеска азотной кислотой получается белый остаток, обладающий свойствами кислоты. Шееле назвал его молибденовой кислотой и сделал заключение, что сам минерал представляет собой сульфид нового элемента. Пять лет спустя этот элемент был получен в свободном состоянии путем прокаливания молибденовой кислоты с древесным углем.

Общее содержание молибдена в земной коре составляет 0,001 % (масс.). Залежи молибденовых руд имеются в СССР, Чили, Мексике, Норвегии и Марокко. Большие запасы молибдена содержатся в сульфидных медных рудах.

Для получения металлического молибдена из молибденового блеска последний переводят обжигом в MoO_3, из которого металл восстанавливают водородом. При этом молибден получается в виде порошка.

Компактный молибден получают главным образом методом порошковой металлургии. Этот способ состоит из прессования порошка в заготовку и спекания заготовки.

При прессовании порошка из него получают заготовки — тела определенной формы, обычно — бруски (штабики). Штабики молибдена получают в стальных пресс-формах при давлении до 300 МПа. Спекание штабиков в атмосфере водорода проводят в две стадии. Первая из них — предварительное спекание — проводится при 1100—1200 °С и имеет целью повысить прочность и электрическую проводимость штабиков. Вторая стадия — высокотемпературное спекание — осуществляется пропусканием электрического тока, постепенно нагревающего штабики до 2200—2400 °С. При этом получается компактный металл. Спеченные штабики поступают на механическую обработку — ковку, протяжку.

Для получения крупных заготовок молибдена применяют дуговую плавку, позволяющую получать слитки массой до 2000 кг. Плавку в дуговых печах ведут в вакууме. Между катодом (пакет спеченных штабиков молибдена) и анодом (охлаждаемый медный тигель) зажигают дугу. Металл катода плавится и собирается в тигле. Вследствие высокой теплопроводности меди и быстрого отвода теплоты молибден затвердевает.

Для получения особо чистого молибдена и других тугоплавких металлов применяется плавка в электронном пучке (электронно-лучевая плав-

ка). Нагревание металла электронным пучком основано на превращении в теплоту большей части кинетической энергии электронов при их столкновении с поверхностью металла. Установка для электронно-лучевой плавки состоит из электронной пушки, создающей управляемый поток электронов, и плавильной камеры. Плавку ведут в высоком вакууме, что обеспечивает удаление примесей, испаряющихся при температуре плавки (O, N, P, As, Fe, Cu, Ni и др.). Кроме того, высокое разрежение необходимо для предотвращения столкновений электронов с молекулами воздуха, что приводило бы к потере электронами энергии. После электронно-лучевой плавки чистота молибдена повышается до 99,9 %.

Кроме компактных тугоплавких металлов методами порошковой металлургии получают ряд других материалов. Важнейшими из них являются карбидные твердые сплавы, ферриты, пористые материалы, керметы.

О карбидных твердых сплавах рассказывается в § 230, о ферритах — в § 242. К изделиям из пористых материалов относятся пористые подшипники и металлические фильтры. Пористые подшипники изготовляют спеканием порошков бронзы и графита. Поры таких подшипников пропитывают смазочным материалом, что дает возможность использовать их в условиях затрудненной смазки и при опасности загрязнения продукции (например, в пищевой или текстильной промышленности). Металлические фильтры изготовляют спеканием порошков меди, никеля, нержавеющей стали. Они служат для очистки различных жидкостей, масел, жидкого топлива, обладают длительным сроком службы, устойчивы при повышенных температурах и могут быть изготовлены в широком диапазоне пористости.

Керметы, или керамикометаллические материалы, получают спеканием смесей порошков металлов и неметаллических компонентов — тугоплавких оксидов, карбидов, боридов и др. В качестве металлической составляющей используют, главным образом, металлы подгруппы хрома и железа. Эти материалы сочетают в себе тугоплавкость, твердость и жаростойкость керамики с проводимостью, пластичностью и другими свойствами металлов.

Молибден — серебристо-белый металл плотностью 10,2 г/см^3, плавящийся при 2620 °С. При комнатной температуре он не изменяется на воздухе, но при накаливании окисляется в белый триоксид MoO_3. Соляная и разбавленная серная кислоты при комнатной температуре не действуют на молибден; он растворяется в азотной кислоте или горячей концентрированной серной кислоте.

Около 80 % всего добываемого молибдена расходуется на производство специальных сортов стали. Он входит в состав многих нержавеющих сталей; кроме того, его введение способствует увеличению их жаропрочности.

Из сплава молибдена с танталом изготовляют лабораторную посуду, применяемую в химических лабораториях вместо платиновой. Из чистого молибдена изготовляют детали электронных ламп и ламп накаливания — аноды, сетки, катоды, вводы тока, держатели нитей накала.

В своих соединениях молибден проявляет положительные степени окисленности: шесть, пять, четыре, три и два. Наиболее стойкими являются соединения молибдена(VI). Важнейшие из них — соли *молибденовой кислоты* H_2MoO_4 (молибдаты), часто имеющие сложный состав.

Молибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ применяется в анализе для открытия и количественного определения фосфорной кислоты, с которой он образует характерный желтый осадок состава $(NH_4)_3PO_4\cdot 12MoO_3\cdot 6H_2O$. Последний представляет собою аммонийную соль комплексной фосфорномолибденовой кислоты, относящейся к классу гетерополикислот (см. § 204).

230. Вольфрам (Wolfram). По распространенности в земной коре [0,007 % (масс.)] вольфрам уступает хрому, но превосходит молибден. Природные соединения вольфрама в большинстве случаев представляют собой вольфраматы — соли *вольфрамовой кислоты* H_2WO_4. Так, важнейшая вольфрамовая руда — *вольфрамит* — состоит из вольфраматов железа и марганца. Часто встречается также минерал *шеелит* $CaWO_4$.

Для выделения вольфрама из вольфрамита последний сплавляют в присутствии воздуха с содой. Вольфрам переходит в вольфрамат натрия Na_2WO_4, который извлекают из полученного сплава водой, а железо и марганец превращаются в нерастворимые в воде соединения Fe_2O_3 и Mn_3O_4.

Из водного раствора действием соляной кислоты выделяют свободную вольфрамовую кислоту в виде аморфного желтого осадка:

$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4\downarrow + 2NaCl$$

При прокаливании вольфрамовая кислота переходит в триоксид вольфрама WO_3. Восстанавливая его водородом или углеродом (для чего используют чистые сорта сажи), получают порошок металлического вольфрама, подвергаемый в дальнейшем для получения компактного металла такой же обработке, как и порошок молибдена.

Вольфрам — тяжелый белый металл плотностью 19,3 г/см^3. Его температура плавления (около 3400 °С) выше, чем температура плавления всех других металлов. Вольфрам можно сваривать и вытягивать в тонкие нити.

На воздухе вольфрам окисляется только при температуре красного каления. Он очень стоек по отношению к кислотам, даже к царской водке, но растворяется в смеси азотной кислоты и фтороводорода.

Бóльшая часть добываемого вольфрама расходуется в металлургии для приготовления специальных сталей и сплавов. Быстрорежущая инструментальная сталь содержит до 20 % вольфрама и обладает способностью самозакаливаться. Такая сталь не теряет своей твердости даже при нагревании докрасна. Поэтому применение резцов, сделанных из вольфрамовой стали, позволяет значительно увеличить скорость резания металлов.

Кроме быстрорежущих широко применяются другие вольфрамовые и хромовольфрамовые стали. Например, сталь, содержащая от 1 до 6 % вольфрама и до 2 % хрома, применяется для изготовления пил, фрез, штампов.

Как самый тугоплавкий металл вольфрам входит в состав ряда жаропрочных сплавов. В частности, его сплавы с кобальтом и хромом — стеллиты — обладают высокими твердостью, износо-

устойчивостью, жаростойкостью. Сплавы вольфрама с медью и с серебром сочетают в себе высокие электрическую проводимость, теплопроводность и износоустойчивость. Они применяются для изготовления рабочих частей рубильников, выключателей, электродов для точечной сварки.

Чистый вольфрам в виде проволоки, ленты и различных деталей применяют в производстве электрических ламп, в радиоэлектронике, в рентгенотехнике. Вольфрам — лучший материал для нитей ламп накаливания: высокая рабочая температура (2200—2500 °С) обеспечивает большую светоотдачу, а очень малое испарение — длительный срок службы нитей из вольфрама. Вольфрамовую проволоку и прутки применяют также в качестве нагревательных элементов высокотемпературных печей (до 3000 °С).

Карбид вольфрама WC обладает очень высокой твердостью (близкой к твердости алмаза), износоустойчивостью и тугоплавкостью. На основе этого вещества созданы самые производительные инструментальные твердые сплавы. В их состав входит 85—95 % WC и 5—15 % кобальта, придающего сплаву необходимую прочность. Некоторые сорта таких сплавов содержат кроме карбида вольфрама карбиды титана, тантала и ниобия. Все эти сплавы получают методами порошковой металлургии и применяют главным образом для изготовления рабочих частей режущих и буровых инструментов.

Соединения вольфрама очень сходны с соединениями молибдена. Из них наибольшее значение имеют вольфрамовая кислота H_2WO_4 и ее соли.

ПОДГРУППА МАРГАНЦА

В состав этой подгруппы входят элементы побочной подгруппы седьмой группы: *марганец*, *технеций* и *рений*. Отношение между ними и элементами главной подгруппы седьмой группы — галогенами — приблизительно такое же, как и между элементами главной и побочной подгрупп шестой группы. Имея в наружном электронном слое атома всего два электрона, марганец и его аналоги не способны присоединять электроны и, в отличие от галогенов, соединений с водородом не образуют. Однако высшие кислородные соединения этих элементов до некоторой степени сходны с соответствующими соединениями галогенов, так как в образовании связей с кислородом у них, как и у галогенов, могут участвовать семь электронов. Поэтому их высшая степень окисленности равна +7.

Из элементов подгруппы марганца наибольшее практическое значение имеет сам марганец. Рений, открытый в 1925 г., — редкий элемент, однако, благодаря ряду ценных свойств, находит применение в технике. Технеций в земной коре не встречается. Он был получен в 1937 г. искусственно, бомбардировкой ядер атомов

молибдена ядрами тяжелого изотопа водорода — дейтронами (см. § 37). Технеций был первым элементом, полученным искусственным, «техническим» путем, что и послужило основанием для его названия.

231. Марганец (Manganum). Марганец принадлежит к довольно распространенным элементам, составляя 0,1 % (масс.) земной коры. Из соединений, содержащих марганец, наиболее часто встречается минерал *пиролюзит*, представляющий собой диоксид марганца MnO_2. Большое значение имеют также минералы *гаусманит* Mn_3O_4 и *браунит* Mn_2O_3.

СССР располагает большими запасами марганца. По запасам руд с высоким содержанием марганца СССР занимает первое место в мире.

Марганец получают либо электролизом раствора $MnSO_4$, либо восстановлением из его оксидов кремнием в электрических печах. Второй (силикотермический) метод более экономичен, но дает менее чистый продукт. При электролитическом методе руду восстанавливают до соединений марганца со степенью окисленности +2, а затем растворяют в смеси серной кислоты с сульфатом аммония. Получающийся раствор подвергают электролизу. Снятые с катодов осадки металла переплавляют в слитки.

Марганец — серебристо-белый твердый хрупкий металл. Его плотность 7,44 г/см^3, температура плавления 1245 °С. Известны четыре кристаллические модификации марганца, каждая из которых термодинамически устойчива в определенном интервале температур. Ниже 707 °С устойчив α-марганец, имеющий сложную структуру — в его элементарную ячейку входят 58 атомов. Сложность структуры марганца при температурах ниже 707 °С обусловливает его хрупкость.

В ряду напряжений марганец находится между алюминием и цинком: стандартный электродный потенциал системы Mn^{2+}/Mn равен —1,18 В. На воздухе марганец покрывается тонкой оксидной пленкой, предохраняющей его от дальнейшего окисления даже при нагревании. Но в мелкораздробленном состоянии марганец окисляется довольно легко. Вода при комнатной температуре действует на марганец очень медленно, при нагревании — быстрее. Он растворяется в разбавленных соляной и азотной кислотах, а также в горячей концентрированной серной кислоте (в холодной H_2SO_4 он практически нерастворим); при этом образуются катионы Mn^{2+}.

Марганец применяется главным образом в производстве легированных сталей. Марганцовистая сталь, содержащая до 15 % Mn, обладает высокими твердостью и прочностью. Из нее изготовляют рабочие части дробильных машин, шаровых мельниц, железнодорожные рельсы. Кроме того, марганец входит в состав ряда сплавов на основе магния; он повышает их стойкость против коррозии. Сплав меди с марганцем и никелем — манганин (см. § 200) обладает низким температурным коэффициентом электрического сопро-

тивления. В небольших количествах марганец вводится во многие сплавы алюминия.

Марганец образует четыре простых оксида (MnO, Mn_2O_3, MnO_2 и Mn_2O_7) и смешанный оксид Mn_3O_4 (или $MnO \cdot Mn_2O_3$). Первые два оксида обладают основными свойствами, диоксид марганца MnO_2 амфотерен, а высший оксид Mn_2O_7 является ангидридом *марганцовой кислоты* $HMnO_4$. Известны также производные марганца(IV), но соответствующий оксид MnO_3 не получен.

В практическом отношении наиболее важны соединения марганца(II), диоксид марганца и соли марганцовой кислоты — перманганаты, в которых марганец находится в степени окисленности +7.

Соединения марганца(II). Соли марганца(II) получаются при растворении марганца в разбавленных кислотах или при действии кислот на различные природные соединения марганца. Так, из раствора, остающегося после получения хлора действием соляной кислоты на диоксид марганца, выкристаллизовывается *хлорид марганца*(II) $MnCl_2$ в виде бледно-розовых кристаллов. В твердом виде соли марганца(II) обычно розового цвета, растворы же их почти бесцветны.

При действии щелочей на растворы солей марганца(II) выпадает белый осадок — *гидроксид марганца*(II) $Mn(OH)_2$. Осадок легко растворяется в кислотах. На воздухе он быстро темнеет, окисляясь в бурый гидроксид марганца(IV) $Mn(OH)_4$.

Оксид марганца(II), или *закись марганца*, MnO получается в виде зеленого порошка при восстановлении других оксидов марганца водородом.

Соединения марганца(IV). Наиболее стойким соединением марганца является темно-бурый *диоксид марганца* MnO_2; он легко образуется как при окислении низших, так и при восстановлении высших соединений марганца. Как уже указывалось, MnO_2 — амфотерный оксид; однако и кислотные, и основные свойства выражены у него очень слабо.

В кислой среде диоксид марганца — довольно энергичный окислитель. В качестве окислителя его применяют при получении хлора из соляной кислоты и в сухих гальванических элементах. Соли марганца(IV), например $MnCl_4$ и $Mn(SO_4)_2$, весьма нестойки.

Соединения марганца(VI) и (VII). При сплавлении диоксида марганца с карбонатом и нитратом калия получается зеленый сплав, растворяющийся в воде с образованием красивого зеленого раствора. Из этого раствора можно выделить темно-зеленые кристаллы *манганата калия* K_2MnO_4 — соли *марганцовистой кислоты* H_2MnO_4, очень нестойкой даже в растворе.

Реакцию образования манганата калия можно выразить уравнением:

$$\overset{+IV}{MnO_2} + K_2CO_3 + \overset{+V}{KNO_3} = \overset{+VI}{K_2MnO_4} + \overset{+III}{KNO_2} + CO_2\uparrow$$

Если раствор манганата оставить стоять на воздухе, то окраска его постепенно изменяется, переходя из зеленой в малиновую, причем образуется темно-бурый осадок. Это объясняется тем, что в водном растворе манганаты самопроизвольно превращаются в соли марганцовой кислоты $HMnO_4$ (перманганаты) с одновременным образованием диоксида марганца. Реакция выражается уравнением

$$\underset{\text{манганат калия}}{3K_2MnO_4} + 2H_2O \rightleftarrows \underset{\text{перманганат калия}}{2KMnO_4} + MnO_2\downarrow + 4KOH$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 4OH^-$$

При этой реакции один ион MnO_4^{2-} окисляет два других таких же иона в ионы MnO_4^-, а сам восстанавливается, образуя MnO_2.

Процесс превращения манганата в перманганат обратим. Поэтому в присутствии избытка гидроксид-ионов зеленый раствор манганата долгое время может сохраняться без изменения. Если же прибавить кислоту, связывающую гидроксид-ионы, зеленая окраска почти мгновенно изменяется на малиновую.

При действии сильных окислителей (например, хлора) на раствор манганата последний полностью превращается в перманганат:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

Перманганат калия $KMnO_4$ — наиболее широко применяемая соль марганцовой кислоты. Кристаллизуется он в виде красивых темно-фиолетовых, почти черных призм, умеренно растворимых в воде. Растворы $KMnO_4$ имеют темно-малиновый, а при больших концентрациях — фиолетовый цвет, свойственный ионам MnO_4^-. Как и все соединения марганца(VII), перманганат калия — сильный окислитель. Он легко окисляет многие органические вещества, превращает соли железа(II) в соли железа(III), сернистую кислоту окисляет в серную, из соляной кислоты выделяет хлор и т. д.

Вступая в окислительно-восстановительные реакции, $KMnO_4$ (ион MnO_4^-) может восстанавливаться в различной степени. В зависимости от pH среды продукт восстановления может представлять собою ион Mn^{2+} (в кислой среде), MnO_2 (в нейтральной или в слабо щелочной среде) или ион MnO_4^{2-} (в сильно щелочной среде).

Проиллюстрируем эти три случая реакциями взаимодействия $KMnO_4$ с растворимыми сульфитами. Если к подкисленному серной кислотой фиолетовому раствору $KMnO_4$ прибавить сульфит калия K_2SO_3, то жидкость становится почти бесцветной, так как образующаяся соль марганца(II) имеет бледно-розовую окраску. Реакция выражается уравнением

$$2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

При действии сульфита калия на нейтральный раствор перманганата калия тоже происходит обесцвечивание раствора, но, кроме того, выпадает бурый осадок диоксида марганца и раствор приобретает щелочную реакцию

$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2\downarrow + 3K_2SO_4 + 2KOH$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O = 2MnO_2\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

При большой концентрации щелочи и малом количестве восстановителя образуются ионы манганата согласно уравнению:

$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- = 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

Как энергичный окислитель перманганат калия широко применяют в химических лабораториях и производствах; он служит также прекрасным дезинфицирующим средством.

При нагревании в сухом виде перманганат калия уже при температуре около 200 °С разлагается согласно уравнению:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

Этой реакцией иногда пользуются в лаборатории для получения кислорода.

Соответствующая перманганатам свободная марганцовая кислота $HMnO_4$ в безводном состоянии не получена и известна только в растворе. Концентрацию ее раствора можно довести до 20 %. Это очень сильная кислота, в водном растворе полностью диссоциированная на ионы: ее кажущаяся степень диссоциации в 0,1 н. растворе равна 93 %.

Оксид марганца(VII), или *марганцовый ангидрид*, Mn_2O_7 может быть получен действием концентрированной серной кислоты на перманганат калия:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Марганцовый ангидрид — зеленовато-бурая маслянистая жидкость. Он очень неустойчив: при нагревании или при соприкосновении с горючими веществами он со взрывом разлагается на диоксид марганца и кислород.

232. Рений (Rhenium). Рений не образует самостоятельных минералов. В ничтожных количествах он содержится в молибденовых рудах и некоторых редких минералах. Общее содержание рения в земной коре составляет 0,0000001 % (масс.).

Рений был открыт только в 1925 г., однако существование его было предсказано еще в 1871 г. Менделеевым, который назвал его двимарганцем.

В свободном состоянии рений — светло-серый металл. Плотность его равна 21,0 г/см^3, температура плавления около 3190 °С.

Он не растворяется в соляной и в плавиковой кислотах, азотная и горячая концентрированная серная кислоты растворяют его с образованием рениевой кислоты $HReO_4$.

Рений и его сплавы с вольфрамом и молибденом применяются в производстве электрических ламп и электровакуумных приборов; они имеют больший срок службы и являются более прочными, чем вольфрам. Из сплавов вольфрама с рением изготовляют термопары, которые можно использовать в интервале температур от 0 до 2500 °С. Жаропрочные и тугоплавкие сплавы рения с вольфрамом, молибденом, танталом применяются для изготовления некоторых ответственных деталей. Рений и его соединения служат катализаторами при окислении аммиака, окислении метана, гидрировании этилена.

Рений образует несколько оксидов, из которых наиболее стойким и характерным для рения является *оксид рения*(VII), или *рениевый ангидрид*, Re_2O_7 (желтовато-бурые пластинки). При взаимодействии его с водой получается бесцветный раствор *рениевой кислоты* $HReO_4$, соли которой называются п е р р е н а т а м и. В отличие от марганцовой кислоты и ее солей, окислительные свойства для рениевой кислоты и перренатов не характерны.

Глава XXII ВОСЬМАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

233. Общая характеристика благородных газов. Главную подгруппу восьмой группы периодической системы составляют благородные газы — *гелий*, *неон*, *аргон*, *криптон*, *ксенон* и *радон*. Эти элементы характеризуются очень низкой химической активностью, что и дало основание назвать их б л а г о р о д н ы м и, или и н е р т н ы м и, г а з а м и. Они лишь с трудом образуют соединения с другими элементами или веществами; химические соединения гелия, неона и аргона не получены. Атомы благородных газов не соединены в молекулы, иначе говоря, их молекулы одноатомны.

Благородные газы заканчивают собой каждый период системы элементов. Кроме гелия, все они имеют в наружном электронном слое атома восемь электронов, образующих очень устойчивую систему. Также устойчива и электронная оболочка гелия, состоящая из двух электронов. Поэтому атомы благородных газов характеризуются высокими значениями энергии ионизации и, как правило, отрицательными значениями энергии сродства к электрону.

В табл. 38 приведены некоторые свойства благородных газов, а также их содержание в воздухе. Видно, что температуры сжижения и затвердевания благородных газов тем ниже, чем меньше их

атомные массы или порядковые номера: самая низкая температура сжижения у гелия, самая высокая — у радона.

Таблица 38. **Некоторые свойства благородных газов и их содержание в воздухе**

	₂He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Радиус атома, пм	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	...
Энергия ионизации $Э \rightarrow Э^+$, эВ	24,59	21,56	15,76	14,00	12,13	10,75
Плотность при нормальных условиях, г/л	0,18	1,90	1,78	3,71	5,85	9,73
Температура сжижения при нормальном атмосферном давлении, °С	—268,9	—246,0	—185,9	—153,2	—108,1	—61,9
Температура затвердевания, °С	—271,4*	—248,6	—189,3	—157,4	—111,85	—71
Содержание в воздухе, % (об.)	0,0005	0,0016	0,93	Примерно 10^{-4}	Примерно 10^{-5}	Примерно 10^{-12}

* При давлении 3,0 МПа.

До конца XIX века полагали, что воздух состоит только из кислорода и азота. Но в 1894 г. английский физик Дж. Рэлей установил, что плотность азота, полученного из воздуха (1,2572 г/л), несколько больше, чем плотность азота, полученного из его соединений (1,2505 г/л). Профессор химии У. Рамзай предположил, что разница в плотности вызвана присутствием в атмосферном азоте примеси какого-то более тяжелого газа. Связывая азот с раскаленным магнием (Рамзай) или вызывая действием электрического разряда его соединение с кислородом (Рэлей), оба ученых выделили из атмосферного азота небольшие количества химически инертного газа. Так был открыт неизвестный до того времени элемент, названный аргоном. Вслед за аргоном были выделены гелий, неон, криптон и ксенон, содержащиеся в воздухе в ничтожных количествах. Последний элемент подгруппы — радон — был открыт при изучении радиоактивных превращений.

Следует отметить, что существование благородных газов было предсказано еще в 1883 г., т. е. за 11 лет до открытия аргона, русским ученым Н. А. Морозовым (1854—1946), который за участие в революционном движении был в 1882 г. заключен царским правительством в Шлиссельбургскую крепость. Н. А. Морозов правильно определил место благородных газов в периодической системе, выдвинул представления о сложном строении атома, о возможности синтеза элементов и использования внутриатомной энергии. Из заключения Н. А. Морозов был освобожден в 1905 г., и его замечательные предвидения стали известны только в 1907 г. после издания его книги «Периодические системы строения вещества», написанной в одиночном заключении.

В 1926 г. Н. А. Морозов был избран почетным членом Академии наук СССР.

Долгое время считалось, что атомы благородных газов вообще неспособны к образованию химических связей с атомами других элементов. Были известны лишь сравнительно нестойкие молекулярные соединения благородных газов — например, гидраты

$Ar \cdot 6H_2O$, $Kr \cdot 6H_2O$, $Xe \cdot 6H_2O$, образующиеся при действии сжатых благородных газов на кристаллизующуюся переохлажденную воду. Эти гидраты принадлежат к типу клатратов (см. § 72); валентные связи при образовании подобных соединений не возникают. Образованию клатратов с водой благоприятствует наличие в кристаллической структуре льда многочисленных полостей (см. § 70).

Однако в течение последних десятилетий было установлено, что криптон, ксенон и радон способны вступать в соединение с другими элементами и прежде всего с фтором. Так, прямым взаимодействием благородных газов с фтором (при нагревании или в электрическом разряде) получены фториды KrF_2, XeF_2, KrF_4, XeF_4 и RnF_4. Все они представляют собой кристаллы, устойчивые при обычных условиях. Получены также производные ксенона в степени окисленности +6 — гексафторид XeF_6, триоксид XeO_3, гидроксид $Xe(OH)_6$. Последние два соединения проявляют кислотные свойства; так, реагируя со щелочами, они образуют соли *ксеноновой кислоты*, например: $XeO_3 + Ba(OH)_2 = BaXeO_4 + H_2O$.

Производные ксенона (VI) — сильные окислители. Однако при действии на них еще более сильных окислителей можно получить соединения, в которых ксенон имеет степень окисленности +8. Из подобных соединений известны октафторид XeF_8, тетраоксид XeO_4 и оксогексафторид $XeOF_6$.

Более высокая химическая активность криптона, ксенона и радона по сравнению с первыми членами группы благородных газов объясняется относительно низкими потенциалами ионизации их атомов (см. табл. 38). Для криптона, ксенона и радона эти величины близки к потенциалам ионизации некоторых других элементов (например, потенциал ионизации атома азота равен 14,53 В, атома хлора — 12,97 В).

Наибольшее практическое применение находят аргон, неон и гелий.

234. Гелий (Helium). История открытия гелия может служить блестящим примером могущества науки. Гелий был открыт в 1868 г. двумя астрономами — французом П. Жансеном и англичанином Д. Н. Локьером при изучении спектров Солнца. В этих спектрах обнаружилась ярко-желтая линия, которая не встречалась в спектрах известных в то время элементов. Эта линия была приписана существованию на Солнце нового элемента, не известного на Земле, который получил название гелий*. Спустя почти 30 лет после этого, Рамзай при нагревании минерала клевеита получил газ, спектр которого оказался тождественным со спектром гелия. Таким образом, гелий был открыт на Солнце раньше, чем его нашли на Земле.

После водорода гелий — самый легкий из всех газов. Он более чем в 7 раз легче воздуха.

* От греческого «гелиос» — солнце.

Долгое время гелий оставался единственным газом, который не поддавался сжижению. Наконец, в 1908 г. удалось превратить гелий в жидкость, кипящую при температуре —268,9 °С. При испарении жидкого гелия была получена температура всего на несколько десятых градуса выше абсолютного нуля. В 1926 г. гелий был впервые обращен в твердое состояние. Твердый гелий — прозрачное вещество, плавящееся при —271,4 °С под давлением 3,0 МПа.

На Земле гелий встречается не только в атмосфере. Значительные количества его выделяются в некоторых местах из недр Земли вместе с природными газами. Воды многих минеральных источников тоже выделяют гелий.

Хотя содержание гелия в воздухе невелико, во Вселенной он занимает второе место по распространенности (после водорода). Спектральный анализ показывает присутствие этого элемента во всех звездах. К накоплению его во Вселенной приводит термоядерная реакция превращения водорода в гелий (см. § 115).

Гелий получают из некоторых природных газов, в которых он содержится как продукт распада радиоактивных элементов. Он находит применение для создания инертной среды при автогенной сварке металлов, а также в атомной энергетике, где используется его химическая инертность и низкая способность к захвату нейтронов. Гелий широко применяется в физических лабораториях в качестве хладоносителя и при работах по физике низких температур. Он служит также термометрическим веществом в термометрах, работающих в интервале температур от 1 до 80 К. Изотоп гелия ^{3}He — единственное вещество, пригодное для измерения температур ниже 1 К.

235. Неон. Аргон. Эти газы, а также криптон и ксенон получают из воздуха путем его разделения при глубоком охлаждении. Аргон, в связи с его сравнительно высоким содержанием в воздухе, получают в значительных количествах, остальные газы — в меньших. Неон и аргон имеют широкое применение. Как тот, так и другой применяются для заполнения ламп накаливания. Кроме того, ими заполняют газосветные трубки; для неона характерно красное свечение, для аргона — сине-голубое. Аргон как наиболее доступный из благородных газов применяется также в металлургических и химических процессах, требующих инертной среды, в частности при аргонно-дуговой сварке алюминиевых и алюминиевомагниевых сплавов.

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА ВОСЬМОЙ ГРУППЫ

Побочная подгруппа восьмой группы периодической системы охватывает три триады *d*-элементов. Первую триаду образуют элементы *железо*, *кобальт* и *никель*, вторую триаду — *рутений*, *родий* и *палладий* и третью триаду — *осмий*, *иридий* и *платина*.

Большинство элементов рассматриваемой подгруппы имеют два электрона в наружном электронном слое атома; все они представляют собой металлы. Кроме наружных электронов в образовании химических связей принимают участие также электроны из предыдущего недостроенного слоя. Для этих элементов характерны степени окисленности, равные 2, 3, 4. Более высокие степени окисленности проявляются реже.

Сравнение физических и химических свойств элементов восьмой группы показывает, что железо, кобальт и никель, находящиеся в первом большом периоде, очень сходны между собой и в то же время сильно отличаются от элементов двух других триад. Поэтому их обычно выделяют в семейство железа. Остальные шесть элементов восьмой группы объединяются под общим названием платиновых металлов.

Семейство железа

В табл. 39 приведены некоторые свойства элементов семейства железа.

Таблица 39. **Некоторые свойства железа, кобальта и никеля**

	Fe	Co	Ni
Радиус атома, нм	0,126	0,125	0,124
Энергия ионизации			
$Э \rightarrow Э^{+}$, эВ	7,89	7,87	7,63
$Э^{+} \rightarrow Э^{2+}$, эВ	16,2	17,1	18,15
$Э^{2+} \rightarrow Э^{3+}$, эВ	30,6	33,5	35,16
Радиус иона $Э^{2+}$, нм	0,080	0,078	0,074
Радиус иона $Э^{3+}$, нм	0,067	0,064	...
Стандартная энтальпия атомизации металла при 25 °С, кДж на 1 моль атомов	417,0	428,4	428,8
Плотность, г/см³	7,87	8,84	8,91
Температура плавления, °С	1539	1494	1455
Температура кипения, °С	2870	2960	2900
Стандартный электродный потенциал процесса $Э^{2+} + 2e^{-} = Э$, В	—0,440	—0,277	—0,250

236. Железо (Ferrum). Нахождение в природе. Железо — самый распространенный после алюминия металл на земном шаре: оно составляет 4 % (масс.) земной коры. Встречается железо в виде различных соединений: оксидов, сульфидов, силикатов. В свободном состоянии железо находят только в метеоритах.

К важнейшим рудам железа относятся *магнитный железняк* Fe_3O_4, *красный железняк* Fe_2O_3, *бурый железняк* $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ и

шпатовый железняк $FeCO_3$. Встречающийся в больших количествах *пирит*, или *железный колчедан*, FeS_2 редко применяется в металлургии, так как чугун из него получается очень низкого качества из-за большого содержания серы. Тем не менее железный колчедан имеет важнейшее применение — он служит исходным сырьм для получения серной кислоты (см. § 131).

В пределах СССР месторождения железных руд находятся на Урале, где целые горы (например, Магнитная, Качканар, Высокая и др.) образованы магнитным железняком превосходного качества. Не менее богатые залежи находятся в Криворожском районе и на Керченском полуострове. Криворожские руды состоят из красного железняка, керченские — из бурого железняка. Большие залежи железных руд имеются вблизи Курска, на Кольском полуострове, в Западной и Восточной Сибири и на Дальнем Востоке. Общее количество железных руд в СССР составляет больше половины мировых запасов.

237. Значение железа и его сплавов в технике. Развитие металлургии в СССР. Из всех добываемых металлов железо имеет наибольшее значение. Вся современная техника связана с применением железа и его сплавов. Насколько важную роль играет железо, видно уже из того, что количество добываемого железа примерно в 15 раз превосходит добычу всех остальных металлов вместе взятых.

До XIX века из сплавов железа были известны в основном его сплавы с углеродом, получившие названия стали и чугуна. Однако в дальнейшем были созданы новые сплавы на основе железа, содержащие хром, никель и другие элементы. В настоящее время сплавы железа подразделяют на углеродистые стали, чугуны, легированные стали и стали с особыми свойствами (см. § 241).

В технике сплавы железа принято называть черными металлами, а их производство — черной металлургией.

Добыча железа особенно быстро росла в прошлом столетии. В начале XIX века мировая выплавка чугуна равнялась всего 0,8 млн. т в год, а к концу она составила уже 66 млн. т в год. В 1962 г. в капиталистических странах было выплавлено 176 млн. т чугуна и ферросплавов и 245 млн. т стали.

По выплавке черных металлов царская Россия сильно отставала от промышленно развитых стран. Русская металлургическая промышленность выпустила в 1913 г. всего 4,2 млн. т чугуна и столько же стали. После первой мировой войны производство чугуна резко упало и составляло в 1920 г. всего 2,7 % от выпуска 1913 г. Восстановление черной металлургии, осуществлявшееся в исключительно тяжелых условиях, потребовало огромных усилий и продолжительного времени: только в 1929 г. выплавка стали достигла уровня 1913 г.

Быстрое развитие советской металлургии началось в годы первых пятилеток. Была полностью реконструирована металлургиче-

ская промышленность на юге европейской части СССР и создана новая угольно-металлургическая база в восточных районах нашей страны. Были построены крупнейшие металлургические заводы — Магнитогорский, Кузнецкий и др. Уже к концу первой пятилетки выплавка чугуна достигла 147 % по сравнению с уровнем 1913 г. Восстановив дореволюционный уровень выплавки чугуна в 1929 г., советские металлурги в следующие восемь лет увеличили выпуск чугуна почти в 3,5 раза. Для такого прироста металлургии США потребовалось в свое время 20 лет, Германии — 23 года.

Рост производства стали характеризуют следующие данные:

Годы	Выплавка стали, млн. т	Годы	Выплавка стали, млн. т
1949	23,3	1969	110
1959	60,0	1985	155

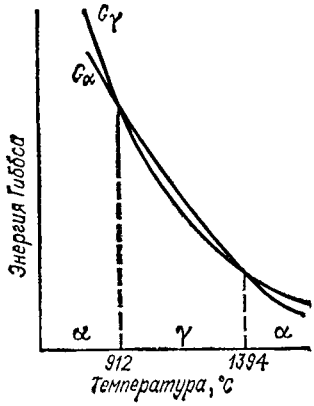
Такие темпы роста обусловливались как строительством новых заводов, так и интенсификацией производства за счет все более расширяющегося использования в черной металлургии природного газа и кислорода.

Значительно выросла за последние годы и рудная база металлургии — осваивались новые железорудные месторождения в Казахстане, Сибири и в районе Курской магнитной аномалии. Добыча железной руды в 1985 г. достигла 248 млн. т.

238. Физические свойства железа. Диаграмма состояния системы железо — углерод. В 30-х годах XIX века русский инженер П. П. Аносов впервые применил микроскоп для изучения структуры стали и ее изменения после ковки и термической обработки. В 60-х годах XIX века подобные исследования стали проводиться и за границей.

В 1868 г. Д. К. Чернов впервые указал на существование определенных температур («критических точек»), зависящих от содержания углерода в стали и характеризующих превращения одной микроструктуры стали в другую. Этим было положено начало изучению диаграммы состояния Fe—C, а 1868 г. стал годом возникновения *металловедения* — науки о строении и свойствах металлов и сплавов. Французский исследователь Ф. Осмонд стал пользоваться только что изобретенным Ле Шателье пирометром и уточнил значения «критических точек». Он описал характер микроструктурных изменений, наблюдаемых при переходе через эти точки, и дал названия важнейшим структурам железоуглеродистых сплавов; эти названия употребляются до сих пор. С тех пор учеными различных стран было выполнено огромное количество работ, посвященных изучению сплавов железа с углеродом и диаграммы состояния системы Fe — C. Такого рода работы проводятся и в настоящее время. В них уточняются положения линий на диаграмме состояния в связи с применением более чистых веществ и более точных и современных методов.

Температура плавления железа равна 1539 ± 5 °C. Железо образует две кристаллические модификации: α-железо и γ-железо. Первая из них имеет кубическую объемноцентрированную решетку, вторая — кубическую гранецентрированную. α-Железо термодинамически устойчиво в двух интервалах температур: ниже 912 °C и от 1394 °C до температуры плавления. Между 912 и 1394 °C устойчиво γ-железо. Температурные интервалы устойчивости α- и γ-же-



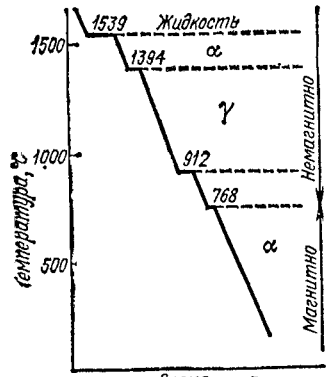


Рис. 166. Температурная зависимость энергии Гиббса α железа (G_α) и γ-железа (G_γ).
Рис. 167. Кривая охлаждения железа.

леза обусловлены характером изменения энергии Гиббса обеих модификаций при изменении температуры (см. рис. 166). При температурах ниже 912 и выше 1394 °С энергия Гиббса α-железа меньше энергии Гиббса γ-железа, а в интервале 912—1394 °С — больше.

Температуры фазовых превращений железа хорошо видны на кривой охлаждения в виде остановок — горизонтальных площадок (см. рис. 167). Как видно, кроме площадок, отвечающих перечисленным точкам, на кривой охлаждения имеется еще одна остановка — при 768 °С. Эта температура связана не с перестройкой решетки, а с изменением магнитных свойств α-железа. При температурах выше 768 °С железо немагнитно, а ниже 768 °С — магнитно. Немагнитное α-железо иногда называют β-железом, а модификацию α-железа, устойчивую при температурах от 1392 °С до плавления, — δ-железом.

Железо — серебристый пластичный металл. Оно хорошо поддается ковке, прокатке и другим видам механической обработки. Механические свойства железа сильно зависят от его чистоты — от содержания в нем даже весьма малых количеств других элементов.

Твердое железо обладает способностью растворять в себе многие элементы. В частности, растворяется в железе и углерод. Его растворимость сильно зависит от кристаллической модификации железа и от температуры. В α-железе углерод растворяется очень незначительно, в γ-железе — гораздо лучше. Раствор в γ-железе термодинамически устойчив в более широком интервале температур, чем чистое γ-железо. Твердый раствор углерода в α-железе называется *ферритом*, твердый раствор углерода в γ-железе — *аустенитом*.

Содержанию в железе 6,67 % (масс.) углерода отвечает химическое соединение — *карбид железа*, или *цементит*, Fe_3C. Это вещe-

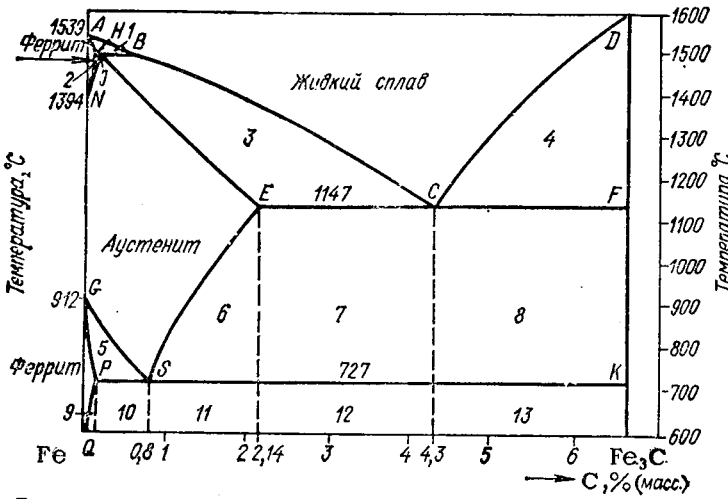


Рис. 168. Диаграмма состояния системы железо — углерод.

ство имеет сложную кристаллическую структуру и характеризуется высокой твердостью (близка к твердости алмаза) и хрупкостью. При температуре около 1600 °С цементит плавится *.

Механические свойства феррита и аустенита зависят от содержания в них углерода. Однако при всех концентрациях углерода феррит и аустенит менее тверды и более пластичны, чем цементит.

Диаграмма состояния системы железо — углерод, дающая представление о строении железоуглеродных сплавов, имеет очень большое значение. С ее помощью можно объяснить зависимость свойств сталей и чугунов от содержания в них углерода и от термической обработки. Она служит основой при выборе железоуглеродных сплавов, обладающих теми или иными заданными свойствами. На рис. 168 приведена часть диаграммы состояния системы Fe—C, отвечающая содержанию углерода от 0 до 6,67 %, или, что то же самое, от чистого железа до карбида Fe_3C. Это самая важная часть диаграммы, поскольку практическое применение имеют сплавы железа, содержащие не более 5 % углерода.

Диаграмма состояния системы Fe—C сложнее, чем рассмотренные в главе XVI основные типы диаграмм состояния металлических систем. Однако все ее точки, кривые и области подобны тем, которые были описаны в § 195. Особенности ее обусловлены уже упомянутыми обстоятельствами: существованием двух модификаций кристаллического железа, способностью обеих этих модификаций

* Цементит термодинамически устойчив не при всех условиях, отвечающих диаграмме состояния системы Fe — C. Однако распад цементита, сопровождающийся выделением графита, в большинстве случаев протекает настолько медленно, что практически не осуществляется. Графит выделяется только при образовании чугуна в определенных условиях (см. стр. 666).

образовывать твердые растворы с углеродом, способностью железа вступать в химическое соединение с углеродом, образуя цементит.

Левая ось диаграммы соответствует чистому железу, правая — карбиду Fe_3C (цементиту). Точки A и D показывают температуру плавления железа и карбида, точки G и N — температуры превращений α- и γ-железа друг в друга.

Линия $ABCD$ — это кривая температур начала кристаллизации жидких сплавов, линия $AHJECF$ — кривая температур начала плавления твердых сплавов. Все линии, лежащие ниже последней кривой, отвечают равновесиям между твердыми фазами.

Область, лежащая выше линии $ABCD$, отвечает жидкому сплаву. Области, примыкающие к левой вертикали, соответствуют твердым растворам углерода в железе: линия AHN ограничивает область твердого раствора углерода в α-железе при высоких температурах (область высокотемпературного феррита), линия $NJESG$ ограничивает область твердого раствора углерода в γ-железе (область аустенита), линия GPQ — область твердого раствора углерода в α-железе при низких температурах (область низкотемпературного феррита). Перечисленным областям соответствуют гомогенные системы: структура как расплава, так и твердых растворов однородна в каждой из этих фаз.

Остальным областям диаграммы отвечают гетерогенные системы — смеси кристаллов двух фаз или кристаллов и расплава.

Рассмотрим важнейшие превращения, происходящие при медленном охлаждении расплавов различных концентраций. Это поможет нам разобраться в том, какие сплавы соответствуют областям гетерогенности диаграммы.

Пусть мы имеем расплав, содержащий 0,8 % углерода. Его кристаллизация начнется в точке *1* (рис. 169). При охлаждении расплава до температуры, отвечающей этой точке, будут выпадать кристаллы аустенита; их состав отвечает точке *2*. Расплав при этом обогащается углеродом, и его состав изменяется по линии BC. Состав кристаллов в процессе кристаллизации изменяется по кривой JE. Когда состав кристаллов достигнет точки *3*, кристаллизация закончится. Как всегда при образовании твердого раствора, одновременно идет процесс диффузии в твердой фазе, в результате чего при медленном охлаждении состав всех кристаллов получается одинаковым.

Далее, образовавшийся аустенит охлаждается без превращений до точки S (рис. 168). Эта точка (температура 727 °С) показывает минимальную температуру устойчивого существования аустенита. При 272 °С происходит его эвтектоидный распад *. Образующийся эвтектоид состоит из чередующихся мелких пластинок феррита и

* *Эвтектоидный распад*, приводящий к образованию *эвтектоида*, представляет собой процесс, аналогичный кристаллизации эвтектики. Различие состоит в том, что эвтектика образуется из расплава, т. е. жидкого раствора, а эвтектоид — из твердого раствора.

цементита. На изломе он при рассматривании под микроскопом напоминает перламутр. Поэтому эта структура — эвтектоидная смесь феррита и цементита — получила название *перлит*.

Если исходный расплав содержит не 0,8 % углерода, а несколько меньше, например 0,7 %, то образующийся при кристаллизации аустенит начнет распадаться не при 727 °С, а при более высокой температуре (точка *1* на рис. 170). Превращение начнется с выделения кристаллов феррита (точка *2* на рис. 170), содержание углерода в котором очень мало. Вследствие этого остающийся аустенит обогащается углеродом и при дальнейшем охлаждении его состав изменяется по кривой *GS*. По достижении точки *S* начинается эвтектоидное превращение при постоянной температуре, по окончании которого сталь будет состоять из феррита и перлита. Из сказанного вытекает, что области *3* на диаграмме (см. рис. 168) соответствует смесь жидкого сплава с кристаллами аустенита, области *5* — смесь кристаллов феррита и аустенита и области *10* — смесь перлита с кристаллами феррита.

Если исходный расплав содержит более 0,8 % углерода (но менее чем 2,14 %), например 1,5 %, то распад аустенита начнется с выделения цементита (точка *3* на рис. 170). Вследствие выделения Fe_3C — фазы, богатой углеродом — остающийся аустенит обогащается железом, так что при дальнейшем охлаждении его состав изменяется по кривой *ES*. В точке *S* начинается выделение перлита. В итоге получается сталь со структурой, состоящей из цементита и перлита. Таким образом, области *6* на диаграмме (рис. 168) отвечает смесь кристаллов цементита и аустенита, а области *11* — смесь перлита с кристаллами цементита.

Обратимся теперь к сплавам, содержащим более 2,14 % углерода. Первичная кристаллизация в этом случае заканчивается эвтектическим превращением при 1147 °С, когда из расплава, содержащего 4,3 % углерода (точка *C* на рис. 168), выделяется эвтектический сплав аустенита и цементита. Если при этом исходить из расплава эвтектического состава (4,3 % С), то кристаллизация начнется и закончится при одной и той же температуре 1147 °С.

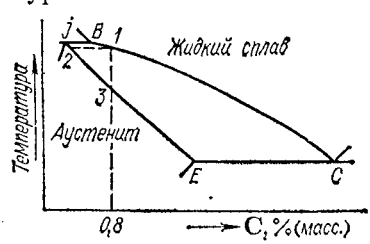


Рис. 169. Часть диаграммы состояния системы железо — углерод.

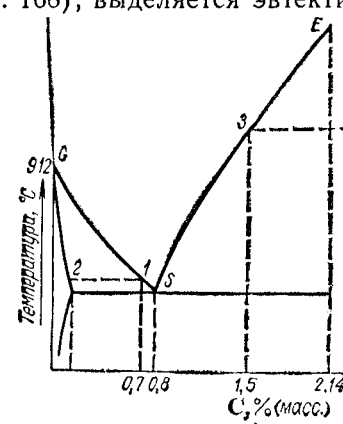


Рис. 170. Часть диаграммы состояния системы железо — углерод.

В случае сплавов, содержащих меньше 4,3 % углерода (но больше 2,14 %), образованию эвтектики будет предшествовать выделение аустенита. При содержании углерода выше 4,3 % кристаллизация начнется с выделения цементита, но по достижении точки *C* на диаграмме также будет наблюдаться образование эвтектики. Таким образом, в результате кристаллизации жидких сплавов, содержащих более 2,14 % углерода, первоначально получается структура, состоящая либо только из эвтектики, либо из эвтектики с кристаллами аустенита или цементита.

В то же время, как мы видели раньше, при кристаллизации жидких сплавов, содержащих меньше 2,14 % углерода, первоначально получается аустенит. Это различие в структуре при высоких температурах создает различие в технологических и механических свойствах сплавов. Эвтектика делает сплавы нековкими, но ее низкая температура плавления облегчает применение высокоуглеродистых сплавов как литейных материалов. *Железоуглеродные сплавы, содержащие меньше 2,14 % углерода, называются сталями, а содержащие больше 2,14 % углерода — чугунами.*

Эта граница (2,14 % углерода) относится к железоуглеродным сплавам, не содержащим других элементов. В присутствии третьего элемента вид диаграммы состояния изменяется, в частности границы устойчивости аустенита в некоторых случаях смещаются в сторону низких температур.

Закончим рассмотрение превращений, совершающихся в чугунах, при их охлаждении ниже 1147 °С. При этой температуре растворимость углерода в γ-железе максимальна. Поэтому к моменту окончания первичной кристаллизации содержащейся в чугуне аустенит наиболее богат углеродом (2,14 %). При охлаждении ниже этой температуры растворимость углерода в аустените падает (кривая *ES* на рис. 168) и углерод выделяется из него, превращаясь обычно в цементит. По достижении температуры 727 °С весь остающийся аустенит, в том числе входящий в состав эвтектики, превращается в перлит. Из сказанного следует, что области *7* отвечает смесь эвтектики с кристаллами аустенита и цементита, образовавшегося при распаде аустенита, области *8* — смесь эвтектики с кристаллами цементита. Поскольку при температурах ниже 727 °С аустенит эвтектики превращается в перлит, то областям *12* и *13*, подобно области *11*, отвечает смесь перлита и цементита. Однако сплавы, принадлежащие к той и другой области, несколько различаются по структуре. Это различие обусловлено тем, что цементит сплавов области *13* образуется при первичной кристаллизации, в области *12* — при распаде аустенита. Таким образом, при температурах ниже 727 °С чугун состоит из цементита и перлита. Как мы увидим ниже (см. § 241), в некоторых случаях чугун может иметь и другую структуру.

Рассматривая превращения, происходящие при охлаждении расплавов различного состава, мы смогли выяснить, какие сплавы

соответствуют различным областям диаграммы. Но мы рассмотрели не все области диаграммы. Пользуясь тем же методом, нетрудно показать, какие сплавы отвечают остальным ее областям: области *1* соответствует смесь жидкого расплава и кристаллов высокотемпературного феррита, области *2* — смесь кристаллов высокотемпературного феррита и аустенита, области *4* — смесь жидкого сплава и кристаллов цементита, области *9* — смесь кристаллов феррита и цементита.

239. Производство чугуна и стали. Железо имело промышленное применение уже до нашей эры. В древние времена его получали в размягченном пластичном состоянии в горнах, используя в качестве топлива древесный уголь. Шлак отделяли, выдавливая его из губчатого железа ударами молота.

По мере развития техники производства железа постепенно повышалась температура, при которой велся процесс. Металл и шлак стали плавиться; стало возможным разделять их гораздо полнее. Но одновременно в металле повышалось содержание углерода и других примесей, — металл становился хрупким и нековким. Так получился чугун.

Позднее научились перерабатывать чугун; зародился двухступенчатый способ производства железа из руды. В принципе он сохраняется до настоящего времени: современная схема получения стали состоит из доменного процесса, в ходе которого из руды получается чугун, и сталеплавильного передела, приводящего к уменьшению в металле количества углерода и других примесей.

Современный высокий уровень металлургического производства основан на теоретических исследованиях и открытиях, сделанных в различных странах, и на богатом практическом опыте. Немалая роль в этом прогрессе принадлежит русским и советским ученым. Так, основоположником теории производства литой стали был П. П. Аносов. Академики А. А. Байков, М. А. Павлов, И. П. Бардин — авторы важнейших теоретических трудов по доменному и сталеплавильному производству.

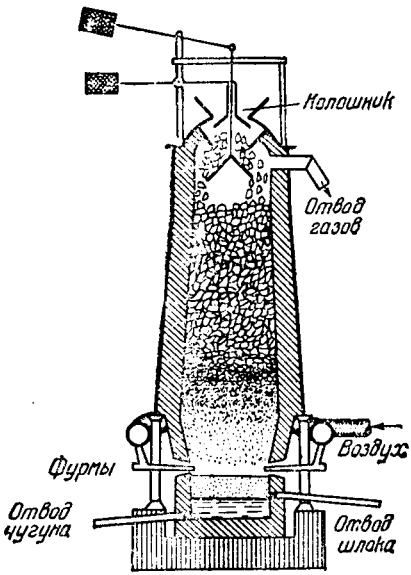
В последние годы в нашей стране разработаны и внедрены новые технологические процессы выплавки чугуна и стали. Советские металлурги первыми широко применили природный газ для доменной плавки. У нас раньше, чем в США, были введены в строй современные доменные печи объемом 1300 м^3, а сейчас действуют печи объемом 5000 м^3.

За короткий исторический промежуток времени СССР вышел на второе место в мире по выпуску черных металлов.

Выплавка чугуна производится в огромных доменных печах, выложенных из огнеупорных кирпичей и достигающих 30 м высоты при внутреннем диаметре около 12 м.

Разрез доменной печи схематически изображен на рис. 171. Верхняя ее половина носит название *шахты* и заканчивается наверху отверстием — *колошником*, которое закрывается подвижной воронкой — *колошниковым затвором*. Самая широкая часть печи называется *распаром*, а нижняя часть — *горном*. Через специальные отверстия в горне (*фурмы*) в печь вдувается горячий воздух или кислород.

Доменную печь загружают сначала коксом, а затем послойно агломератом и коксом. Агломерат — это определенным образом подготовленная руда, спеченная с флюсом (см. ниже). Горение и необходимая для выплавки чугуна температура поддерживаются вдуванием в горн подогретого воздуха или кислорода. Последний



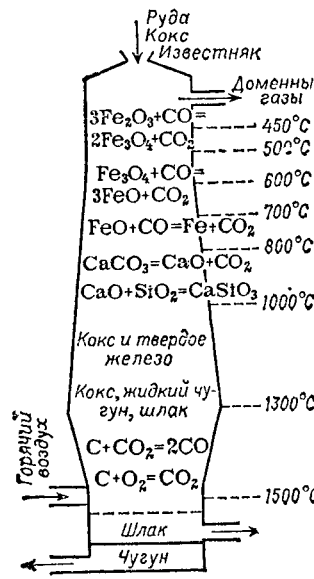


Рис. 171. Схема доменной печи.

Рис. 172. Схема химических реакций, протекающих в различных частях доменной печи.

поступает в кольцевую трубу, расположенную вокруг нижней части печи, а из нее по изогнутым трубкам через фурмы в горн. В горне кокс сгорает, образуя CO_2, который, поднимаясь вверх и проходя сквозь слои накаленного кокса, взаимодействует с ним и образует CO. Образовавшийся оксид углерода и восстанавливает большую часть руды, переходя снова в CO_2.

Процесс восстановления руды происходит главным образом в верхней части шахты. Его можно выразить суммарным уравнением:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

Отдельные стадии процесса показаны в виде уравнений реакций на рис. 172.

Пустую породу в руде образует главным образом диоксид кремния SiO_2. Это — тугоплавкое вещество. Для превращения тугоплавких примесей в более легкоплавкие соединения к руде добавляетя ф л ю с. Обычно в качестве флюса используют $CaCO_3$. При взаимодействии его с SiO_2 образуется $CaSiO_3$, легко отделяющийся в виде шлака.

При восстановлении руды железо получается в твердом состоянии. Постепенно оно опускается в более горячую часть печи — распар — и растворяет в себе углерод; образуется чугун. Последний плавится и стекает в нижнюю часть горна, а жидкие шлаки собираются на поверхности чугуна, предохраняя его от окисления,

Чугун и шлаки выпускают по мере накопления через особые отверстия, забитые в остальное время глиной.

Выходящие из отверстия печи газы содержат до 25 % CO. Их сжигают в особых аппаратах — *кауперах*, предназначенных для предварительного нагревания вдуваемого в печь воздуха.

Доменная печь работает непрерывно. По мере того как верхние слои руды и кокса опускаются, в печь добавляют новые их порции. Смесь руды и кокса доставляется подъемниками на верхнюю площадку печи и загружается в чугунную воронку, закрытую снизу колошниковым затвором. При опускании затвора смесь попадает в печь. Работа печи продолжается в течение нескольких лет, пока печь не требует капитального ремонта.

Процесс выплавки чугуна может быть ускорен путем применения в доменных печах кислорода. При вдувании в доменную печь обогащенного кислородом воздуха предварительный подогрев его становится излишним, благодаря чему отпадает необходимость в сложных и громоздких кауперах и весь металлургический процесс значительно упрощается. Вместе с тем резко повышается производительность печи и уменьшается расход топлива. Доменная печь, работающая на кислородном дутье, дает в 1,5 раза больше металла, а кокса требует на $^1/_4$ меньше, чем при воздушном дутье.

Современная доменная печь — мощный и высокопроизводительный агрегат. В нем перерабатываются огромные количества материалов. В печи объемом 2000 м^3 расходуется около 7000 т агломерата и 2000 т кокса в сутки. При этом получается 4000 т чугуна. Иначе говоря, в большой доменной печи ежеминутно выплавляется около 2,5 т чугуна.

Существует несколько способов переработки чугуна в сталь. Они основаны на окислении содержащегося в чугуне углерода и примесей и отделении образующихся оксидов в газовую фазу или в шлак. В СССР основная масса чугуна перерабатывается в сталь мартеновским способом.

Мартеновский процесс, разработанный французским инженером П. Мартеном, ведут в пламенной отражательной печи. В нее загружают чугун, а также стальной лом, требующий переплавки, и некоторое количество руды. В печь вводятся предварительно нагретые воздух и топливо (в виде газа или распыленной жидкости). При сгорании топлива образуется факел с температурой 1800—1900 °C. Металл и руда плавятся, и в расплав вводят добавки, необходимые для получения стали заданного состава. Выгорание примесей происходит главным образом за счет кислорода воздуха.

Небольшое количество стали выплавляют в конверторах. Сущность конверторного или, по фамилии изобретателя, бессемеровского метода состоит в продувании струи воздуха через расплавленный чугун. При этом углерод и примеси сгорают и удаляются в виде газов или переходят в шлак. Конвертор представляет собой сосуд грушевидной формы, поворачивающийся на горизонтальной оси. Заливка чугуна и выливание готовой стали производятся в горизонтальном положении конвертора, а продувка воздухом — в вертикальном.

Конверторный метод имеет ряд недостатков по сравнению с мартеновским. Качество бессемеровской стали ниже, чем мартеновской. Это объясня-

ется тем, что в ходе дутья в металле растворяется заметное количество азота, что обусловливает склонность бессемеровской стали к старению — утрате с течением времени пластичности и возрастанию хрупкости. Бессемеровская сталь значительно лучшего качества получается при использовании кислородного дутья.

Наиболее совершенный промышленный способ получения стали — плавка в электрических печах. Этим способом выплавляют в настоящее время большинство сортов специальных сталей. В электрической печи легко обеспечивается быстрый подъем и точное регулирование температуры; в ней можно создавать окислительную, восстановительную или нейтральную атмосферу. Это позволяет получать сталь с наименьшим количеством вредных примесей; в то же время заданный состав стали обеспечивается с высокой точностью.

При всех процессах выплавки жидкая сталь содержит небольшое количество растворенного кислорода (до 0,1 %). При кристаллизации стали кислород взаимодействует с растворенным углеродом, образуя оксид углерода (II). Этот газ (а также некоторые другие растворенные в жидкой стали газы), выделяется из стали в виде пузырей. Кроме того, по границам зерен стали выделяются оксиды железа и металлов примесей. Все это приводит к ухудшению механических свойств стали.

Поэтому процесс выплавки стали обычно заканчивается ее *раскислением* — уменьшением количества растворенного в жидкой стали кислорода. Существуют различные способы раскисления стали. Чаще всего применяется добавка к стали небольших количеств элементов, активно соединяющихся с кислородом. Обычно в качестве раскислителей применяют марганец, кремний, алюминий, титан. Образующиеся оксиды этих элементов переходят в шлак.

Хорошо раскисленная сталь застывает спокойно — без газовыделения — и называется *спокойной*. При застывании нераскисленной или неполностью раскисленной стали из нее выделяются газы, и металл как бы кипит; такая сталь называется *кипящей*. Спокойная сталь лучше кипящей. Однако кипящие стали дешевле и также находят применение.

Выплавленную сталь выпускают в разливочный ковш и разливают в металлические формы — *изложницы* — или направляют на непрерывную разливку. После затвердевания сталь получается в виде слитков.

При кристаллизации сталь уменьшается в объеме. Поэтому в верхней части слитка, затвердевающей в последнюю очередь, образуется пустота, называемая усадочной раковиной. Область слитка, расположенная ниже усадочной раковины, обладает рыхлой структурой. В слитках кипящей стали усадочная раковина не образуется, но зато они пронизаны большим количеством пузырей. Слиткам присущи и другие дефекты, в частности неоднородность химического состава. Она обусловлена тем, что кристаллы, образующиеся в первую очередь, содержат минимальное количество примесей, а последние порции кристаллизующейся стали максимально обогащены ими; диффузия же атомов примесей, которая могла бы выравнять их концентрации, происходить не успевает, потому что слиток охлаждается быстро.

Для устранения дефектов слитков бо́льшая часть всей выплавляемой стали (около 90 %) обрабатывается давлением. При этом структура стали делается значительно более однородной, в результате чего ее механические свойства улучшаются.

Процессы обработки давлением разнообразны. К ним принадлежат прокатка, волочение, прессование и другие. Важнейший вид обработки давлением это прокатка. Слитки, поступающие в прокатный цех металлургического завода, нагреваются до 1000—1300 °С. При этом сталь переходит в состояние аустенита и ее пластичность сильно возрастает. Нагретые слитки поступают на прокатный стан. Он представляет собой комплекс машин, главное назначение которых состоит в деформации металла с помощью вращающихся валков. Захватываемый валками слиток подвергается обжатию. При этом толщина заготовки уменьшается, а длина увеличивается; операция повторяется многократно. Различные прокатные станы дают возможность получать разнообразную продукцию: листы, трубы, рельсы, балки, изделия более сложной формы, например железнодорожные колеса. Часть стали прокатывается не до получения готовой продукции, а лишь до полупродукта (листы, прутки и др.). Такой полупродукт в дальнейшем проходит обработку другими методами. Горячекатанная сталь — наиболее употребительный материал для производства машин, станков, строительных металлоконструкций, предметов широкого потребления.

240. Термическая обработка стали. Термической (тепловой) обработкой стали называется изменение ее структуры, а следовательно, и свойств, достигаемое нагреванием до определенной температуры, выдерживанием при этой температуре и охлаждением с заданной скоростью. Термическая обработка стали — важнейшая операция в технологии стали; она может очень сильно изменить свойства стали. Ей подвергают как готовые изделия, главным образом инструменты и детали машин, так и полуфабрикаты, например, отливки, прокат.

Применяются различные виды термической обработки, придающие стали различные свойства. Важнейшими являются закалка и отпуск.

З а к а л к а осуществляется нагреванием стали до температуры, несколько превышающей температуру превращения перлита в аустенит, выдержкой при этой же температуре и быстрым охлаждением. Закалка придает стали твердость, прочность, но в то же время делает ее хрупкой. Поэтому закаленную сталь обычно подвергают еще одной операции — о т п у с к у. Он состоит в нагревании стали до температуры, при которой еще не достигается превращение в аустенит, выдержке при этой температуре и сравнительно медленном охлаждении. Отпуск — конечная операция термической обработки. В результате закалки и отпуска, проводимых по заданному режиму, сталь получает требуемые механические свойства.

Что представляют собой те процессы, которые протекают в стали при закалке и отпуске? Для ответа на этот вопрос вспомним диаграмму состояния системы Fe — C. На рис. 173 приведена часть этой диаграммы, отвечающая содержанию углерода до 2,14 % и температуре до 1147 °С. При нагревании стали эвтектоидного состава (0,8 % углерода) перлит при 727 °С превращается в аустенит. При нагревании стали, содержащей меньшие количества углерода, например 0,4 % (структура такой стали состоит из перлита и феррита), при 727 °С перлит превращается в аустенит с 0,8 % углерода (точка *1* на рис. 173), а при дальнейшем нагревании феррит постепенно растворяется в аустените; содержание углерода в аустените при этом уменьшается в соответствии с линией *SG*. По достижении точки *2* феррит исчезает, а концентрация углерода в аустените становится равной его общему содержанию в стали.

Аналогично протекают превращения в случае стали, содержащей бо́льшие количества углерода, например, 1,4 %. Такая сталь состоит из перлита и цементита. При 727 °С перлит превращается в аустенит, содержащий 0,8 % углерода (точка *3*), а при дальнейшем нагревании цементит растворяется в аустените. По достижении точки *4* цементит исчезает, а содержание углерода в аустените становится равным 1,4 %.

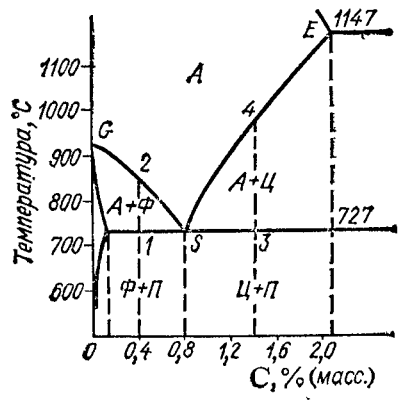


Рис. 173. Часть диаграммы состояния системы железо — углерод.
А — аустенит; Ф — феррит; Ц — цементит; П — перлит.

Таким образом, первый этап закалки — нагревание сопровождается переходом стали в состояние аустенита. Диффузия атомов даже при высоких температурах происходит в твердом теле далеко не мгновенно. Для полноты превращения сталь выдерживают некоторое время при температуре, немного превышающей соответствующую точку на линии *GS* или *SE*.

Процессы, протекающие при медленном охлаждении аустенита, обратны только что рассмотренным. Но при быстром его охлаждении эти процессы, связанные с диффузией атомов углерода и железа, не успевают происходить. В результате сталь оказывается в неравновесном состоянии.

При охлаждении аустенит делается термодинамически неустойчивой фазой; при температурах ниже 727 °С термодинамически устойчив перлит или перлит с избытком феррита или цементита. Чем больше переохлаждение, тем больше разность энергий Гиббса аустенита и перлита, стимулирующая превращение. Но, в то же время, чем больше переохлаждение (т. е. чем ниже температура), тем медленнее протекает диффузия атомов. В результате одновременного действия этих противоположных тенденций скорость превращения аустенита в перлит оказывается максимальной при небольших переохлаждениях, т. е. при медленном понижении температуры. При больших же переохлаждениях, при быстром снижении температуры скорость диффузионных процессов приближается к нулю и превращение становится невозможным. Однако кристаллическая решетка железа перестраивается при любой скорости охлаждения, так что в результате понижения температуры γ-железо превращается в α-железо. Таким образом, в основе закалки стали лежит превращение аустенита в пересыщенный твердый раствор углерода в α-железе. Эта фаза носит название *мартенсита*; будучи термодинамически неустойчивой, она не находит отражения на диаграмме состояния.

Если в равновесном состоянии растворимость углерода в α-железе при 20 °С не превышает 0,0025 %, то в мартенсите его содержится столько же, сколько в исходном аустените. Мартенситное превращение не сопровождается диффузионным перераспределением углерода, т. е. перемещение атомов углерода и железа не превышают в ходе этого превращения межатомных расстояний. Происходит лишь перестройка кубической гранецентрированной решетки γ-железа в кубическую объемноцентрированную (α-железо). Однако сохранение в новой решетке атомов углерода приводит к ее искажению, а точнее говоря, к превращению в тетрагональную с отношением осей, незначительно отличающимся от единицы. При содержании углерода в стали выше 0,5 % часть аустенита не испытывает превращения и сохраняется в закаленной стали.

Мартенсит обладает высокой твердостью, возрастающей с увеличением содержания углерода. Его твердость обусловлена очень тонкой неоднородностью строения, препятствующей передвижению дислокаций. Но в то же время, в связи с большими внутренними напряжениями, возникающими при его образовании, мартенсит хрупок. Поэтому закаленная сталь тверда, но хрупка.

При отпуске мартенсит и остаточный аустенит частично распадаются. При этом степень превращения мартенсита и структура образующихся продуктов зависят от температуры нагрева при отпуске.

При *низкотемпературном отпуске* изделия нагревают до 150—250 °С. При этом углерод лишь частично выделяется из мартенсита, образуя включения пластинок карбида железа (цементита). Низкотемпературный

отпуск снижает внутренние напряжения в стали, повышает ее прочность, а ее твердость и износостойкость сохраняются. Этому виду отпуска подвергают режущие и измерительные инструменты.

Среднетемпературный отпуск проводится при 350—500 °С. При этих температурах диффузия атомов углерода и железа протекает достаточно быстро; углерод полностью выделяется из мартенсита и сталь приобретает структуру феррита и тонкопластинчатых частиц цементита. Она становится упругой, в связи с чем среднетемпературному отпуску подвергают пружины и рессоры.

Отпуск, проводимый при 500—680 °С, называется высокотемпературным, или высоким. При этих температурах происходит рост кристаллитов карбида железа — тонкие пластинки его укрупняются и приобретают округлую форму. Высокий отпуск повышает вязкость стали; прочность и твердость ее немного снижаются, но остаются все же значительными. При высоком отпуске создается наилучшее соотношение механических свойств стали. Поэтому закалка с высоким отпуском называется *улучшением* стали. Улучшение — основной вид термической обработки конструкционных сталей (см. § 241).

В некоторых случаях поверхность изделия или детали должна обладать механическими свойствами, отличными от свойств в ее массе. Например, автомобильная ось должна иметь твердую поверхность, хорошо сопротивляющуюся истиранию, и в то же время не быть хрупкой, т. е. обладать известной упругостью во избежание поломок при толчках. В таких случаях применяется химико-термическая обработка стали. При химико-термической обработке поверхность изделия насыщается углеродом, азотом или некоторыми другими элементами, что достигается диффузией элемента из внешней среды при повышенных температурах. Насыщение углеродом, или цементация, осуществляется нагреванием изделия в атмосфере CO, CH_4 или в массе активного угля. При этом поверхностный слой стали глубиной 0,5—2 мм приобретает большую твердость и прочность, тогда как остальная масса стали остается вязкой и упругой. При азотировании стали, т. е. насыщении ее поверхности азотом, изделие подвергают длительному нагреванию в атмосфере аммиака при 500—600 °С. Азотированная сталь обладает ещё большей твердостью, чем цементированная, вследствие образования в поверхностном слое нитридов железа. Она выдерживает нагревание до 500 °С, не теряя своей твердости.

241. Сплавы железа. Как уже говорилось, сплавы железа с углеродом делятся на стали и чугуны. Стали, в свою очередь, подразделяются на группы по своему химическому составу и по назначению, а чугуны — по тому, в каком состоянии находятся в них углерод.

По химическому составу стали делятся на углеродистые и легированные.

Углеродистые стали — это сплавы железа с углеродом, причем содержание последнего не превышает 2,14 %. Однако в углеродистой стали промышленного производства всегда имеются примеси многих элементов. Присутствие одних примесей обусловлено особенностями производства стали: например, при раскислении (см. стр. 661) в сталь вводят небольшие количества марганца или кремния, которые частично переходят в шлак в виде оксидов, а частично остаются в стали. Присутствие других примесей обусловлено тем, что они содержатся в исходной руде и в малых количествах переходят в чугун, а затем и в сталь. Полностью избавиться от них трудно. Вследствие этого, например, углеродистые стали обычно содержат 0,05—0,1 % фосфора и серы.

Механические свойства медленно охлажденной углеродистой стали сильно зависят от содержания в ней углерода. Медленно охлажденная сталь состоит из феррита и цементита, причем количество цементита пропорционально содержанию углерода. Твердость цементита намного выше твердости феррита. Поэтому при увеличении содержания углерода в стали ее твердость повышается. Кроме того, частицы цементита затрудняют движение дислокаций в основной фазе — в феррите. По этой причине увеличение количества углерода снижает пластичность стали.

Углеродистая сталь имеет очень широкое применение. В зависимости от назначения применяется сталь с малым или с более высоким содержанием углерода, без термической обработки (в «сыром» виде — после проката) или с закалкой и отпуском.

Легированные стали. Элементы, специально вводимые в сталь в определенных концентрациях для изменения ее свойств, называются легирующими элементами, а сталь, содержащая такие элементы, называется легированной сталью. К важнейшим легирующим элементам относятся хром, никель, марганец, кремний, ванадий, молибден.

Различные легирующие элементы по-разному изменяют структуру и свойства стали. Так, некоторые элементы образуют твердые растворы в γ-железе, устойчивые в широкой области температур. Например, твердые растворы марганца или никеля в γ-железе при значительном содержании этих элементов стабильны от комнатной температуры до температуры плавления. Сплавы железа с подобными металлами называются поэтому аустенитными сталями или аустенитными сплавами.

Влияние легирующих элементов на свойства стали обусловлено также тем, что некоторые из них образуют с углеродом карбиды, которые могут быть простыми, например Mn_3C, Cr_7C_3, а также сложными (двойными), например $(Fe, Cr)_3C$. Присутствие карбидов, особенно в виде дисперсных включений в структуре стали, в ряде случаев оказывает сильное влияние на ее механические и физико-химические свойства.

По своему назначению стали делятся на конструкционные, инструментальные и стали с особыми свойствами. Конструкционные стали применяются для изготовления деталей машин, конструкций и сооружений. В качестве конструкционных могут использоваться как углеродистые, так и легированные стали. Конструкционные стали обладают высокой прочностью и пластичностью. В то же время они должны хорошо поддаваться обработке давлением, резанием, хорошо свариваться. Основные легирующие элементы конструкционных сталей — это хром (около 1 %), никель (1—4 %) и марганец (1—1,5 %).

Инструментальные стали — это углеродистые и легированные стали, обладающие высокой твердостью, прочностью и износостойкостью. Их применяют для изготовления режущих и измерительных инструментов, штампов. Необходимую твердость обеспечивает содержащийся в этих сталях углерод (в количестве от 0,8 до 1,3 %). Основной легирующий элемент инструментальных сталей — хром; иногда в них вводят также вольфрам и ванадий. Особую группу инструментальных сталей составляет быстрорежущая сталь,

сохраняющая режущие свойства при больших скоростях резания, когда температура рабочей части резца повышается до 600—700 °С. Основные легирующие элементы этой стали — хром и вольфрам.

Стали с особыми свойствами. К этой группе относятся нержавеющие, жаростойкие, жаропрочные, магнитные и некоторые другие стали. Нержавеющие стали устойчивы против коррозии в атмосфере, влаге и в растворах кислот, жаростойкие — в коррозионно-активных средах при высоких температурах. Жаропрочные стали сохраняют высокие механические свойства при нагревании до значительных температур, что важно при изготовлении лопаток газовых турбин, деталей реактивных двигателей и ракетных установок. Важнейшие легирующие элементы жаропрочных сталей — это хром (15—20 %), никель (8—15 %), вольфрам. Жаропрочные стали принадлежат к аустенитным сплавам.

Магнитные стали используют для изготовления постоянных магнитов и сердечников магнитных устройств, работающих в переменных полях. Для постоянных магнитов применяют высокоуглеродистые стали, легированные хромом или вольфрамом. Они хорошо намагничиваются и длительное время сохраняют остаточную индукцию. Сердечники магнитных устройств изготовляют из низкоуглеродистых (менее 0,005 % С) сплавов железа с кремнием. Эти стали легко перемагничиваются и характеризуются малым значением электрических потерь.

Для обозначения марок легированных сталей используется буквенно-цифровая система. Каждый легирующий элемент обозначается буквой: Н — никель, Х — хром, Г — марганец и др. Первые цифры в обозначении показывают содержание углерода в стали (в сотых долях процента). Цифра, идущая после буквы, указывает содержание данного элемента (при его содержании около 1 % или менее цифра не ставится). Например, сталь состава 0,10—0,15 % углерода и 1,3—1,7 % марганца обозначается 12Г2. Марка Х18Н9 обозначает сталь, содержащую 18 % хрома и 9 % никеля. Кроме этой системы иногда применяют и нестандартные обозначения.

Чугун отличается от стали своими свойствами. Он в очень малой степени способен к пластической деформации (в обычных условиях не поддается ковке), но обладает хорошими литейными свойствами. Чугун дешевле стали.

Как уже говорилось (ст. 657), при кристаллизации жидкого чугуна, а также при распаде аустенита содержащийся в этих фазах углерод обычно выделяется в виде цементита. Однако в рассматриваемых условиях цементит термодинамически неустойчив. Его образование обусловлено только тем, что зародыши его кристаллизации образуются гораздо легче и требуют меньших диффузионных изменений, чем зародыши графита. Поэтому в условиях очень медленного охлаждения жидкого чугуна углерод может кристаллизоваться не в виде цементита, а в виде графита. Образование графита сильно облегчается также в присутствии мелких частиц примесей (особенно примесей графита) в расплавленном чугуне.

Таким образом, в зависимости от условий кристаллизации, чугун может содержать углерод в виде цементита, графита или в виде их смеси. Форма образующегося графита также может быть различной.

Белый чугун содержит весь углерод в виде цементита. Он обладает высокой твердостью, хрупок и поэтому имеет ограниченное применение. В основном он выплавляется для передела на сталь.

В сером чугуне углерод содержится главным образом в виде пластинок графита. Серый чугун характеризуется высокими литейными свойствами (низкая температура кристаллизации, текучесть в жидком состоянии, малая усадка) и служит основным материалом для литья. Он широко применяется в машиностроении для отливки станин станков и механизмов, поршней, цилиндров. Кроме углерода, серый чугун всегда содержит другие эле-

менты. Важнейшие из них — это кремний и марганец. В большинстве марок серого чугуна содержание углерода лежит в пределах 2,4—3,8 %, кремния 1—4 % и марганца до 1,4 %.

Высокопрочный чугун получают присадкой к жидкому чугуну некоторых элементов, в частности магния, под влиянием которого графит при кристаллизации принимает сферическую форму. Сферический графит улучшает механические свойства чугуна. Из высокопрочного чугуна изотовляют коленчатые валы, крышки цилиндров, детали прокатных станов, прокатные валки, насосы, вентили.

Ковкий чугун получают длительным нагреванием отливок из белого чугуна. Его применяют для изготовления деталей, работающих при ударных и вибрационных нагрузках (например, картеры, задний мост автомобиля). Пластичность и прочность ковкого чугуна обусловлены тем, что углерод находится в нем в форме хлопьевидного графита.

242. Химические свойства железа. Соединения железа. Чистое железо получают различными методами. Наибольшее значение имеют метод термического разложения пентакарбонила железа (см. § 193) и электролиз водных растворов его солей.

Во влажном воздухе железо быстро ржавеет, т. е. покрывается бурым налетом гидратированного оксида железа, который вследствие своей рыхлости не защищает железо от дальнейшего окисления. В воде железо интенсивно корродирует; при обильном доступе кислорода образуются гидратные формы оксида железа(III):

$$2Fe + {}^3/_2O_2 + nH_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O$$

При недостатке кислорода или при его затрудненном доступе образуется смешанный оксид Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$):

$$3Fe + 2O_2 + nH_2O = Fe_3O_4 \cdot nH_2O$$

Железо растворяется в соляной кислоте любой концентрации:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$$

Аналогично происходит растворение в разбавленной серной кислоте:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow$$

В концентрированных растворах серной кислоты железо окисляется до железа(III):

$$2Fe + 6H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

Однако в серной кислоте, концентрация которой близка к 100 %, железо становится пассивным и взаимодействия практически не происходит.

В разбавленных и умеренно концентрированных растворах азотной кислоты железо растворяется:

$$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

При высоких концентрациях HNO_3 растворение замедляется и железо становится пассивным.

Для железа характерны два ряда соединений: соединения железа(II) и соединения железа(III). Первые отвечают *оксиду железа*(II), или *закиси железа*, FeO, вторые — *оксиду железа*(III),

или *окиси железа*, Fe_2O_3. Кроме того, известны соли *железной кислоты* H_2FeO_4, в которой степень окисленности железа равна +6.

Соединения железа(II). Соли железа(II) образуются при растворении железа в разбавленных кислотах, кроме азотной. Важнейшая из них — *сульфат железа*(II), или *железный купорос*, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, образующий светло-зеленые кристаллы, хорошо растворимые в воде. На воздухе железный купорос постепенно выветривается и одновременно окисляется с поверхности, переходя в желто-бурую основную соль железа(III).

Сульфат железа(II) получают путем растворения обрезков стали в 20—30 %-ной серной кислоте:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow$$

Сульфат железа(II) применяется для борьбы с вредителями растений, в производстве чернил и минеральных красок, при крашении тканей.

При нагревании железного купороса выделяется вода и получается белая масса безводной соли $FeSO_4$. При температурах выше 480 °С безводная соль разлагается с выделением диоксида и триоксида серы; последний во влажном воздухе образует тяжелые белые пары серной кислоты:

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2\uparrow + SO_3\uparrow$$

При взаимодействии раствора соли железа(II) со щелочью выпадает белый осадок *гидроксида железа*(II) $Fe(OH)_2$, который на воздухе вследствие окисления быстро принимает зеленоватую, а затем бурую окраску, переходя в гидроксид железа(III) $Fe(OH)_3$:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

Безводный *оксид железа*(II) FeO можно получить в виде черного легко окисляющегося порошка восстановлением оксида железа(III) оксидом углерода(II) при 500 °С:

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2$$

Карбонаты щелочных металлов осаждают из растворов солей железа(II) белый *карбонат железа*(II) $FeCO_3$. При действии воды, содержащей CO_2, карбонат железа, подобно карбонату кальция, частично переходит в более растворимую кислую соль $Fe(HCO_3)_2$. В виде этой соли железо содержится в природных железистых водах.

Соли железа(II) легко могут быть переведены в соли железа(III) действием различных окислителей — азотной кислоты, перманганата калия, хлора, например:

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$
$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Ввиду способности легко окисляться, соли железа(II) часто применяются как восстановители.

Соединения железа(III). *Хлорид железа*(III) $FeCl_3$ представляет собой темно-коричневые с зеленоватым отливом кристаллы. Это вещество сильно гигроскопично; поглощая влагу из воздуха, оно превращается в кристаллогидраты, содержащие различное количество воды и расплывающиеся на воздухе. В таком состоянии хлорид железа(III) имеет буро-оранжевый цвет. В разбавленном растворе $FeCl_3$ гидролизуется до основных солей. В парáх хлорид железа(III) имеет структуру, аналогичную структуре хлорида алюминия (стр. 615) и отвечающую формуле Fe_2Cl_6; заметная диссоциация Fe_2Cl_6 на молекулы $FeCl_3$ начинается при температурах около 500 °С.

Хлорид железа(III) применяют в качестве коагулянта при очистке воды, как катализатор при синтезах органических веществ, в текстильной промышленности.

Сульфат железа(III) $Fe_2(SO_4)_3$ — очень гигроскопичные, расплывающиеся на воздухе белые кристаллы. Образует кристаллогидрат $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (желтые кристаллы). В водных растворах сульфат железа(III) сильно гидролизован. С сульфатами щелочных металлов и аммония он образует двойные соли — квасцы, например *железоаммонийные квасцы* $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — хорошо растворимые в воде светло-фиолетовые кристаллы. При прокаливании выше 500 °С сульфат железа(III) разлагается в соответствии с уравнением:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3\uparrow$$

Сульфат железа(III) применяют, как и $FeCl_3$, в качестве коагулянта при очистке воды, а также для травления металлов. Раствор $Fe_2(SO_4)_3$ способен растворять Cu_2S и CuS с образованием сульфата меди(II); это используется при гидрометаллургическом получении меди.

При действии щелочей на растворы солей железа(III) выпадает красно-бурый *гидроксид железа*(III) $Fe(OH)_3$, нерастворимый в избытке щелочи.

Гидроксид железа(III) — более слабое основание, чем гидроксид железа(II); это выражается в том, что соли железа(III) сильно гидролизуются, а со слабыми кислотами (например, с угольной, сероводородной) $Fe(OH)_3$ солей не образует. Гидролизом объясняется и цвет растворов солей железа(III): несмотря на то, что ион Fe^{3+} почти бесцветен, содержащие его растворы окрашены в желто-бурый цвет, что объясняется присутствием гидроксоионов железа или молекул $Fe(OH)_3$, которые образуются благодаря гидролизу:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+$$
$$FeOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + H^+$$
$$Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + H^+$$

При нагревании окраска темнеет, а при прибавлении кислот становится более светлой вследствие подавления гидролиза.

При прокаливании гидроксид железа(III), теряя воду, переходит в *оксид железа*(III), или *окись железа*, Fe_2O_3. Оксид железа(III) встречается в природе в виде красного железняка и применяется как коричневая краска — *железный сурик*, или *мумия*.

Характерной реакцией, отличающей соли железа(III) от солей железа(II), служит действие роданида калия KSCN или роданида аммония NH_4SCN на соли железа. Раствор роданида калия содержит бесцветные ионы SCN^-, которые соединяются с ионами Fe(III), образуя кроваво-красный, слабо диссоциированный роданид железа(III) $Fe(SCN)_3$. При взаимодействии же с роданидами ионов железа(II) раствор остается бесцветным.

Цианистые соединения железа. При действии на растворы солей железа(II) растворимых цианидов, например цианида калия, получается белый осадок цианида железа(II):

$$Fe^{2+} + 2CN^- = Fe(CN)_2\downarrow$$

В избытке цианида калия осадок растворяется вследствие образования комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрата(II) калия

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

или

$$Fe(CN)_2 + 4CN^- = [Ne(CN)_6]^{4-}$$

Гексацианоферрат(II) *калия* $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ кристаллизуется в виде больших светло-желтых призм. Эта соль называется также *желтой кровяной солью*. При растворении в воде соль диссоциирует на ионы калия и чрезвычайно устойчивые комплексные ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Практически такой раствор совершенно не содержит ионов Fe^{2+} и не дает реакций, характерных для железа(II).

Гексацианоферрат(II) калия служит чувствительным реактивом на ионы железа(III), так как ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$, взаимодействуя с ионами Fe^{3+}, образуют нерастворимую в воде соль гексацианоферрат(II) железа(III) $Fe_4[(Fe(CN)_6]_3$ характерного синего цвета; эта соль получила название *берлинской лазури*:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

Берлинская лазурь применяется в качестве краски.

При действии хлора или брома на раствор желтой кровяной соли анион ее окисляется, превращаясь в ион $[Fe(CN_6)]^{3-}$:

$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + Cl_2 = 2[Fe(CN)_6]^{3+} + 2Cl^-$$

Соответствующая этому аниону соль $K_3[Fe(CN)_6]$ называется *гексацианоферратом*(III) *калия*, или *красной кровяной солью*. Она образует красные безводные кристаллы.

Если подействовать гексацианоферратом(III) калия на раствор соли железа(II), то получается осадок гексацианоферрата(III) железа(II) (*турнбулева синь*), внешне очень похожий на берлинскую лазурь, но имеющий иной состав *:

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

С солями железа(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ образует зеленовато-бурый раствор.

В большинстве других комплексных соединений, как и в рассмотренных цианоферратах, координационное число железа(II) и железа(III) равно шести.

Ферриты. При сплавлении оксида железа(III) с карбонатами натрия или калия образуются ферриты — соли не полученной в свободном состоянии *железистой кислоты* $HFeO_2$, например феррит натрия $NaFeO_2$:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2\uparrow$$

В технике ферритами или ферритными материалами называют продукты спекания порошков оксида железа(III) и оксидов некоторых двухвалентных металлов, например никеля, цинка, марганца. Спекание производится при 1000—1400 °С. Ферриты обладают ценными магнитными свойствами и высоким электрическим сопротивлением, что обусловливает небольшую величину электрических потерь в них. Ферриты широко применяются в технике связи, счетно-решающих устройствах, в автоматике и телемеханике.

Соединения железа(VI). Если нагревать стальные опилки или оксид железа(III) с нитратом и гидроксидом калия, то образуется сплав, содержащий *феррат калия* K_2FeO_4 — соль *железной кислоты* H_2FeO_4:

$$Fe_2O_3 + 4KOH + 3KNO_3 = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$$

$$\begin{array}{rcl} \overset{+III}{2Fe} & = & \overset{+VI}{2Fe} + 6e^- \\ \overset{+V}{N} + 2e^- & = & \overset{+III}{N} \end{array} \quad \begin{array}{l} \Big| 1 \\ \Big| 3 \end{array}$$

При растворении сплава в воде получается красно-фиолетовый раствор, из которого действием хлорида бария можно осадить нерастворимый в воде *феррат бария* $BaFeO_4$.

Все ферраты — очень сильные окислители (более сильные, чем перманганаты). Соответствующая ферратам железная кислота H_2FeO_4 и ее ангидрид FeO_3 в свободном состоянии не получены.

Карбонилы железа. Железо образует летучие соединения с оксидом углерода, называемые карбонилами железа. *Пентакарбонил железа* $Fe(CO)_5$ представляет собой бледно-желтую жидкость, кипящую при 105 °С, нерастворимую в воде, но растворимую во многих органических растворителях. $Fe(CO)_5$ получают пропусканием CO над порошком железа при 150—200 °С и давлении 10 МПа. Примеси, содержащиеся в железе, не вступают в реакции с CO, вследствие чего получается весьма чистый продукт. При нагревании в вакууме пентакарбонил железа разлагается на железо и CO; это используется для получения высокочистого порошкового железа — *карбонильного железа* (см. § 193).

Природа химических связей в молекуле $Fe(CO)_5$ рассмотрена на стр. 430.

* Имеются данные, указывающие на идентичность берлинской лазури и турнбулевой сини.

243. Кобальт (Cobaltum). В природе кобальт мало распространен: содержание его в земной коре составляет около 0,004% (масс.). Чаще всего кобальт встречается в соединении с мышьяком в виде минералов *кобальтовый шпейс* $CoAs_2$ и *кобальтовый блеск* CoAs.

Кобальт — твердый, тягучий, похожий на железо блестящий металл. Как и железо, он обладает магнитными свойствами. Вода и воздух на него не действуют. В разбавленных кислотах кобальт растворяется значительно труднее, чем железо.

Кобальт применяется главным образом в сплавах, которые используются в качестве жаропрочных и жаростойких материалов, для изготовления постоянных магнитов и режущих инструментов. Жаропрочный и жаростойкий сплав *виталлиум* содержит 65 % Co, 28 % Cr, 3 % W и 4 % Mo. Этот сплав сохраняет высокую прочность и не поддается коррозии при температурах до 800—850 °С. Твердые сплавы *стеллиты*, содержащие 40—60 % Co, 20—35 % Cr, 5—20 % W и 1—2 % C, применяются для изготовления режущего инструмента. Кобальт входит также в состав керамикометаллических твердых сплавов — керметов (см. стр. 639). Соединения кобальта придают стеклу темно-синюю окраску (вследствие образования силиката кобальта). Такое стекло, истолченное в порошок, употребляется под названием «шмальты» или «кобальта» в качестве синей краски. Радиоактивный изотоп ^{60}Co применяется в медицине как источник γ-излучения («кобальтовая пушка»).

Кобальт образует *оксид кобальта*(II), или *закись кобальта*, CoO и *оксид кобальта* (III), или *окись кобальта*, Co_2O_3, которым соответствуют гидроксиды $Co(OH)_2$ и $Co(OH)_3$. Этим соединениям отвечают два ряда солей, но соли кобальта(III) нестойки и легко переходят в соли кобальта(II). Известен также смешанный оксид Co_3O_4 (или $CoO \cdot Co_2O_3$).

Соли кобальта(II) в безводном состоянии обычно синего цвета, а их водные растворы и кристаллогидраты имеют розовый цвет; например, *хлорид кобальта*(II) образует розовые кристаллы состава $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Фильтровальная бумага, пропитанная раствором этой соли и потом высушенная, может служить грубым гигроскопом (указателем влажности), так как в зависимости от содержания влаги в воздухе принимает разные оттенки цветов — от синего до розового.

Гидроксид кобальта(II) $Co(OH)_2$ получается при действии щелочи на растворы солей кобальта(II). Вначале выпадает осадок синей основной соли, который при кипячении жидкости переходит в розовый гидроксид $Co(OH)_2$; последний при прокаливании дает оксид кобальта(II) CoO серо-зеленого цвета.

Соединения кобальта (II) окисляются с бо́льшим трудом, чем соединения железа(II); так, гидроксид кобальта(II) окисляется на воздухе в темно-бурый *гидроксид кобальта* (III) $Co(OH)_3$ гораздо медленнее, чем происходит аналогичное превращение гидроксидов железа. Однако в присутствии сильных окислителей, на-

пример гипохлорита натрия, окисление $Co(OH)_2$ в $Co(OH)_3$ протекает быстро:

$$2Co(OH)_2 + NaClO + H_2O = 2Co(OH)_3 + NaCl$$

При действии на гидроксид кобальта (III) кислородсодержащих кислот соли кобальта (III) не образуются, а выделяется кислород и получаются соли кобальта (II), например:

$$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 = 4CoSO_4 + 10H_2O + O_2\uparrow$$

Из соляной кислоты гидроксид кобальта (III) выделяет хлор:

$$2Co(OH)_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 6H_2O$$

Таким образом, соединения Co(III) менее устойчивы, чем соединения железа(III), и проявляют более сильно выраженную окислительную способность.

Для кобальта (III) очень характерна его способность к комплексообразованию. Комплексные соединения кобальта (II) хотя и известны, но очень неустойчивы. В комплексных солях кобальт может входить как в состав катиона, так и в состав аниона, например $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $K_3[Co(NO_2)_6]$. Координационное число кобальта равно шести.

244. Никель (Niccolum). Подобно кобальту, никель встречается в природе преимущественно в виде соединений с мышьяком или серой; таковы, например, минералы *купферникель* NiAs, *мышьяковоникелевый блеск* NiAsS и др. Никель более распространен, чем кобальт [около 0,01 % (масс.) земной коры].

Царская Россия не имела никелевой промышленности и ввозила никель из-за границы. Эта отрасль промышленности была создана у нас только при советской власти. Первый никелевый завод начал работать на Урале в 1934 г.

Металлический никель имеет серебристый цвет с желтоватым оттенком, очень тверд, хорошо полируется, притягивается магнитом. Он характеризуется высокой коррозионной стойкостью — устойчив в атмосфере, в воде, в щелочах и ряде кислот. Активно растворяется никель в азотной кислоте. Химическая стойкость никеля обусловлена его склонностью к пассивированию — к образованию на поверхности оксидных пленок, обладающих сильным защитным действием.

Главная масса никеля идет на производство различных сплавов с железом, медью, цинком и другими металлами. Присадка никеля к стали повышает ее вязкость и стойкость против коррозии. Сплавы на основе никеля можно разделить на жаропрочные, магнитные и сплавы с особыми свойствами. Жаропрочные сплавы никеля используются в современных турбинах и реактивных двигателях, где температура достигает 850—900 °С; таких температур сплавы на основе железа не выдерживают. К важнейшим жаропрочным сплавам никеля относятся *нимоник, инконель, хастеллой.* В состав этих сплавов входит свыше 60 % никеля, 15—20 % хрома и другие ме-

таллы. Производятся также металлокерамические жаропрочные сплавы, содержащие никель в качестве связующего металла. Эти сплавы выдерживают нагревание до 1100 °С. Широко применяются для изготовления элементов электронагревательных устройств сплавы типа *нихрома*, простейший из которых содержит 80 % никеля и 20 % хрома.

Из магнитных сплавов никеля особое значение приобрел *пермаллой*, содержащий 78,5 % никеля и 2,5 % железа. Он обладает очень высокой начальной магнитной проницаемостью, что обусловливает его намагничиваемость даже в слабых полях. К сплавам никеля с особыми свойствами принадлежат монель-металл, никелин, константан, инвар, платинит. *Монель-металл* (сплав никеля с 30 % меди) широко используется в химическом аппаратостроении, так как по механическим свойствам он превосходит никель, а по коррозионной стойкости почти не уступает ему. *Никелин* и *константан* тоже представляют собой сплавы никеля с медью. Они обладают высоким электрическим сопротивлением, почти не изменяющимся с температурой, и используются в электроизмерительной аппаратуре. *Инвар* (сплав 36 % никеля и 64 % железа) практически не расширяется при нагревании до 100 °С и применяется в электрорадиотехнике и в химическом машиностроении. Сплав никеля с железом — *платинит* — имеет коэффициент термического расширения такой же, как у стекла, и используется для впаивания вводов металлических контактов в стекло.

В сравнительно небольших количествах никель расходуется для покрытия им других металлов. Мелко раздробленный никель применяется в качестве катализатора при многих химических процессах. Из чистого никеля изготовляют лабораторную посуду.

Соединения никеля очень сходны с соединениями кобальта. Подобно кобальту, никель образует *оксид никеля* (II), или *закись никеля*, NiO и *оксид никеля* (III), или *окись никеля*, Ni_2O_3 и соответствующие им основания; однако известен только один ряд солей никеля, в которых он находится в степени окисленности +2.

Гидроксид никеля (II) $Ni(OH)_2$ выпадает в виде светло-зеленого осадка при действии щелочей на растворы солей никеля. При нагревании он теряет воду и переходит в серо-зеленый оксид никеля(II) NiO.

В отличие от гидроксидов железа (II) и кобальта (II), гидроксид никеля (II) кислородом воздуха не окисляется. В этом проявляется более высокая устойчивость к окислению соединений никеля(II) по сравнению с аналогичными соединениями железа и кобальта.

Соли никеля большей частью имеют зеленый цвет. Из них наиболее применим сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, образующий красивые изумрудно-зеленые кристаллы.

Гидроксид никеля (III) $Ni(OH)_3$ имеет черно-бурый цвет и образуется при действии щелочей на соли никеля в присутствии

сильных окислителей. По свойствам он подобен гидроксиду кобальта(III), но обладает еще более выраженными окислительными свойствами.

Никель (II) образует много комплексных солей.

С оксидом углерода никель дает летучий *тетракарбонил никеля* $Ni(CO)_4$, разлагающийся при нагревании с выделением никеля. На образовании и термическом разложении тетракарбонила никеля основан один из методов извлечения никеля из руд, а также способ получения высокочистого никеля (см. § 193).

Из соединений никеля важнейшее практическое значение имеет оксид никеля(III), применяемый при изготовлении щелочных кадмиево-никелевых или железо-никелевых аккумуляторов.

Щелочные кадмиево-никелевые и железо-никелевые аккумуляторы. Кадмиево-никелевые (условное обозначение КН) и железо-никелевые (ЖН) аккумуляторы весьма сходны между собой. Основное их различие состоит в материале пластин отрицательного электрода; в аккумуляторах КН они кадмиевые, а в аккумуляторах ЖН — железные. Наиболее широкое применение имеют аккумуляторы КН.

Щелочные аккумуляторы в основном выпускаются с ламельными электродами. В них активные массы заключены в ламели — плоские коробочки с отверстиями. Активная масса положительных пластин заряженного аккумулятора в основном состоит из гидратированного оксида никеля(III) $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ или NiOOH. Кроме того, в ней содержится графит, добавляемый для увеличения электрической проводимости. Активная масса отрицательных пластин аккумуляторов КН состоит из смеси губчатого кадмия с порошком железа, а аккумуляторов ЖН — из порошка восстановленного железа. Электролитом служит раствор гидроксида калия, содержащий небольшое количество LiOH.

Рассмотрим процессы, протекающие при работе аккумулятора КН. При разряде аккумулятора кадмий окисляется.

$$Cd + 2OH^- = Cd(OH)_2 + 2e^-$$

а NiOOH восстанавливается:

$$2NiOOH + 2H_2O + 2e^- = 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$$

По внешней цепи при этом происходит перенос электронов от кадмиевого электрода к никелевому. Кадмиевый электрод служит анодом и заряжен отрицательно, а никелевый — катодом и заряжен положительно.

Суммарную реакцию, протекающую в аккумуляторе КН при его работе, можно выразить уравнением, которое получится при сложении двух последних электрохимических уравнений:

$$2NiOOH + 2H_2O + Cd = 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$$

Э. д. с. заряженного кадмиево-никелевого аккумулятора равна приблизительно 1,4 В. По мере работы (разряда) аккумулятора напряжение на его зажимах падает. Когда оно становится ниже 1 В, аккумулятор заряжают.

При зарядке аккумулятора электрохимические процессы на его электродах «обращаются». На кадмиевом электроде происходит восстановление металла

$$Cd(OH)_2 + 2e^- = Cd + 2OH^-$$

на никелевом — окисление гидроксида никеля(II):

$$2Ni(OH)_2 + 2OH^- = 2NiOOH + 2H_2O + 2e^-$$

Суммарная реакция при зарядке обратна реакции, протекающей при разряде:

$$2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2 = 2NiOOH + 2H_2O + Cd.$$

Платиновые металлы

245. Общая характеристика платиновых металлов. Под общим названием платиновых металлов объединяются элементы второй и третьей триад восьмой группы периодической системы: *рутений*, *родий*, *палладий*, *осмий*, *иридий* и *платина*. Эти элементы образуют группу довольно редких металлов, по своим свойствам сходных друг с другом, так что разделение их представляет значительные трудности.

В природе платиновые металлы встречаются почти исключительно в самородном состоянии, обычно все вместе, но никогда не встречаются в железных рудах.

Будучи сильно распылены по различным горным породам, платиновые металлы стали известны человечеству сравнительно недавно. Раньше других, в 1750 г., было установлено существование платины. Затем, в начале XIX века были открыты палладий, родий, осмий и иридий. Последний платиновый металл — рутений — был открыт только в 1844 г. профессором Казанского университета К. К. Клаусом, назвавшим его в честь нашей страны (Ruthenia — Россия).

Некоторые свойства платиновых металлов приведены в табл. 40.

Таблица 40. **Некоторые свойства платиновых металлов**

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Радиус атома, нм	0,134	0,134	0,137	0,135	0,135	0,138
Энергия ионизации						
$Э \rightarrow Э^{+}$, эВ	7,37	7,46	8,34	8,5	9,1	8,9
$Э^{+} \rightarrow Э^{2+}$, эВ	16,5	18,1	19,4	17	17	18,6
Радиус иона $Э^{2+}$, нм	0,085	...	0,088	...	...	0,090
Стандартная энтальпия атомизации металла при 25 °С, кДж на 1 моль атомов	657	556	372	790	669	566
Плотность, г/см³	12,4	12,4	12,0	22,5	22,4	21,5
Температура плавления, °С	2250	1960	1554	3030	2450	1769
Температура кипения, °С	4200	3700	2940	5000	4400	3800

Платиновые металлы малоактивны и весьма стойки к химическим воздействиям. Некоторые из них не растворяются не только в кислотах, но и в царской водке.

Рутений, родий, осмий и иридий тугоплавки. Несмотря на малую доступность и дороговизну, эти металлы, наряду с платиной, имеют разностороннее, год от года возрастающее техническое применение.

Хотя платиновые металлы могут проявлять в соединениях различные степени окисленности, но особенно типичны для них соединения, в которых их степень окисленности равна +4. Для осмия и рутения характерны также соединения со степенью окисленности этих элементов +8.

Оксид осмия (VIII), или *тетраоксид осмия*, OsO_4 — наиболее стойкий из оксидов этого элемента. Он медленно образуется уже при хранении осмия на воздухе и представляет собой легкоплавкие (темп. плавл. 41 °С) кристаллы бледно-желтого цвета. Пары OsO_4 обладают резким запахом и весьма ядовиты.

Тетраоксид осмия довольно хорошо растворяется в воде, причем раствор его не дает кислой реакции на лакмус. Однако, как это впервые было установлено Л. А. Чугаевым (1918 г.), с сильными щелочами OsO_4 образует непрочные комплексные соединения.

Обладая резко выраженными окислительными свойствами, OsO_4 энергично реагирует с органическими веществами, восстанавливаясь при этом до черного диоксида осмия OsO_2. На этом основано применение OsO_4 для окрашивания микроскопических препаратов.

Оксид рутения (VIII), или *тетраоксид рутения*, RuO_4 — твердые кристаллы золотисто-желтого цвета, плавящиеся при 25,4 °С и растворимые в воде. Тетраоксид рутения значительно менее устойчив, чем OsO_4, и при температуре около 108 °С (ниже температуры кипения) разлагается со взрывом на RuO_2 и кислород.

Фторид осмия (VIII), или *октафторид осмия*, OsF_8 получается путем прямого соединения осмия с фтором при 250 °С в виде бесцветных паров, сгущающихся при охлаждении в лимонно-желтые кристаллы с температурой плавления — 34,4 °С.

Октафторид осмия проявляет резко выраженные окислительные свойства. Водой он постепенно разлагается на тетраоксид осмия и фтористый водород:

$$OsF_8 + 4H_2O = OsO_4 + 8HF$$

Все платиновые металлы проявляют ярко выраженную склонность к комплексообразованию.

246. Платина (Platinum). В природе платина, подобно золоту, встречается в россыпях в виде крупинок, всегда содержащих примеси других платиновых металлов. Содержание платины в земной коре оценивается всего в $5 \cdot 10^{-8}$% (масс.).

Платина — белый блестящий ковкий металл, не изменяющийся на воздухе даже при сильном накаливании. Отдельные кислоты на нее не действуют. Платина растворяется в царской водке, но значительно труднее, чем золото.

Ввиду тугоплавкости и высокой химической стойкости платины из нее изготовляют лабораторную посуду: тигли, чашки, лодочки и т. п.

В химической промышленности платина применяется для изготовления коррозионностойких деталей аппаратуры. Платиновые аноды используются в ряде электрохимических производств (производство надсерной кислоты, перхлоратов, перборатов). Широко применяется платина как катализатор, особенно при проведении окислительно-восстановительных реакций. Она представляет собой первый, известный еще с начала XIX века гетерогенный катализатор. В настоящее время платиновые катализаторы применяются в производстве серной и азотной кислот, при очистке водорода от примесей кислорода и в ряде других процессов. Из платины изготовляют нагревательные элементы электрических печей и приборы для измерения температуры (термометры сопротивления и термопары). В высокодисперсном состоянии платина растворяет значительные количества водорода и кислорода. На ее способности растворять водород основано применение платины для изготовления водородного электрода (см. стр. 272).

В большинстве своих соединений платина проявляет степени окисленности +2 и +4. Как в том, так и в другом состоянии она обладает выраженной способностью к образованию комплексных соединений; более важное значение имеют соединения платины (IV).

При растворении платины в царской водке получается *гексахлороплатиновая*, или *платинохлористоводородная*, *кислота* $H_2[PtCl_6]$, которая при выпаривании раствора выделяется в виде красно-бурых кристаллов состава $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$. Калиевая соль этой кислоты — одна из наименее растворимых солей калия. Поэтому ее образованием пользуются в химическом анализе для открытия калия.

При нагревании в струе хлора до 360 °С гексахлороплатиновая кислота разлагается с выделением хлороводорода и образованием *хлорида платины* (IV) $PtCl_4$.

Если к раствору $H_2[PtCl_6]$ прилить щелочь, то выпадает бурый осадок $Pt(OH)_4$. Это вещество называется *платиновой кислотой*, так как при растворении в избытке щелочи образует соль. Известен также *оксид платины* (IV) PtO_2.

Хлорид платины (II) $PtCl_2$ получается при пропускании хлора над мелко раздробленной платиной. Он имеет зеленоватый цвет и нерастворим в воде.

К комплексным соединениям платины (II) относятся, например, соли *тетрацианоплатиновой* (II) *кислоты* $H_2[Pt(CN)_4]$. Бариевая соль этой кислоты $Ba[Pt(CN)_4]$ обнаруживает яркую флуоресценцию при действии на нее ультрафиолетовых и рентгеновских лучей и служит в рентгеноскопии для покрытия флуоресцирующих экранов.

247. Палладий (Palladium). Иридий (Iridium). *Палладий* — серебристо-белый металл, самый легкий из платиновых металлов, наиболее мягкий и ковкий. Он замечателен своей способностью

поглощать огромное количество водорода (до 900 объемов на 1 объем металла). При этом палладий сохраняет металлический вид, но значительно увеличивается в объеме, становится ломким и легко образует трещины. Поглощенный палладием водород находится, по-видимому, в состоянии, приближающемся к атомарному, и поэтому очень активен. Насыщенная водородом пластинка палладия переводит хлор, бром и иод в галогеноводороды, восстанавливает соли железа(III) в соли железа(II), соли ртути(II) в соли ртути(I), диоксид серы в сероводород.

Из палладия изготовляют некоторые виды лабораторной посуды, а также детали аппаратуры для разделения изотопов водорода. Сплавы палладия с серебром применяются в аппаратуре связи, в частности, для изготовления контактов. В терморегуляторах и термопарах используются сплавы палладия с золотом, платиной и родием. Некоторые сплавы палладия применяются в ювелирном деле и зубоврачебной практике.

Нанесенный на асбест, фарфор или другие носители, палладий служит катализатором ряда окислительно-восстановительных реакций. Это его свойство используется как в лаборатории, так и в промышленности при синтезе некоторых органических соединений. Палладиевый катализатор применяют для очистки водорода от следов кислорода, а также кислорода от следов водорода.

В химическом отношении палладий отличается от других платиновых металлов значительно большей активностью. При нагревании докрасна он соединяется с кислородом, образуя оксид PdO, растворяется в азотной кислоте, горячей концентрированной серной кислоте и в царской водке.

Как и для платины, для палладия характерны степени окисленности +2 и +4; более устойчивы соединения палладия (II). Большинство солей палладия растворяется в воде и сильно гидролизуется в растворах. *Хлорид палладия*(II) $PdCl_2$ очень легко восстанавливается в растворе до металла некоторыми газообразными восстановителями, в частности оксидом углерода(II), на чем основано его применение для открытия оксида углерода в газовых смесях. Он используется также как катализатор некоторых окислительно-восстановительных реакций.

Иридий отличается от платины очень высокой температурой плавления и еще большей стойкостью к различным химическим воздействиям. На иридий не действуют ни отдельные кислоты, ни царская водка. Кроме того, иридий значительно превосходит платину своей твердостью.

Чистый иридий применяется для изготовления некоторых научных приборов. Для той же цели употребляется сплав, содержащий 90 % платины и 10 % иридия. Из такого сплава изготовлены международные эталоны метра и килограмма.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Некоторые единицы СИ

Величина	Единицы		
	наименование	обозначение	
		русское	международное
	Основные единицы		
Длина	метр	м	m
Масса	килограмм	кг	kg
Время	секунда	с	s
Сила электрического тока	ампер	А	A
Температура	кельвин	К	K
Сила света	кандела	кг	Cd
Количество вещества	моль	моль	mol
	Производные единицы		
Площадь	квадратный метр	$м^2$	m^2
Объем, вместимость	кубический метр	$м^3$	m^3
Скорость	метр в секунду	м/с	m/s
Ускорение	метр на секунду в квадрате	$м/с^2$	m/s^2
Частота периодического процесса	герц	Гц	Hz
Плотность	килограмм на кубический метр	$кг/м^3$	kg/m^3
Удельный объем	кубический метр на килограмм	$м^3/кг$	m^3/kg
Сила, вес	ньютон	Н	N
Удельный вес	ньютон на кубический метр	$Н/м^3$	N/m^3
Давление	паскаль	Па	Pa
Работа, энергия, количество теплоты	джоуль	Дж	J
Мощность	ватт	Вт	W
Поверхностное натяжение	ньютон на метр	Н/м	N/m
Количество электричества, электрический заряд	кулон	Кл	C
Плотность электрического тока	ампер на квадратный метр	$А/м^2$	A/m^2
Электрический момент диполя	кулон-метр	Кл · м	C · m
Электрическое напряжение, электрический потенциал	вольт	В	V
Напряженность электрического поля	вольт на метр	В/м	V/m
Электрическое сопротивление	ом	Ом	Ω
Электрическая проводимость	сименс	См	S
Теплоемкость	джоуль на кельвин	Дж/К	J/K
Удельная теплоемкость	джоуль на килограмм-кельвин	Дж/(кг · К)	J/(kg · K)
Теплопроводность	ватт на метр-кельвин	Вт/(м · К)	W/(m · K)

Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц и их наименований

В скобках указаны приставки, которые допускается применять только в наименованиях дольных и кратных единиц, получивших широкое распространение (например, сантиметр, дециметр). Приставки рекомендуется выбирать так, чтобы численные значения величин находились в пределах от 0,1 до 1000.

Множитель, на который умножается единица	Приставка	Обозначение		Множитель, на который умножается единица	Приставка	Обозначение	
		русское	международное			русское	международное
10^{12}	тера	Т	T	10^{-1}	(деци)	д	d
10^{9}	гига	Г	G	10^{-2}	(санти)	с	c
10^{6}	мега	М	M	10^{-3}	милли	м	m
10^{3}	кило	к	k	10^{-6}	микро	мк	μ
10^{2}	(гекто)	г	h	10^{-9}	нано	н	n
10	(дека)	да	da	10^{-12}	пико	п	p

Соотношения между единицами энергии

Единица	Эквивалент			
	в Дж	в эрг	в межд. кал	в эВ
1 Дж	1	10^{7}	0,238846	$0{,}624146 \cdot 10^{19}$
1 эрг	10^{-7}	1	$2{,}38846 \cdot 10^{-8}$	$0{,}624146 \cdot 10^{12}$
1 международный джоуль (межд. Дж)	1,00019	$1{,}00019 \cdot 10^{7}$	0,238891	$0{,}624332 \cdot 10^{19}$
1 кВт·ч	$3{,}60000 \cdot 10^{6}$	$3{,}60000 \cdot 10^{13}$	$8{,}5985 \cdot 10^{5}$	$2{,}24693 \cdot 10^{25}$
1 международная калория (межд. кал)	4,1868	$4{,}1868 \cdot 10^{7}$	1	$2{,}58287 \cdot 10^{19}$
1 термохим. калория (калтм)	4,18400	$4{,}18400 \cdot 10^{7}$	0,99933	$2{,}58143 \cdot 10^{19}$
1 электронвольт (эВ)	$1{,}60219 \cdot 10^{-19}$	$1{,}60219 \cdot 10^{-12}$	$3{,}92607 \cdot 10^{-20}$	1

Соотношения между единицами давления

Единица	Эквивалент			
	в Па	в мм рт. ст.	в дин/см^2	в атм
1 Па	1	$7{,}50064 \cdot 10^{-2}$	10	$0{,}986923 \cdot 10^{-5}$
1 дин/см^2	0,1	$7{,}50064 \cdot 10^{-4}$	1	$0{,}986923 \cdot 10^{-6}$
1 физическая атмосфера (атм)	$1{,}01325 \cdot 10^{5}$	760,000	$1{,}01325 \cdot 10^{6}$	1
1 техническая атмосфера (ат)	$9{,}80665 \cdot 10^{4}$	735,561	$9{,}80665 \cdot 10^{5}$	0,967841
1 мм вод. ст.	9,80665	0,0735561	98,0665	$9{,}67841 \cdot 10^{-4}$
1 мм рт. ст.	133,322	1	1333,22	$1{,}31579 \cdot 10^{-3}$

Соотношения между некоторыми внесистемными единицами и единицами СИ

Величина	Единица	Эквивалент в единицах СИ
Длина	ангстрем (Å)	10^{-10} м
Объем, вместимость	литр (л)	10^{-3} м^3
Сила, вес	дина (дин)	10^{-5} Н
Поверхностное натяжение	дина на сантиметр (дин/см)	10^{-3} Н/м
Электрический момент диполя	дебай (D)	$3{,}33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м
Относительная величина *	процент (%)	10^{-2}
	промилле (‰)	10^{-3}
	миллионная доля (млн$^{-1}$)	10^{-6}

* Безразмерное отношение физической величины к одноименной величине.

Важнейшие физические постоянные

Скорость света в вакууме c	$2{,}99792458 \cdot 10^8$ м · с$^{-1}$
Постоянная Планка h	$6{,}626176 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Гравитационная постоянная G	$6{,}6720 \cdot 10^{-11}$ Н · м^2 · кг$^{-2}$
Коэффициент перехода от массы к энергии	931,5016 МэВ · (а. е. м.)$^{-1}$
Абсолютный нуль температуры	—273,15 °С
Элементарный заряд e	$1{,}6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл
Атомная единица массы (а. е. м.)	$1{,}6605655 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя электрона m_e	$9{,}109534 \cdot 10^{-31}$ кг
	$5{,}4858026 \cdot 10^{-4}$ а. е. м.
Масса покоя протона m_p	$1{,}6726485 \cdot 10^{-27}$ кг
	1,007276470 а. е. м.
Масса покоя нейтрона m_n	$1{,}6749543 \cdot 10^{-27}$ кг
	1,008665012 а. е. м.
Масса атома водорода ^{1}H	1,007825036 а. е. м.
Масса атома гелия ^{4}He	4,002603267 а. е. м.
Постоянная Авогадро N_A	$6{,}022045 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$
Постоянная Фарадея F	$9{,}648456 \cdot 10^4$ Кл · моль$^{-1}$
Универсальная газовая постоянная R	8,31441 Дж · моль$^{-1}$ · К$^{-1}$
Объем одного моля идеального газа при нормальных условиях * V_0	$22{,}41383 \cdot 10^{-3}$ м^3 · моль$^{-1}$
Тройная точка воды	273,16 К (0,01 °С)

* Температура 0° С, давление 101,325 кПа.

Литература для углубленного изучения общей и неорганической химии

Агафошин Н. П. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева. М.: Просвещение, 1973. 208 с.

Ария С. М., Семенов И. Н. Краткое пособие по химии переходных элементов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1972. 142 с.

Астахов К. В. Современное состояние периодической системы Д. И. Менделеева. М.: Знание, 1969. 79 с.

Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1981. 680 с.

Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М.: Мир, 1968. 361 с.

Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. М.: Мир, 1966. 196 с.

Введение в общую химию/Карапетьянц М. Х., Лучинский Г. П., Мастрюков В. С., Хомутов М. Е. Под ред. Лучинского Г. П. М.: Высшая школа, 1980, 256 с.

Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975, 278 с.

Грей Г. Электроны и химическая связь. М.: Мир, 1967. 234 с.

Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. 4-е изд. Л.: Химия, 1971. 632 с.

Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. 3-е изд. М.: Химия, 1976. 567 с.

Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 1, 2.

Желиговская Н. Н., Черняев И. И. Химия комплексных соединений. М.: Высшая школа, 1966. 388 с.

Зайцев О. С. Общая химия. М.: Высшая школа, 1983. 248 с.

Зайцев О. С. Химическая термодинамика к курсу общей химии. М.: Изд-во МГУ, 1973. 295 с.

Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. 3-е изд. М.: Высшая школа, 1978. 334 с.

Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества. 3-е изд. М.: Высшая школа, 1978. 304 с.

Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1981. 632 с.

Кемпбел Дж. Почему происходят химические реакции. М.: Мир, 1967. 158 с.

Кемпбел Дж. Современная общая химия. М.: Мир, 1975. Т. 1—3.

Корольков Д. В. Основы неорганической химии. М.: Просвещение, 1982. 271 с.

Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 1—3.

Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии: М.: Мир, 1979. 677 с.

Красовицкая Т. И. Электронные структуры атомов и химическая связь. 2-е изд. М.: Просвещение, 1980. 224 с.

Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1961—1967. Т. 1—5.

Крестов Г. А. Теоретические основы неорганической химии. М.: Высшая школа, 1982. 295 с.

Лучинский Г. П. Курс химии. М.: Высшая школа, 1985. 416 с.

Некрасов Б. В. Основы общей химии. 3-е изд. М.: Химия, 1973. Т. 1, 2.
Неницеску К. Общая химия. М.: Мир, 1968. 816 с.
Новиков Г. И. Введение в неорганическую химию. Минск: Вышэйшая школа, 1973—1974. Ч. 1, 2.

Общая химия/Под ред. Соколовской Е. М., Вовченко Г. Д., Гузея Л. С. М.: Изд-во МГУ, 1980. 726 с.

Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. М.: Мир, 1973. 331 с.

Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. 2-е изд. Л.: Химия, 1978. 392 с.
Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1963—1966. Т. 1, 2.
Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. М.: Мир, 1971. Т. 1, 2.

Семишин В. И. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева. М.: Химия, 1972. 187 с.
Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. М.: Мир, 1979. 550 с.

Третьяков Ю. Д., Зайцев О. С. Программированное пособие по общей химии. М.: Изд-во МГУ, 1971. 378 с.
Третьяков Ю. Д., Зайцев О. С. Программированное пособие по общей и неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1975. 416 с.
Трифонов Д. Н. Структура и границы периодической системы: М.: Атомиздат, 1969. 271 с.

Щукарев С. А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1970—1974. Т. 1, 2.

Именной указатель

Авогадро А. 23—26, 29, 31, 308
Андрианов К. А. 503
Аносов П. П. 652, 658
Аррениус С. 225, 226, 228

Багратион П. Р. 562
Базаров А. И. 427
Байков А. А. 658
Бардин И. П. 658
Бекетов Н. Н. 283
Беккерель А. 55
Бертло М. 436
Берцелиус И. Я. 35, 37, 109, 436
Бойль Р. 27
Бор Н. 61, 64—67, 70, 72, 77
Бройль де Л. 68, 69, 71, 73—75
Броун Р. 308
Буабодран де Л. 53
Буссенго Ж. 403
Бутлеров А. М. 110, 111, 113, 436, 438, 587

Вааге П. 165
Ван-дер-Ваальс И. Д. 150, 420
Вант-Гофф Я. Г. 218, 223, 225, 226, 228
Веймарн П. П. 306
Велер Ф. 436, 613
Вернадский В. И. 20
Вернер А. 564—566, 572—574
Винклер К. А. 53, 504
Власенко Г. Я. 307

Гедройц К. К. 313
Гей-Люссак Ж. Л. 23, 24, 29, 31, 224
Гейтлер В. 113—115
Генри В. 214, 215
Гесс Г. И. 161—163, 193
Гиббс Дж. У. 191—194, 267, 268, 271, 279, 300, 301, 395, 429, 526, 653
Глаубер И. Р. 376
Гринберг А. А. 585, 587
Грэм Т. 305
Гульдберг К. М. 165

Дальтон Д. 21, 22, 28
Даниэль Д. Ф. 265, 268, 269
Дебай П. 119
Девиссон К. Д. 68
Дерягин Б. В. 307, 322, 324
Джермер Л. Х. 68
Дубинин М. М. 312, 316
Дьюар Дж. 362, 561
Дэви Г. 109, 110, 543
Дюлонг П. Л. 32, 33, 35

Жансен П. 648
Жолио-Кюри Ф. 105, 106

Зееман П. 80
Зелинский Н. Д. 312, 460
Зинин Н. Н. 481
Зоммерфельд А. 66

Каблуков И. А. 226
Кавендиш Г. 330
Казанский Б. А. 460
Канниццаро С. 31, 32
Кекуле А. 459, 463
Кирхгоф К. С. 478
Клапейрон Б. 28, 44, 218
Клаус К. К. 676
Клечковский В. М. 88—91, 93
Кольбе Г. 436
Конден 317
Коссель В. 113, 575
Кумант Э. Л. 312
Курнаков Н. С. 22, 536
Курчатов И. В. 107
Кучеров М. Г. 470
Кюри И. 105, 106
Кюри П. 56
Кюри-Склодовская М. 55, 56

Лавуазье А. Л. 16, 330, 363
Ландау Л. Д. 322, 324
Лебедев С. В. 488
Ле Шателье А. Л. 179, 181, 182, 198, 203, 211, 219, 221, 245, 248, 252, 637, 652
Либих Ю. 113, 403
Ловиц Т. Е. 215, 422
Локьер Д. Н. 648
Ломоносов М. В. 14—17, 399
Лондон Ф. 113, 115
Льюис Дж. Н. 113

Магнус А. 575
Мариотт Э. 27
Марковников В. В. 438, 458
Мартен П. 660
Менделеев Д. И. 18, 28, 33, 44, 46, 48, 50—55, 59, 203, 209, 218, 435, 504, 645
Мозли Г. 59
Морозов Н. А. 647

Некрасов Б. В. 587
Никольский Б. П. 315
Нильсон Л. Ф. 53

Овербек 322
Осмонд Ф. 652
Оствальд В. 231

Павлов М. А. 658
Парацельс 330
Паули В. 83, 85, 136, 140, 516
Пере М. 545
Перрен Ж. 308
Песков Н. П. 301
Писаржевский Л. В. 380
Планк М. 61, 62, 65—67
Платэ А. Ф. 460
Порат Л. 309
Пристли Д. 363
Прянишников Д. Н. 403
Пти А. 32, 33, 35

Рамзай У. 647
Рауль Ф. М. 219, 220, 222, 223, 225, 528
Ребиндер П. А. 325, 328, 329
Резерфорд Э. 56—61, 72
Рейсс Ф. Ф. 318
Рэлей Дж. 647

Семенов Н. Н. 175
Сиборг Г. 107
Смолуховский М. 308
Содди Ф. 57
Стокс Д. Г. 309
Столетов А. Г. 62

Тартаковский П. С. 68
Томсон Дж. Дж. 55, 57
Томсон Дж. П. 68

Фаворский А. Е. 458
Фарадей М. 289
Фелинг Г. 469
Фервей 322.
Ферсман А. Е. 20, 343
Филипс 485
Флеров Г. Н. 92, 107
Флодин П. 309
Фрумкин А. Н. 295

Хунд Ф. 87, 134, 142, 577, 578

Цвет М. С. 315, 316
Циглер К. 485

Чедвик Д. 59
Чернов Д. К. 652
Черняев И. И. 586
Чугаев Л. А. 569, 570, 586

Швейцер 480
Шееле К. В. 345, 363, 638
Шилов Н. А. 313
Шредингер Э. 69, 79—82, 113, 115

Эйнштейн А. 16, 62, 63, 66, 308
Эндрьюс 203

Якоби Б. С. 265, 268, 269, 292

Предметный указатель

Абсорбция 310
Авогадро постоянная 25
Агат 495
Адденды см. Лиганды
Адсорбенты см. Сорбенты
Адсорбция 309 сл., 422
  динамическая 313
  ионообменная 313 сл.
  молекулярная 309 сл.
  статическая 313
Азидоводород 394
Азиды 394
Азот 384 сл.
  иодистый 387
  круговорот в природе 402, 403
  оксиды 125, 126, 394 сл.
    термодинамические характеристики 194
  получение 385
  растворимость 215
  фторид 387
  хлористый 387
  электроотрицательность 118
Азотирование 664
Азотистая кислота 231, 262, 263, 398
Азотистоводородная кислота 394
Азотная кислота 234, 399 сл.
  получение 402
  соли 401
Аквакомплексы 568, 585
Аккумулятор(ы) 264
  железо-никелевые 675
  кадмиево-никелевые 675
  свинцовый 512, 513
  серебряно-цинковые 559
Активации энергия 167
Активированный комплекс 169
Активность ионов 233, 234, 242
  коэффициент 233, 242
Активный уголь 311, 312, 422
Актиний 620, 623
Актиноиды 620, 623—625
Аланин 482
Алебастр 376
Алитирование 537, 617
Алициклические соединения 449
Алкадиены 455
Алканы 452
Алкены 455
Алкины 455
Алкоголи 467
Алкоголяты 465
Аллотропия 19, 20
Алмаз 418—420
Алунит 613
Альдегиды 450, 468 сл.
Альфа-лучи 56
Алюминаты 615, 616
Алюминий 281, 609, 613 сл.
  гидрид 615
  гидроксид 617
  карбид 423
  оксид 613, 614, 617
  получение 613 614
  сплавы 554, 616
  сульфат 598, 618
  хлорид 617
Алюминотермия 523
Алюмосиликаты 492, 497
Амальгамы 606
Америций 623
Аметист 495
Амидные группы 483
Амиды металлов 387
Аминаты 568
Аминокислоты 451, 482, 483
Аминоспирты 451
Аминоуксусная кислота 482
Амины 451, 480, 481
Аммиак 385 сл.
  окисление 260, 386, 402
  получение 385, 392, 393
  строение молекулы 124, 128, 129, 132
  термодинамические характеристики 194
Аммиакаты 568
Аммоний 124, 388—390
  гидроксид 231, 388
  нитрат 389, 390, 394
  нитрит 385
  сульфат 389
  хлорид 390
Аммофос 410
Аморфное состояние веществ 156, 157
Амфотерные гидроксиды 39, 235, 218
  оксиды 38
Анализ
  дисперсионный 306
  люминесцентный 604
  рентгеноструктурный 153
  седиментационный 309
  ситовой 306
  спектральный 61
  физико-химический 536
Ангидриды 38
  органических кислот 451
Ангидрит 376
Анид 490, 491
Анизотропия 152

Анилин 481
Аниониты 313 сл.
Анионы 95, 225
Анод 265, 285, 287, 288
Анодное растворение 288
Анодные процессы 287, 288
Антимонаты 415
Антимониды 414
Антимонил 415
Антимонит 414
Антифризы 467
Антрацен 459, 460
Антрацит 432, 434
Апатит 403
Аргентит 558
Аргон 646, 647, 649
Ароматизация углеводородов 460
Ароматические углеводороды 459 сл.
Арсенаты 412
Арсениды 411
Арсениты 412
Арсин 411
Асбест 497, 594
Астат 338—341
Атом(ы) 17, 55 сл.
  заряд ядра 59
  меченые 101
  многоэлектронные 81 сл.
  мостиковые 570, 591, 612, 615
  размеры (радиусы) 94, 621, 622
  строение 57 сл.
  электронная структура 64 сл.
  эффективный заряд 119
Атомная
  единица массы 24
  масса 24, 25
    методы определения 31 сл.
  теплоемкость 32
Атомное ядро 58, 59
  дефект массы 99
  строение 98 сл.
  энергия связи 100
Атомные орбитали 83
  гибридизация 129 сл.
  спектры 60, 61
Атомный вес см. Атомная масса
Аустенит 653—658
Ацетальдегид 468—471
Ацетилен 442, 444, 471, 473
Ацетилцеллюлоза 480
Ацетон 471
Ацидокомплексы 568
Ациклические соединения 449
Аэрозоли 298

Барий 587, 588, 599
  сульфат 242, 376, 599
Барит 599
Баритовая вода 599
Белки 482, 483
Бензины 453
Бензойная кислота 472
Бензол 459—463
Берилл 589
Бериллий 589 сл.
  галогениды 130, 131, 590, 591
  сплавы 554, 589
Берклий 623
Берлинская лазурь 670
Бертолетова соль 355
Бессемеровский процесс 660
Бета-лучи 56
Бетон 502
Бихроматы см. Дихроматы
Благородные газы 646 сл.
Бокситы 613
Болотный газ 452
Бор
  галогениды 131
  карбид 423, 610, 611
Бораны 611, 612
Бораты 612
Бориды 610
Борирование 610
Борные кислоты 609, 612
Борный ангидрид 499, 612
Бороводороды 611, 612
Браунит 642
Бром 338 сл.
Бромиды 353
Бромная кислота 359
Бромноватая кислота 358, 359
Бромноватистая кислота 358
Бромоводород 194, 347, 349, 352
Бронзы 554, 605
Броуновское движение 308
Бура 215, 613

Вакансии 155
Валентная зона 516—518
Валентность 33—35
Валентные
  схемы 116, 117, 133 сл.
  углы 129
Валентных связей метод 133 сл., 579—581
Ванадаты 632
Ванадий 631, 632
Ван-дер-Ваальса силы 150
Вещество(а)
  аморфное состояние 156, 157
  диамагнитные 136
  жидкое состояние 157, 158
  коллоидное состояние 296
  кристаллическое состояние 151 сл.
  неорганические 37
  органические 37, 450 сл.
  парамагнитные 136

Взвеси 298, 308
Виноградный сахар 475
Вискоза 480
Висмут 384, 415—417
Висмутаты 417
Висмутил 416
Висмутин 416
Висмутовая охра 415
Висмутовый блеск 415
Виталлиум 672
Витерит 599
Вода 197 сл.
  аммиачная 390
  баритовая 599
  газовая 390
  давление пара 201, 202
  диаграмма состояния 200—203
  диссоциация
    термическая 203
    электролитическая 243, 244
  жесткость 197, 596—599
  известковая 426, 596
  ионное произведение 243
  кристаллизационная 209
  обессоливание 598
  образование из простых веществ 175, 333, 334
  строение 128, 129, 132, 198—200
  термодинамические характеристики 194
  тяжелая 204, 205
  физические свойства 197—200, 205
  химические свойства 203, 204
  хлорная 342
Водород 330 сл.
  атомарный 335
  изотопы 330
  пероксид 231, 335 сл.
  получение 331
  растворимость 215
  свойства 331 сл.
Водородная(ный)
  коррозия 332
  показатель 244
  связь 147—149, 199, 349, 464
  шкала 272
  электрод 272, 273
Водяной газ 435
Воздух 361 сл.
Воздушный газ 434
Волновая функция 69, 70, 75 сл., 116, 136—138
Волокно(а)
  искусственное 480, 491
    ацетатное 480
    вискозное 480
  натуральные 491
Волокно(а)
  синтетические 491
  стеклянное 500
  химические 491
Вольфрам 633, 640, 641
Вольфраматы 640
Вольфрамит 640
Вольфрамовая кислота 640
Восстановители 257, 261
Восстановление 257 сл.
Вулканизация 369, 488
Выветривание 498
Высокомолекулярные соединения 304, 305, 483 сл.
Выход реакции 178
Вязкость структурная 327

Гадолиний 621
Газ(ы)
  благородные 362, 646 сл.
  болотный 452
  водяной 435
  воздушный 434
  генераторные 434, 435
  гремучий 333
  инертные 362, 646 сл.
  коксовый 435
  мольный объем 26
  паровоздушный 435
  парциальное давление 28, 29
  плотность относительная 26
  природный 433, 434
  растворимость 213—215
  рудничный 452
  смешанный 435
  электронный 517
Газификация твердого топлива 434, 435
Газовая постоянная 28
Газообразное топливо 433—435
Галлий 53, 609, 618, 619
Галмей 600
Галогенпроизводные углеводородов 450, 452, 461, 463, 464
Галогены 338 сл.
  получение 345 сл.
  свойства
    физические 340 сл.
    химические 342 сл.
Гальванические элементы см. Аккумуляторы, Элементы гальванические
Гальванопластика 292
Гальваностегия 292
Гамма-лучи 56
Гарт 414, 509
Гаусманит 642
Гафний 59, 627, 630, 631

Гексафторокремниевая кислота 350, 494, 495
Гексахлороплатиновая кислота 678
Гелеобразование 300
Гели 299
Гелий 646 сл.
Гель-фильтрация 309
Гель-хроматография 309
Гемоглобин 430, 563, 570
Генераторные газы 434, 435
Германаты 504
Германий 53, 54, 417, 504, 505
Германоводороды 504
Гетерогенные
  реакции 163, 172, 173
  системы 163
Гетерогенный катализ 171, 172
Гетерополикислоты 571, 640
Гетероциклические соединения 450
Гибридизация атомных орбиталей 129 сл.
Гидразин 393
Гидратация 208—210
Гидраты 208 сл., 228
Гидрид(ы) 333
  висмута 416
  кальция 588, 595
  мышьяка 411
  сурьмы 414
  щелочноземельных металлов 588
  щелочных металлов 546
Гидрогенизация 334, 474
Гидрозоли 299
Гидрокарбонаты 425
Гидроксиды 39
Гидроксиламин 394
Гидроксоалюминаты 616, 617
Гидроксобериллаты 589, 592
Гидроксокомплексы 568
Гидроксоплюмбиты 510
Гидроксостаннаты 507
Гидроксостанниты 506
Гидроксоцинкаты 603
Гидролиз 249
  сложных эфиров 473—475
  солей 249 сл.
  хлора 353
Гидрометаллургия 522
Гидросульфаты 376
Гидросульфиты 373
Гидрофосфаты 407
Гипосульфит 387
Гипохлориты 354
Гипс 376, 378
Глазурь 501, 623, 630
Глауберова соль 215, 374
Глет 510
Глинозем 613, 617
Глицерин 467, 474
Глюкоза 466, 475, 476
Гольмий 621
Гомогенные
  реакции 163, 164
  системы 163
Гомогенный катализ 171
Гомологи 441
Гомологические ряды 441, 453, 455
Горение 364
Гормоны 436
Графит 154, 418—421
Гремучий газ 333
Гуттаперча 487

Давление
  водяного пара 201, 202
  газа парциальное 28, 29
  диссоциации 595
  критическое 203
  осмотическое 217—219, 223, 224
  пара растворов 219 сл.
Дакрон 490
Двойной электрический слой 318 сл.
Двусерная кислота 377
Двуурановая кислота 625
Двуфосфорная кислота 408, 409
Двухромовая кислота 635
Дегидрирование углеводородов 456
Дейтерий 101, 108, 330
Декстрин 479
Десорбция 312, 313
Дефект массы 99
Дефолианты 392
Диаграмма(ы) состояния
  воды 200 сл.
  металлических систем 526 сл.
  системы железо — углерод 652 сл.
Диаграммы состав — свойство 535, 536
Диализ 305, 306
Диамагнитные вещества 136
Диборан 611, 612
Дикетоны 451
Диолефины 455
Диполь(и) 119
  мгновенные 150, 151
  наведенные (индуцированные) 150
Дипольный момент 119
Дисахариды 477, 478
Дислокации 155, 156, 520, 521
Дисперсионная среда 296
Дисперсионный анализ 306 сл.
Дисперсная фаза 296
Дисперсные системы 295 сл.
  коагуляция 301, 320 сл.
  стабилизация 303, 320 сл.

Дисперсные системы
структурообразование 325 сл.
устойчивость 301, 320 сл.
Диспрозий 621
Диспропорционирование 263
Диссоциация
комплексных соединений 581 сл.
константа 229 сл.
степень 228, 229, 232
термическая 203, 263
фотохимическая 174
электролитическая 225 сл.
Дисульфаты 377
Диуранаты 625
Диурановая кислота 625
Дифильные молекулы 303, 304, 311
Дифосфаты 409
Диффузия 216, 307, 308
односторонняя 217
Дихроматы 635—637
Дициан 431
Диэлектрики 518
Доломит 592
Доменный процесс 658—660
Дуралюмины 616

Европий 621
Емкость поглощения 314, 315

Желатинирование 300
Железный
колчедан см. Пирит
купорос 668
сурик 670
Железняк
бурый 650
красный 650
магнитный 650
хромистый 633
шпатовый 426, 651
Железо 649 сл.
гидроксиды 669, 670
диаграмма состояния системы Fe — C 652 сл.
карбид см. Цементит
карбонат 426, 651, 668
карбонилы 430, 525, 671
кристаллическая решетка, 519, 652
оксиды 194, 668, 670
получение 525, 658 сл.
свойства
физические 652, 653
химические 667 сл.
сплавы 651, 664 сл.
сульфаты 668, 669
хлорид 669
цианистые соединения 670, 671
Желтая кровяная соль 670
Жесткость воды 197, 596—599
Жидкости, строение 157, 158
Жидкость Фелинга 469
Жиры 474, 475

Закон(ы)
Авогадро 23—26, 31
Бойля — Мариотта 27
Вант-Гоффа 218, 223, 225, 226
Гей-Люссака 23, 27, 29, 31
Генри 214
Гесса 161—163, 193
действия масс 165, 166
кратных отношений 21—23
объемных отношений (Гей-Люссака) 23, 27, 29, 31
парциальных давлений (Дальтона) 28, 29, 31
периодический Менделеева 46 сл., 59, 88
постоянства гранных углов 152
состава 20—22
разбавления (Оствальда) 231
распределения 212, 311
Рауля 219, 220, 222
сохранения массы вещества 15 16, 22
энергии 159, 188
Стокса 309
эквивалентов 30, 31
электролиза 289, 290
Застудневание 305
Золи 299
Золотая кислота 563
Золото 552, 561—563
сусальное 508
Золотохлористоводородная кислота 563
Зонная плавка 524, 525

Известковая вода 426, 596
Известняк 425, 594, 595
Известь
белильная 355
гашеная 596
жженая 595
натронная 385
негашеная 595
хлорная 355
Известняк 425, 594, 595
Изобарный (изобарно-изотермический) потенциал см. Энергия Гиббса
Изомерия 113, 437, 445 сл.
комплексных соединений 572 сл.
Изомеры 113, 445 сл.
Изополикислоты 570

Изопрен 456, 487
Изотонический коэффициент 223, 224
Изотопы 100, 101
Ильменит 628
Инвар 674
Ингибиторы коррозии 542
Индий 609, 618, 619
Индикаторы 244, 245
  изотопные 101
Инертные газы см. Благородные газы
Инконель 673
Инсектициды 414, 464
Иод 338 сл.
  кислородные соединения 358, 359
  нитрид 387
Иодиды 353
Иодная кислота 359
Иодноватая кислота 358, 359
Иодноватистая кислота 358
Иодоводород 194, 234, 347 сл.
Иониты 313 сл., 598, 599
Ионная
  атмосфера 232
  связь 113, 143 сл.
  сила 233
Ионное произведение воды 243
Ионно-молекулярные уравнения 237 сл.
Ионы 95, 225 сл.
  биполярные 482
  комплексные 557, 558, 560, 561, 564 сл.
  поляризация 145—147, 575
Ионные
  равновесия 245 сл.
  радиусы 95, 622
  решетки 153, 154
Иридий 650, 676, 679
Иттербий 621
Иттрий 620, 621

Кадмий 599, 600, 604, 605
Кадмирование 605
Каинит 592
Кали едкое 550
Калий 543—546, 550, 551
  гидроксид 550
  дихромат 261, 542, 656
  карбонат 427
  нитрат 401
  перманганат 261, 644, 645
  перхлорат 356, 546
  силикат 496
  сульфат 376
  хлорат 355, 356
  хлорид 351
Калий
  хромат 261, 542, 656
  цианид 431
Калифорний 623
Каломель 274, 607
Кальций 587, 588, 594 сл.
  гидрид 588, 595
  гидрокарбонат 426, 596—598
  гидроксид 596
  карбид 391, 423, 458, 594
  карбонат 242, 425, 426, 594
  нитрат 402
  нитрид 387
  оксид 595
  сульфат 241, 376
  хлорид 352
  цианамид 391
Каолин 497, 498
Капиллярная конденсация 310
Капрон 490
Карбамид 427, 428, 436
Карбид(ы) 423
  бора 423, 610
  вольфрама 641
  железа см. Цементит
  кальция 391, 423, 458, 594
  кремния 423, 493
Карболовая кислота 468
Карбонаты 425 сл.
Карбонилы металлов 430, 525, 671
Карбоновые кислоты 450, 471—473
Карборунд см. Карбид кремния
Карбоциклические соединения 449
Карналлит 340, 550, 592
Карнотит 624
Катализ 170—172
Катализатор(ы) 170—172
  Филипса 485
  Циглера 485
Катиониты 313 сл., 598
Катионы 95, 225
Катод 265, 285
Катодные процессы 286, 287
Кауперы 660
Каучук 487 сл.
Квантовое число 72 сл.
  главное 73, 74
  магнитное 79, 80
  орбитальное 74 сл.
  спиновое 81
Кварц 495, 496
Кварцевое стекло 499, 500
Квасцы 377, 618, 635, 669
Керамика 500, 501
Керметы 639, 672
Керосины 453
Кетоны 450, 468—471
Кизельгур 495

Кинетика химическая 165
Киноварь 605
Кислород 361 сл.
растворимость 215
строение молекулы 142, 143
фторид 353
Кислоты 39, 40, 234, 235, 237
Клатраты 204, 648
Клетчатка 479
Коагуляция 301, 320 сл.
порог 323
Кобальт 649, 650, 672, 673
Кобальтовый
блеск 672
шпейс 672
Ковалентная связь см. Химическая связь
Кокс 421
торфяной 433
Коллоидные растворы 302 сл.
старение 327
Коллоиды 302 сл.
ассоциативные 303
защитные 303
коагуляция 301, 320 сл.
лиофильные 304
лиофобные 302
мицеллярные 303
необратимые 302
обратимые 304
перезарядка 319
Колчедан
железный см. Пирит
медный 552
мышьяковистый 410
серный см. Пирит
углистый 377
флотационный 377
Комплексные
ионы 556—558, 560, 561, 563 сл.
соединения 556—558, 560, 561, 563 сл.
изомерия 572 сл.
номенклатура 568 сл.
строение 564, 572 сл.
устойчивость 581 сл.
Комплексоны 563
Конвертор 660
Конденсация капиллярная 310
Константа
Генри 214
гидролиза 250
диссоциации 229—231
нестойкости 582
скорости реакции 165, 166
устойчивости 523
химического равновесия 177 сл.
Константан 554, 674
Конформации 442
Концентрация
влияние на скорость реакции 165 сл.
равновесная 177
растворов 206, 207
Координационная
сфера 564
теория 564 сл.
Координационное число 154, 564, 566
Координационно-насыщенные соединения 567
Копель 554
Коррозия
водородная 332
металлов 536 сл.
ингибиторы 542
Корунд 194, 617
Коэффициент
активности 233, 242
Генри 214
изотонический 223, 224
распределения 213
растворимости 210
температурный скорости реакции 168
Красная кровяная соль 670
Крахмал 478, 479
Крекинг 456, 457
Кремень 495
Кремнезем 491, 495
Кремнефтористоводородная кислота 350, 494
Кремниевые кислоты 496 сл.
Кремний 417, 491 сл.
диоксид 194, 491, 495, 496
карбид 423, 493
Кремнийорганические соединения 451, 503, 504
Криолит 340, 614
Криоскопическая постоянная 222
Криптон 646—648
Кристаллиты 520
Кристаллические решетки 152—155, 519
Кристаллогидраты 209, 210
Кристаллы 151—156, 519—521
дефекты структуры 155, 156, 520, 521
строение 152—155, 519 сл.
элементарная ячейка 154, 519
Критическая
масса 108
температура 202, 203
растворения 212
точка 202
Крон
желтый 635
зеленый 634
Ксенон 646—648

Ксеноновая кислота 648
Ксилолит 594
Купоросы 376, 377, 556, 603, 668
Куприт 555
Куприты 557, 558
Купферникель 673
Курчатовий 92, 107, 627
Кюрий 623

Лавсан 473, 490, 491
Лантан 620, 621
Лантаноидное сжатие 621
Лантаноиды (лантаниды) 49, 619 сл.
Латексы 305
Латуни 554
Лед 199, 200
  сухой 424
Лиганды 564 сл.
  взаимное влияние 586, 587
  влияние координации на свойства 584, 585
  моно- и полидентатные 567
Лиозоли 299
Литий 543—546
Лоуренсий 623
Люминесценция 159, 604
Люминофоры 604
Лютеций 621
Ляпис 560

Магналий 616
Магнезит 426, 592
Магнезия 593
Магний 587, 588, 592—594
  гидроксид 593
  карбонат 426, 592
  нитрид 387
  оксид 194, 593
  силицид 494
  сульфат 376, 593
  хлорид 593
Мазут 454
Макросостояние 184
Малахит 425, 552, 556
Манганин 554, 642
Марганец 642—645
Марганцовая кислота 234, 645
Марганцовистая кислота 643
Мартеновский процесс 660
Масло(а)
  высыхающие 475
  льняное 475
  соляровые 454
Масса
  атомная см. Атомная масса
  закон сохранения 15, 16, 22
  критическая 108
Масса
  молекулярная см. Молекулярная масса
  молярная 25—27
  эквивалентная 29, 30, 34, 43, 44
Массовая доля 206
Массовое число 99
Медный
  блеск 367, 552
  колчедан 552
  купорос 376, 377, 556
Медь 551 сл.
  ацетат 556
  ацетат-арсенит 556
  гидроксид 242, 555
  комплексные соединения 556—558
  нитрат 556
  оксиды 555
  сплавы 553, 554
  сульфат 376, 377, 555, 556
  сульфиды 242, 552, 554
  хлориды 555, 556
  электрорафинирование 291, 292
Межмолекулярное взаимодействие 149 сл.
Мел 425, 594
Мельхиоры 554
Менделевий 92, 107, 623
Мергели 501
Метаалюминиевая кислота 617
Металлоиды 37
Металлорганические соединения 451, 455
Металлотермия 523
Металлургия 522
  порошковая 638
Металлы 37, 261, 513 сл.
  высокой чистоты 524, 525
  добывание из руд 521 сл.
  коррозия 536 сл.
  кристаллическое строение 519—521
  пассивность 282
  пластичность 513, 517, 520, 521
  платиновые 650, 676 сл.
  редкоземельные 619 сл.
  ряд напряжений 281—284
  тугоплавкие 631
  черные 651
  щелочноземельные 588 сл.
  щелочные 543 сл.
  электродные потенциалы 281
  электронное строение 513 сл.
Метан 215, 439, 440, 452
Метанол 464, 466
Метафосфаты 408

Метафосфорные кислоты 408
Метод
валентных связей 113 сл., 579 сл.
молекулярных орбиталей 135 сл., 395, 515, 581
наложения валентных схем 133 сл.
Микросостояние 184
Микроудобрения 558
Микроэлементы 558
Мицеллы 303, 304, 318
Мишметалл 622
Молекула(ы) 17
активные 167
ассоциация 149
дифильные 303, 304, 311
неполярные 118 сл.
полярные 118 сл., 227
строение 109 сл.
электронодефицитные 590, 611, 615
Молекулярная масса 24, 26—28, 36, 43
методы определения 24, 26—28, 218, 222
Молекулярные орбитали 136 сл.
Молибдаты 639, 640
Молибден 633, 638—640
Молибденит 638
Молибденовая кислота 639
Молибденовый блеск 638
Молочная кислота 446, 447, 473
Моль 25
Молярная
доля 206
масса 25—28
Молярный объем газа 26
Моляльность 207
Молярность 207
Монацит 619
Монель-металл 674
Моносахариды 475—477
Мочевина 427, 428, 436
Мрамор 425, 594
Мумия 670
Муравьиная кислота 429, 471
Муравьиный альдегид 470, 489
Мышьяк 384, 410 сл.
Мышьяковая кислота 412
Мышьяковистая кислота 412
Мышьяковистый колчедан 410
Мышьяковистое зеркало 411
Мышьяково-никелевый блеск 673

Набухание 305
Надкислоты см. Пероксокислоты
Надсерная кислота см. Пероксодвусерная кислота
Найлон 490
Настуран 624
Натр едкий 548 см. также Натрий гидроксид
Натрий 543 сл.
гидрокарбонат 427
гидроксид 548—550
карбонат 426, 427
надперекись 548
нитрат 384, 401
оксид 547
пероксид 548
получение 545
силикат 496
сульфат 215, 376
супероксид 548
тиосульфат 215, 380, 381
хлорид 154, 340, 351
цианид 431
Нафталин 459, 460
Нашатырный спирт 386
Нашатырь 390
Нейзильберы 554
Нейтрализации реакции 237—240
Нейтрон 98, 99
Неметаллы 37, 261
Неодим 621
Неон 647, 649
Непредельные соединения 449, 455 сл.
Нептуний 107, 623
Нефелин 613
Нефть 433, 434, 453, 458
Никелин 674
Никель 649, 650, 673—675
карбонил 430, 525, 675
сплавы 673, 674
Нимоник 673
Ниобий 631—633
Нитраты 401, 402
Нитриды 387
Нитриты 398
Нитрование 401, 461
Нитроглицерин 467
Нитрон 487
Нитроний 398
Нитросоединения 451, 461
Нитрофоска 410
Нитроцеллюлоза 480
Нитроэтиленгликоль 467
Нихром 674
Нобелий 623
Нормальность растворов 207
Нуклоны 103

Обессоливание (опреснение) воды 204, 219, 598
Обогащение руд 522, 523
Озон 364—366

Окисление 257 сл.
Окисленность 255, 256
Окислители 257, 261, 262
Окислительно-восстановительная двойственность 262, 263
Окислительно-восстановительные реакции 256 сл.
Оксиды 37—39
Оксикислоты (спиртокислоты) 451, 473
Октановое число 454, 455
Олеум 377
Олефины 455
Олифа 475
Олово 417, 505—509
  аллотропия 505
  сплавы 505, 554
Оловянная кислота 506
Оловянные кислоты 507, 508
Оловянный камень 505
Омыление 474
Орбитали см. Атомные орбитали, Молекулярные орбитали
Органические соединения 37, 435 сл.
  азотсодержащие 451, 480—483
  алициклические 449
  ароматические 449, 459 сл.
  ациклические 449
  галогенпроизводные углеводородов 450, 452, 463, 464
  гетероциклические 450
  кислородсодержащие 450, 451, 464 сл.
  классификация 449—452
  строение 438 сл.
Органозоли 299
Орлон 487
Ортоборная кислота 612
Ортоиодная кислота 359
Ортоклаз 497
Ортокремниевая кислота 496, 503
Ортофосфаты 407
Ортофосфорная кислота 231, 407
Осмий 649, 676, 677
Осмос 215 сл.
  обратный 218, 219
Осмотическое давление 217, 218
Основания 40, 41, 235, 237

Палладий 649, 676, 678, 679
Парамагнитные вещества 136
Парафин 454
Парафины 452
Парижская зелень 556
Парциальное давление 28, 29
Пассивность металлов 282
Пены 298
Пептидные группы 483
Пептизация 327
Пербромaты 359
Пергидроль 335
Перекиси см. Пероксиды
Перенапряжение 287, 294, 295
Периодаты 359
Периодическая система элементов 48 сл., 83 сл.
Периодический закон 46 сл., 59, 88
Перлит 656
Перлон 490
Пермаллой 674
Перманганаты 644, 645
Пероксиды 39, 337
Пероксодвусерная кислота 336, 380
Пероксокислоты 40, 336, 380
Перренаты 646
Персульфаты 380
Перхлораты 350
Петролейный эфир 453
Пирит 367, 371, 651
Пиролюзит 642
Пирометаллургия 522
Пиросерная (двусерная) кислота 377
Пиросульфаты (дисульфаты) 377
Пирофосфаты (дифосфаты) 409
Пирофосфорная (двуфосфорная) кислота 408, 409
Пи-связь 42, 443, 444
Плавиковая кислота 231, 349, 350
Плавиковый шпат 340
Пластмассы 484 сл.
Платина 521, 650, 676—678
Платинит 674
Платиновая кислота 678
Платиновые металлы 650, 676 сл.
Платинохлористоводородная кислота 678
Плотность
  вероятности 69
  газа относительная 26
  тока 226
Плутоний 107, 623
Плюмбаты 511
Плюмбиты 510
Поваренная соль см. Натрий хлорид
Поверхностная энергия 300
Поверхностно-активные вещества 310, 311
Поверхностное натяжение 300, 310
Поверхностно-инактивные вещества 310
Пограничное натяжение 300, 311
Позитрон 103
Полевые шпаты 497
Полиакрилаты 486, 487
Полиакрилонитрил 486, 487
Полиамиды 483, 490, 491

Поливинилхлорид (полихлорвинил) 486
Полигалогениды 571
Поликонденсация 483, 489, 490
Полимеризация 483 сл.
Полимеры 149, 483 сл., 574, 591, 615
Полипептиды 483
Полипропилен 485, 486
Полисахариды 478—480
Полистирол 486
Полисульфиды 371
Политетрафторэтилен 486
Политионаты 381
Политионовые кислоты 381
Полифосфаты 408
Полифосфорные кислоты 408
Полиэтилен 484, 485
Полоний 56, 359
Полупроводники 518, 519
Полупроницаемые перегородки 216, 217
Поляризация
  ионов 145 сл., 575
  электрохимическая 293, 294
Постоянная
  Авогадро 25
  газовая 28
  криоскопическая 222
  Планка 62
  эбуллиоскопическая 222
Постулаты Бора 64, 65
Поташ 427
Потенциал
  изобарный (изобарно-изотермический) см. Энергия Гиббса
  ионизации 95 сл.
  межфазовый 318
  электродный 270 сл.
  электрокинетический 319
Правило(а)
  Дюлонга и Пти 32, 33
  Клечковского 89 сл.
  Хунда 87, 577, 578
Празеодим 621
Предельные соединения 449, 452 сл.
Преципитат 410
Принцип
  Ле Шателье 181, 182, 198, 203, 211, 219, 221, 245, 248, 252, 637
  Паули 83 сл., 136, 140
Припои 505
Природный газ 433, 434
Произведение растворимости 241, 242
Прометий 60, 621
Пропан 440, 453
Пропионовая кислота 471
Протактиний 623
Протий 330
Протон 35, 36
Равновесие
  ионное 229 сл., 245 сл.
  химическое 176 сл.
Радий 56, 57, 577, 578
Радикалы 173
Радиоактивность 55 сл., 101 сл.
  искусственная 105 сл.
Радиоактивные ряды 104, 105
Радон 57, 646, 647
Растворы 205 сл.
  давление пара 219, 220
  замерзание 220 сл.
  кипение 220 сл.
  коллоидные 302 сл.
  концентрация 206, 207
  насыщенные 206
  осмотическое давление 217, 218
  пересыщенные 215
  электролитов 223 сл.
Растворимость 210 сл., 239
Реактив Швейцера 480
Реакция(и)
  Зинина 481
  Кучерова 470
  нейтрализация 237—240
  нитрования 401, 461
  окисления-восстановления 256 сл.
  поликонденсации 483, 489 сл.
  полимеризации 273—240, 457, 483 сл.
  серебряного зеркала 469
  сульфирования 461
  цепные 108, 173—175
Редкоземельные металлы 619 сл.
Резина 319, 330, 488
Рениевая кислота 646
Рений 59, 641, 645, 646
Родий 649, 650, 676
Ртуть 599, 600, 605—608
  хлориды 274, 607, 608
Рубидий 543 сл.
Рубин 617
Руды 521, 522
  обогащение 522, 523
Рутений 649, 650, 676
Рутил 628
Ряд(ы)
  гомологические 441, 453, 455
  напряжений металлов 281 сл.
  радиоактивные 104, 105
  спектрохимический 577

Сажа 329, 330, 422
Салициловая кислота 473
Самарий 621
Сапфир 617
Сахара 475 сл.
Сахароза 477, 488

Свинец 417, 509 сл.
хромат 635
Свинцовый
аккумулятор 512, 513
блеск 367, 509
сахар 511
Связь химическая см. Химическая связь
Седиментационный анализ 309
Седиментация 309
Селен 359, 360, 382, 383
Селенаты 383
Селениды 382
Селенистая кислота 382, 383
Селеновая кислота 383
Селеноводород 382
Селитры 384, 391, 401
Сера 359, 360, 367 сл.
галогениды 381
диоксид 194, 371, 372, 377—379
моноклинная 367, 368
пластическая 368
получение 367
ромбическая 367, 368
триоксид 194, 373, 374
Серебро 551, 552, 558—561
бромид 242, 560, 561
иодид 242, 560
комплексные соединения 560, 561
хлорид 242, 352, 560
Серебряный блеск 552
Серная кислота 234, 374 сл.
получение 377 сл.
Сернистая кислота 231, 372, 373
Сернистый газ см. Сера диоксид
Серный цвет 367
Сероводород 231, 369 сл.
Сероуглерод 431
Сефадекс 309
Сигма-связь 127
Сиккативы 475
Силаны 494
Силикагель 312, 496
Силикаты 491, 492, 469—498
Силициды 493
Силумины 660
Сильвин 340
Сильвинит 550
Синильная кислота 231, 431
Системы
гетерогенные 163
гомогенные 163
капиллярно-дисперсные 300
Ситаллы 500
Скандий 620
Слюды 497
Смола(ы)
конденсационные 489 сл.
Смола(ы)
перхлорвиниловая 486
полиамидные 490, 491
полимеризационные 484 сл.
полиэфирные 490
фенолоформальдегидные 489
Сода 426, 427
двууглекислая 427
кальцинированная 427
каустическая 548 См. также Натрий гидроксид
Соединения
высокомолекулярные 304, 305, 483 сл.
комплексные 556—558, 560, 561, 563 сл.
кремнийорганические 451, 503, 504
металлорганические 451, 455
неорганические 37
органические 37, 435 сл.
переменного состава 22, 23
хелатные 568, 569
элементорганические 437, 451, 455
Соли 41—43, 236
гидролиз 249 сл.
двойные 41
кислые 41, 42, 236
нормальные 41
основные 41, 42, 236
растворимость 239
смешанные 41
средние 41
Солод 466
Сольватация 209
Сольваты 209, 228
Соляная кислота 234, 350, 351
Сорбенты 309
Сорбция 309 сл.
Спайность 152
Спектрохимический ряд 577
Спектры 60, 61
Спин 81, 87, 114
Спирт(ы) 450, 464
гидролизный 467
двухатомные 467
древесный 466
метиловый 466
многоатомные 467
нашатырный 385
одноатомные 466, 467
этиловый 466, 467
Сплавы 525 сл.
диаграммы состав — свойство 535, 536
состояния 526 сл.
Сродство к электрону 98
Сталь(и) 652, 657, 660 сл.
аустенитные 665

Сталь(и)
жаропрочные 666
жаростойкие 666
закалка 662
инструментальные 665
кипящая 661
конструкционные 665
легированные 665, 666
магнитные 666
нержавеющие 666
отпуск 663, 664
производство 660 сл.
раскисление 661
специальные 666
спокойная 661
термическая обработка 662—664
углеродистые 664, 665
улучшение 664
Стандартное состояние 193
Стандартные термодинамические величины 192 сл.
электродные потенциалы 271 сл.
Станиоль 505
Станниты 506
Стекло 157, 299, 498 сл.
жидкое 496
кварцевое 499, 500
органическое 486
растворимое 496
Стеклопластики 500
Стеклянные электроды 315
Стеллиты 640, 672
Степень
гидролиза 250
дисперсности 297
диссоциации 228—231
полимеризации 485
Стехиометрия 81
Стибин 414
Стирол 459, 460, 486
Стронцианит 599
Стронций 577, 588, 599
Сублимация 202
Сулема 352, 607, 608
Сульфаты 376, 377
Сульфиды 370, 371
Сульфирование 461
Сульфиты 373
Сульфокислоты 461
Суперфосфат 409, 410
Сурик 512
железный 670
Сурьма 384, 414, 415
гидрид 414
оксиды 414, 415
Сурьмяная кислота 415
Сурьмянистая кислота 415
Сурьмяный блеск 414
Суспензии 298, 309
Суспензоиды 302
Сфен 628

Таллий 608, 609, 618, 619
Тальк 594
Тантал 631—633
Таутомерия 477
Теллур 360, 382, 383
Теллуриды 382
Теллуристая кислота 383
Теллуровая кислота 383
Теллуроводород 382
Температура
критическая 202, 203
растворения 212
Теория
Бора 64 сл.
координационная 564 сл.
кристаллического поля 576 сл.
протонная 237
растворов Менделеева 209, 226
химического строения Бутлерова 110 сл., 162 сл.
электролитической диссоциации 225 сл.
Тепловой эффект реакции 158 сл.
Теплоемкость атомная 32
Теплота
образования 159
растворения 208
сгорания 160
Теплотворная способность 434
Тербий 621
Терефталевая кислота 472
Терилен 490
Термическая диссоциация 203, 263
Термохимия 159 сл.
Термоядерный синтез 108, 109
Тетраборан 611
Тетратионовая кислота 381
Тетрахлорозолотая кислота 563
Тетраэтилсвинец 455
Тефлон 346, 486
Технеций 60, 106, 641, 642
Тиксотропия 327
Тиокислоты 380, 412
Тиомышьяковая кислота 413
Тиомышьяковистая кислота 413
Тиосерная кислота 380, 381
Тиосоли 380, 381 413, 415
Тиоспирты 451
Тиосульфаты 380, 381
Тиофенолы 451
Тиоэфиры 451
Типографский металл 414, 509
Титан 525, 627—629
Титановые белила 629

Титаномагнетиты 628
Тол 461
Толуол 459, 461
Топаз 495
Топливо 158 сл.
Торий 623, 624
Торф 432, 433
Трансурановые элементы 106, 107, 623
Трепел 495, 502
Трилон Б 569
Тринитротолуол 461
Тритий 101, 108, 330
Тройная точка 202
Тротил 461
Тулий 621
Турнбулева синь 671
Тяжелая вода 204, 205

Углеводороды 450, 452 сл.
ароматизация 460
ароматические 459 сл.
ацетиленовые 456 сл.
галогенпроизводные 450, 452, 461, 463, 464
дегидрирование (дегидрогенизация) 456
крекинг 456, 457
ненасыщенные (непредельные) 455 сл.
предельные 452—455
циклические 458, 459
этиленовые 455—458
Углеводы 475 сл.
Углерод 417 сл.
аллотропия 418—422
аморфный 421, 422
диоксид 194, 215, 361, 423, 424
монооксид 194, 423, 428—430
Уголь
активный 312, 313, 422
древесный 422, 434
ископаемый 432, 434
костяной 422
Угольная кислота 231, 424, 425
Удобрения минеральные 401, 402, 409, 410
Уксусная кислота 231, 471, 472
Уксусный альдегид 468, 470
Ультрамикроскоп 307
Ультрафильтры 307
Уравнение(я)
Вант-Гоффа 218
де Бройля 68, 69
ионно-молекулярные 237 сл.
Клапейрона — Менделеева 28
Планка 62
термохимические 160
химические 45
Уравнение(я)
Шредингера 69
Эйнштейна 16, 100
электрохимические 265 сл.
Уран 623—625
Уранаты 625
Уранил 625
Уранинит 624
Урановая кислота 625

Фаза 163
дисперсная 296
Фенол(ы) 450, 464, 465, 467, 468, 489
Феноляты 465
Фенопласты 489
Ферменты 172, 436
Фермий 623
Ферраты 671
Феррит 653
Ферриты 620, 621, 671
Феррованадий 631
Ферротитан 629
Феррохром 633
Фильтры мембранные 307
Флотация 523
Флюсы 522, 659
Формалин 470
Формальдегид 470, 489
Фосген 430
Фосфаты 407, 408
Фосфин 406
Фосфоний 406
Фосфор 384, 403 сл.
аллотропия 404, 405
оксиды 407
Фосфористая кислота 407
Фосфорит 403, 594
Фосфорные кислоты 231, 401 сл.
Фотоны 62
Фототок 62
Фотоэлектрический эффект 62, 63
Франций 60, 543—545
Фреоны 346, 464
Фруктоза 475, 476
Фтор 338 сл.
кислородные соединения 194, 353
Фторапатит 340
Фторид(ы) 350
азота 387
кислорода 194, 353
Фтороберриллаты 591
Фтороводород 194, 231, 347 сл.
Фторопласт см. Тефлон
Фторосиликаты 495
Фунгициды 464

Халькозин 552
Халькопирит 552
Хастеллой 673

Хелатные соединения 568, 569
Хемосорбция 310
Химическая кинетика 165
Химическая связь 109 сл.
  в комплексных соединениях 575 сл.
  водородная 147—149, 199, 200, 349, 454
  донорно-акцепторная 125 сл.
  ионная 113, 143 сл.
  ковалентная 115 сл.
  металлическая 517
  многоцентровая 133 сл., 463, 612
  направленность 127 сл.
  насыщаемость 126
  неполярная 118 сл.
  полярная 118 сл.
Химические источники электрической энергии 263 сл.
Химические реакции
  гомогенные 164
  гетерогенные 164, 172, 173
  каталитические 170—172
  необратимые 176
  обратимые 176 сл.
  скорость 163 сл.
  тепловой эффект 158 сл.
  цепные 173—175
  экзотермические 159
  эндотермические 159
Хлор 338 сл.
  гидролиз 353, 354
  кислородные соединения 194, 353 сл.
  нитрид 387
  растворимость 215
Хлораты 355, 356
Хлориды 351
Хлорин 486
Хлористая кислота 356
Хлориты 356
Хлорная
  вода 342
  известь 355
  кислота 356, 357
Хлорноватая кислота 356
Хлорноватистая кислота 353—355
Хлороводород 174, 194, 234, 347 сл.
Хром 633 сл.
Хроматография 315—318
Хроматы 635
Хромистый железняк 633
Хромовая кислота 635
Хрусталь 495, 499

Царская водка 400
Цезий 543 сл.
Целестин 599
Целлюлоза 478—480
Цемент 501, 502
  глиноземистый 502
  кислотоупорный 502
  магнезиальный 593
Цементация 664
Цементит 653, 654
Цепные реакции 108, 173—175
Церий 621
Цианиды 431
Циановодород 231, 431
Циклоалканы 458
Циклопарафины 458
Цинк 599 сл.
  гидроксид 242, 603
Цинкаты 603
Цинковая обманка 367, 600
Цинковый купорос 603
Циркаллои 630
Цирконий 524, 627, 630

Число
  координационное 154, 564, 566
  массовое 99
  октановое 454, 455
Чугун 652, 657—660, 666, 667
  белый 666
  высокопрочный 666, 667
  ковкий 667
Чугун
  производство 658—660
  серый 666

Шеелит 640
Шлаки 522, 659, 660

Щавелевая кислота 472
Щелочи 41
Щелочноземельные металлы 588 сл.
Щелочные металлы 543 сл.

Эбонит 369
Эбуллиоскопическая постоянная 222
Эвтектический сплав (эвтектика) 528
Эвтектоид 655, 656
Эйнштейний 107, 623
Эквивалент 29—31
Эквивалентная масса 29, 34, 43, 44
Экзотермические реакции 159
Экстракция 213
Электрод(ы)
  водородный 272, 273
  каломельный 273, 274
  стеклянные 315
  хлорсеребряный 274
Электродвижущая сила 267, 268
Электродные потенциалы 270 сл.
Электрокинетические явления 318—320

Электрокинетический потенциал 319
Электролиз 285 сл.
Электролитическая диссоциация 225 сл.
Электролитическое рафинирование 291, 292
Электролиты 225 сл.
сильные 228, 229, 232—234
слабые 228—232
Электрон(ы) 55
возбужденное состояние 84
волновая функция 69, 70
дифракция 68
заряд 55
корпускулярно-волновая двойственность 67—69
разрыхляющие 139
связывающие 138
энергетические подуровни 75
уровни 73
Электронные облака 70, 74 сл.
гибридные 129 сл.
граничная поверхность 75
формы 74 сл.
Электронный
газ 517
захват 102, 103
Электропография 68
Электроосмос 318
Электроотрицательность 118, 119
Электрофорез 318
Электроэкстракция 191
Элемент(ы)
гальванические 264 сл., 601, 602
См. также Аккумуляторы
переходные 90, 625 сл.
распространенность в природе 20
химический 18, 19, 101
Элементоорганические соединения 437, 451, 455
Элюенты 313
Элюция 313
Эмульсии 298
Энант 490
Эндотермические реакции 159
Энергия
активации 167
атомизации 283
внутренняя 158, 187, 188
Гиббса 191 сл., 208, 267, 269—272, 300, 301, 395, 429, 526, 653
ионизации 95 сл.
поверхностная 300
разрыва связи 109
расщепления 576, 577
свободная 191
Энтальпия 188, 189
образования 194
Энтропия 189 сл.
Эрбий 621
Этан 440, 441, 443, 453
Этанол 466, 467
Этерификация 473
Этилен 442—445, 435, 457, 458, 467, 484, 485
Этиленгликоль 467
Эфир(ы)
гидролиз 473—475
диэтиловый 468
петролейный 453
простые 450, 468
сложные 451, 465, 173 сл.
Эффект
Зеемана 80
Ребиндера 329
фотоэлектрический 62, 63
Эффективный заряд атома 119

Ядерные
реакции 105 сл., 175
силы 99
Ядохимикаты 464
Ядро атомное см. Атомное ядро
Яшма 495

Уважаемый читатель!

Для изучения читательского спроса на учебное пособие Н. Л. Глинки «Общая химия» просим Вас ответить на следующие вопросы (ненужное зачеркните !):

1. Используете ли Вы книгу как учебное пособие
   а) при изучении химии в вузе
   б) при изучении химии в техникуме
   в) при изучении химии в средней школе
   г) при изучении химии в профессионально-техническом училище
   д) при подготовке к вступительным экзаменам в вуз
   е) при самостоятельном изучении химии
2. Пользуетесь ли Вы книгой при подготовке к проведению занятий по химии
   а) в вузе
   б) в техникуме
   в) в средней школе
   г) в профессионально-техническом училище
3. Рекомендуете ли Вы книгу учащимся в качестве учебного пособия при изучении химии
   а) в вузе
   б) в техникуме
   в) в средней школе
   г) в профессионально-техническом училище
4. Используете ли Вы книгу как справочное пособие по химии
   а) да
   б) нет
5. Соответствует ли научный уровень книги современному состоянию химической науки
   а) да
   б) нет
6. Удовлетворяет ли Вас методический уровень изложения учебного материала
   а) да
   б) нет

7. Считаете ли Вы необходимым дальнейшее переиздание учебного пособия
   а) да
   б) нет
8. Какие недостатки пособия Вы считаете возможным отметить

9. Ваша профессия или род занятий

10. Ваши адрес, фамилия, имя, отчество (сообщать не обязательно)

Мы будем благодарны Вам, если Вы проявите активность, заполните анкету, отрежете страницу по линии отреза и в почтовом конверте вышлете ее по адресу:
191186 Ленинград, Невский пр., д. 28,
Ленинградское отделение издательства «Химия»