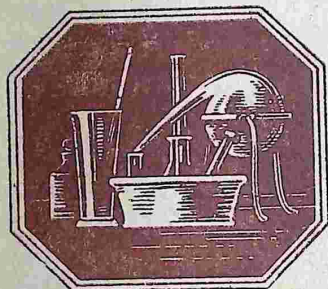


Д. И. РЯБЧИКОВ

ОБЩАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК
ДЛЯ УЧИТЕЛЬСКИХ ИНСТИТУТОВ



УЧПЕДГИЗ

1953

Д. И. РЯБЧИКОВ

54 (09)
P 935

ОБЩАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК
ДЛЯ УЧИТЕЛЬСКИХ ИНСТИТУТОВ

Утверждён
Министерством просвещения РСФСР

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УЧЕБНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИНИСТЕРСТВА ПРОСВЕЩЕНИЯ РСФСР
Москва — 1953

72246

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

§ 1. Вещество и энергия

Нас окружают самые разнообразные тела. Эти тела воздействуют на наши органы чувств и через ощущения отражаются в нашем сознании — все тела материальны. *Материя есть «объективная реальность, существующая независимо от человеческого сознания и отображаемая им» (Л е н и н).*

Материю можно рассматривать не только со стороны философской, как всякую объективную реальность, но и со стороны естественно-научной — с точки зрения её строения, конкретных форм, свойств и т. п. Этой стороной материи занимается *естествознание — наука о природе*, в том числе и *химия*.

Когда речь идёт о конкретных видах материи, о проявлении её индивидуальных качественных особенностей, употребляют обычно название *вещество*. Железо, стекло, каучук, олово, глина, вода и т. п. — всё это различные вещества. Каждое вещество характеризуется рядом ему присущих свойств, чем его легко отличать от всех других веществ. Например: железо — светлосерый, блестящий металл, притягивается магнитом, а также обладает ещё рядом характерных для него свойств.

Практически мы всегда имеем дело с тем или иным *телом*; под этим названием обычно подразумевается часть вещества, ограниченная в пространстве.

Как бы различны ни были между собой тела, все они обладают некоторыми общими признаками. Все тела занимают часть пространства (объём) и отличаются определённой формой. Тела обладают также весом. Измерениями установлено, что вес тела пропорционален его массе, поэтому по изменению веса тел можно судить об изменениях их массы, а следовательно, и о количественных изменениях вещества.

Материя находится в непрерывном движении. *Движение есть форма существования материи*. Формы движения материи самые разнообразные. Простое перемещение и органическая жизнь, электричество и процесс мышления, молекулярные и химические изме-

нения — всё это конкретные формы движения. Задача различных наук состоит в том, чтобы познавать особенности всех этих форм движения.

В зависимости от формы движения материи различают энергию механическую, тепловую, электрическую и химическую. Установлено, что все формы энергии могут переходить одна в другую. При этом переходе определённому количеству одного вида энергии всегда соответствует *эквивалентное* количество другого вида энергии, так как энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно (*закон сохранения энергии*).

Основные положения этого закона впервые были высказаны Ломоносовым ещё в 1748 г.

В природе все тела непрерывно изменяются. «Вся природа, начиная от мельчайших частиц её до величайших тел, начиная от песчинки и кончая солнцем, начиная от протиста (первичная живая клетка) и кончая человеком, находится в вечном возникновении и уничтожении, в непрерывном течении, в неустанном движении и изменении»¹.

§ 2. Явления физические и химические

Происходящие с телами изменения называются *явлениями*.

Явления бывают самые разнообразные. Так, если мы будем нагревать воду, то она будет испаряться, а при температуре ниже 0° вода превратится в лёд. Однако природа её, или, как говорят иначе, её состав, при этих превращениях не изменится. В этом легко убедиться, стоит только охладить пары воды или нагреть лёд, и они снова превратятся в воду. Гуттаперчевая палочка, натёртая о сухо. наэлектризовывается, приобретает новое свойство притягивать кусочки бумаги, но состав гуттаперчи здесь всё-таки остаётся неизменным. Подобных явлений чрезвычайно много.

Явления, при которых состав вещества остаётся неизменным, называются физическими явлениями.

Существуют и другие явления. При горении дров или каменного угля происходит выделение тепла и света, а после сгорания от них остаётся только небольшое количество пепла. При нагревании окиси ртути получается газ кислород и серебристый жидкий металл ртуть. Зерно, попавшее в землю, прорастает и с течением времени превращается в дерево.

Явления, при которых вещество претерпевает глубокое изменение, в результате чего получаются уже новые вещества с новыми свойствами, называются химическими явлениями.

Химические явления составляют основу жизни всей природы. Химические процессы (вместе с физическими) определили состав нашей планеты. Эти же процессы создают почву, ткани растений и животных. Химические изменения поддерживают жизнь всех организмов; они же сопровождают организмы и после смерти.

¹ К. Маркс и Ф. Энгельс, Соч., т. XIV, стр. 484.

Изучение изменений состава разнообразных веществ, а также условий, при которых эти изменения происходят, и составляет задачу химии.

Химия — наука о веществах и их превращениях.

§ 3. Химические реакции

Химические явления иначе называются **реакциями**. Химические реакции бывают разные.

В одном случае два или большее число веществ соединяются вместе и получается одно или несколько, но всегда меньшее число веществ. Химические процессы подобного рода называются **реакциями соединения**. Если, например, приготовить смесь железа (7 вес. частей) и серы (4 вес. части) и эту смесь нагреть, то произойдёт химическая реакция, сопровождающаяся выделением большого количества тепла и света; в результате получится совершенно новое по своим свойствам вещество — сернистое железо. При реакции соединения всегда получается вещество по своему составу более сложное.

В другом случае в результате химического превращения сложное по составу вещество распадается на два или несколько новых, более простых веществ. Такого рода химические процессы называются **реакциями разложения**. В качестве примера можно указать реакцию разложения воды на кислород и водород под влиянием электрического тока или высокой температуры.

При реакции разложения получаются более простые вещества. Однако часто эти вещества также могут быть сложными и при соответствующих условиях, в свою очередь, могут разлагаться на более простые, которые уже никакими химическими способами дальше разложить не удаётся. Эти далее химическими способами неразложимые вещества называются **простыми**, в отличие от **сложных веществ**, составной частью которых они являются.

Есть ещё один тип реакции, в результате которой в составе сложного вещества одна его часть замещается другой, но число исходных и получающихся веществ остаётся без изменения. Такие химические превращения называются **реакциями замещения**.

В природе и промышленности перечисленные три типа реакций редко проходят изолированно друг от друга.

Химические превращения веществ совершаются обычно с выделением или поглощением тепла.

Реакции, в результате которых происходит выделение тепла, называются экзотермическими, а реакции, сопровождающиеся поглощением тепла, называются эндотермическими.

При химических реакциях выделяется не только тепло, но очень часто также свет, электричество и другие виды энергии.

Согласно закону сохранения энергии, все виды энергии могли образоваться лишь в результате превращения какого-либо другого присущего веществам вида энергии. Вид энергии, обнаруживающийся при химических превращениях, называется *химической*

энергией. Химическая энергия обнаруживается только в момент реакции. Энергия, образующаяся при горении каменного угля, в настоящее время используется как источник двигательной силы в паровозах, турбинах и других теплосиловых установках.

Выделяющийся при горении угля углекислый газ в природе также не пропадает бесследно: зелёные части растений, поглощая энергию солнца, из углекислого газа и воды образуют древесину, а в ней создают запас солнечной энергии. Теперь точно известно, что каменный уголь образовался в далёкую каменноугольную эпоху, много миллионов лет назад, и материалом для его образования послужили погибшие мощные растения того времени — папоротники и хвощи. Следовательно, в момент сжигания каменного угля нами, в сущности, используется солнечная энергия.

Приведённый пример интересен и в том смысле, что на нём можно проследить превращаемость форм энергии. Лучистая энергия солнца, поглощённая растениями, превращается в скрытую химическую энергию растения, а в момент реакции последняя далее превращается в тепловую, которая затем может быть превращена в энергию механическую (в паровозе) и электрическую.

Химическая энергия, как уже было отмечено, также может переходить в другие формы. Легче всего она превращается в энергию тепловую, поэтому об изменении химической энергии можно судить по количеству выделенной при реакции теплоты. Теплота же измеряется *калориями*. Как известно, малая калория (*кал*) — это то количество тепловой энергии, которое необходимо, чтобы нагреть 1 г воды на 1°С (при t от 14,5 до 15,5°), а большая калория (*ккал*) — в 1000 раз больше малой калории.

Определение теплоты реакции производится в специальных приборах — в калориметрах и калориметрических бомбах. Измерением количества теплоты, выделяющейся или поглощающейся при химических реакциях, занимается специальный отдел химии, называемый *термохимией*.

§ 4. Основные законы химии

Явления, связанные с изменением состава данного вещества, особенно горение, уже давно привлекали внимание исследователей. На основании наблюдений эти явления учёные пытались объяснить.

В XVIII в. была сделана первая попытка теоретически объяснить процесс горения. Это была *теория флогистона*.

Согласно флогистонной теории, все вещества, способные гореть, содержат в своём составе особое огневое вещество — *флогистон*. При горении, например, металла считалось, что вещество теряет флогистон и переходит в негорючее землистое вещество. Последнее, если его нагреть с богатым флогистоном углем, может отнять флогистон угля и снова превратиться в исходный металл. Известный ещё раньше факт, что при прокаливании на воздухе металл увеличивается в весе, объяснялся этой теорией допущением, что флогистон обладает отрицательным весом.



М. В. Ломоносов.
(1711—1765).

Теория флогистона с течением времени стала сильным тормозом в научном развитии химии. На заре формирования химии как науки (XVIII в.) встал краеугольный вопрос: изменяется ли количество вещества при химических реакциях. Долгое время он оставался неразрешённым и являлся предметом страстных научных дискуссий. Этот вопрос первым разрешил наш гениальный соотечественник М. В. Ломоносов.

М. В. ЛОМОНОСОВ

Михаил Васильевич Ломоносов — великий естествоиспытатель-материалист, выдающийся русский учёный-энциклопедист: химик и физик, геолог и металлург, астроном и географ, историк и экономист, художник, философ и поэт; первый русский академик химии.

М. В. своими гениальными открытиями в области химии и физики намного опередил учёных своего времени. Всю жизнь он посвятил развитию наук и искусств своей родины.

Ломоносов опроверг теорию флогистона и назвал химию наукой, изучающей свойства и изменения тел. Создал атомно-молекулярную (корпускулярную) теорию строения вещества. Разработал кинетическую теорию газов и механику вещества и движения. Открыл и опытным путём доказал всеобщий закон сохранения вещества и движения. Впервые связал изучение химии с физикой и математической химией; впервые написал метод исследования. Основал новую науку — химические занятия по этой дисциплине.

Ломоносов исследовал природные богатства своей родины. Объяснил образование каменной соли и высказал предположение об органическом происхождении каменного угля и нефти. Сделал много открытий и в различных других областях знания.

М. В. Ломоносов — великий патриот: «Я тому себя посвятил, чтоб до гроба с неприятельми наук российских бороться», — заявил он под конец жизни.

На основе многочисленных весьма точных опытов Ломоносов в своём лабораторном журнале записал: «Делал опыты в заплавляемых ли вес металлов от чистого жару. Оными опытами нашлось, что славного Роберта Бойля мнение ложно, ибо без пропускания внешнего воздуха вес сожжённого металла остаётся в одной мере».

Увеличение веса металла при обжигании Ломоносов объяснил соединением металла с воздухом.

Основываясь на точных данных своих опытов, Ломоносов сформулировал закон: «Все перемены, в Натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимается, столько присовокупится к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения: ибо тело, движущее своею силою другое, столько же оное у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает».

Значительно позднее французский химик Лавуазье полностью подтвердил справедливость положений Ломоносова и показал, какое громадное значение имеет этот закон. Лавуазье доказал, что при горении с веществом соединяется только часть воздуха — кислород.

Закон Ломоносова теперь известен как закон сохранения массы веществ:

При химических превращениях масса веществ, вступающих в реакцию, всегда равна массе веществ, получающихся в результате реакции.

Так как масса вещества в одной и той же точке поверхности земли пропорциональна его весу, то закон сохранения массы может быть назван иначе — закон сохранения веса веществ.

Закон сохранения массы или веса веществ положен в основу всех расчётов при химических превращениях.

Учитывая огромное научное и практическое значение этого закона, многие выдающиеся учёные подвергали его проверке на самых точнейших весах, и всё-таки отклонений от этого закона не обнаружено.

Большое значение в развитии химии сыграло также установление количественных соотношений между вступающими в реакцию веществами.

Французский химик Пруст много занимался получением из разнообразных природных минералов химически чистых веществ. Такие вещества, как известно, являются однородными и характеризуются в каждом отдельном случае определёнными им присущими свойствами: удельным весом, температурой плавления, кипения и т. д. Численные величины этих свойств для данного вещества постоянны; это его константы.

Из наблюдений Пруста вытекали положения, которые были сформулированы как закон постоянства состава, гласящий: *независимо от способа получения всякого сложного вещества его качественный и количественный состав всегда остаётся постоянным*. Например, образец химически чистой воды имеет одинаковый состав во всех случаях: синтезирован ли он непосредственно из водорода и кислорода, выделен ли из кристаллов природной глауберовой соли, или получен при каком-либо другом процессе. Во всех этих случаях в 100 весовых частях воды содержится 88,89 весовых частей кислорода и 11,11 весовых частей водорода.

В каких бы количественных соотношениях мы ни готовили смесь порошков серы и железа, реакция между ними с образованием сернистого железа пройдёт только так, что семь весовых частей железа соединятся с четырьмя весовыми частями серы.

Дальнейшее исследование количественных закономерностей в химии связано с именем английского учёного Д а л ь т о н а, который первый ввёл в науку представление о соединительных весах элементов, впоследствии названных *эквивалентами*.

Эквивалентом называют весовое количество данного элемента, соединяющегося с восемью частями кислорода или с одной весовой частью (точнее 1,0080) водорода.

Эквивалент для любого из элементов может быть легко вычислен из состава соединения, в которое входит какой-нибудь другой элемент, эквивалент которого известен.

Например, процентный состав воды следующий: водорода 11,1% и кислорода 88,9%. В этом соединении на 11,1 весовых частей водорода приходится 88,9 весовых частей кислорода, а на 1 весовую часть водорода придётся 1 эквивалент (Э) кислорода. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{r} 11,1 - 88,9 \\ 1 - Э \end{array}$$

$$\text{Отсюда: } Э \text{ кислорода} = \frac{88,9 \cdot 1}{11,1} = 8.$$

Таким же путём найдены эквиваленты: для серы 16, хлора 35,5, натрия 23, углерода 3, кальция 20 и др.

На основе многочисленных фактов Дальтон сформулировал закон эквивалентов:

Элементы всегда соединяются между собой в весовых количествах, соответствующих их эквивалентам.

Из этого закона вытекает важный вывод, что состав всякого сложного вещества возможно выразить целым числом эквивалентов образующих его элементов.

Из исследований Дальтона также вытекало, что не всегда два соединяющихся элемента образуют только одно сложное вещество. В целом ряде случаев два элемента могут давать несколько различных соединений, в которых их весовые отношения различны. Например, весовые отношения водорода и кислорода в составе воды 1 : 8, а в перекиси водорода 1 : 16.

Очень показательны в этом отношении соединения азота с кислородом. О весовых отношениях азота и кислорода при их соединении друг с другом даёт представление следующая таблица.

Таблица 1

№	Название соединения	Весовые отношения азота к кислороду	Отношения весовых частей кислорода друг к другу
1	Закись азота	14 : 8	1
2	Окись азота	14 : 16	2
3	Азотистый ангидрид	14 : 24	3
4	Двуокись азота	14 : 32	4
5	Азотный ангидрид	14 : 40	5

Все приведённые в таблице соединения азота резко отличаются между собой по ряду свойств. Изменению количественного соотношения между соединяющимися элементами соответствует появления новых качеств: количество переходит в качество.

На основе наблюдений Дальтон в 1804 г. сформулировал закон кратных отношений:

Если два элемента образуют между собой несколько химических соединений различного количественного состава, то весовые количества одного из них, соединяющиеся с одним и тем же весовым количеством другого, кратны наименьшему весу и относятся между собой, как простые целые числа.

Выводы из закона эквивалентов и закона кратных отношений подтвердили атомистическую теорию строения вещества, являющуюся основным фундаментом современной химии.

§ 5. Химические элементы

Многие вещества имеют сложный состав и при определённых условиях могут быть разложены на составляющие их части. Эти далее химически неразложимые составные части сложных веществ называются *химическими элементами*.

Химические элементы образуют и простые вещества. Так, например, алмаз, графит и уголь существенно отличаются между собой рядом свойств, в частности — различной твёрдостью. Образованы же эти простые вещества одним и тем же элементом — углеродом.

Свойство химического элемента образовать несколько простых веществ называется **аллотропией**. Алмаз, графит и уголь являются **аллотропными видоизменениями** элемента углерода.

В настоящее время известно 100 элементов (см. приложение 1). Каждый элемент обладает индивидуальными, только ему присущими свойствами.

Все элементы можно разбить на две группы: металлы и неметаллы. В состав группы металлов входит 78 элементов, отличающихся рядом общих свойств: металлическим блеском, ковкостью, непрозрачностью, способностью хорошо проводить электрический ток и тепло. Почти все металлы при обычной температуре тверды, кроме ртути, которая является жидкостью. Группа неметаллов состоит из 22 элементов, которые не обладают перечисленными выше металлическими свойствами.

Следует заметить, что приведённое деление на металлы и неметаллы условно. Между этими группами элементов нельзя провести резкой границы. Свойства, присущие представителям одной группы, часто при изменении условий могут быть обнаружены и у элементов другой группы. В пределах этих групп можно говорить только об относительном преобладании тех или других свойств.

Одни и те же элементы обнаружены как на земном шаре, так и в других частях космоса.

Изучая свет Солнца и звёзд при помощи особого прибора — спектро스코па, можно определить не только температуру этих светил, но и установить их состав. Элемент гелий, например, спектральным путём был впервые открыт на Солнце и лишь затем найден на Земле. При столь высокой температуре, которая существует на звёздах ($20\,000$ — $25\,000^\circ\text{C}$) и на Солнце (6000 — 7000°C), все вещества там находятся в газообразном состоянии.

Наша планета Земля первоначально также представляла собой небольшой межпланетное пространство, газовый шар постепенно охлаждался, и в нём прежде всего превращались в капельно-жидкое состояние наиболее легко сжижаемые вещества, какими являются тяжёлые металлы: железо, никель, кобальт, хром и др. В силу большого удельного веса и вращения всей массы эта часть расплавленных тяжёлых металлов и образовала ядро планеты радиусом примерно в 3200 км. Вокруг такого ядра в процессе дальнейшего остывания происходило формирование и остальной части планеты. Вследствие этого ядро Земли оказалось покрытым несколькими оболочками. Сразу над ядром простирается

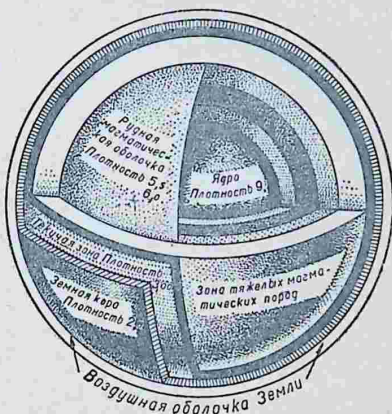


Рис. 1. Разрез земного шара.

в 1600 км толщиной рудная магматическая оболочка. Над этой рудной оболочкой простирается в 1200 км в толщину каменная оболочка.

Все эти части Земли называются литосферой. Непосредственно на поверхности Земли расположена её водная оболочка, состоящая из рек, озёр, морей и океанов, или гидросфера. Наконец, Земля покрыта газовой оболочкой — атмосферой. Сюда же относятся и биосфера, т. е. совокупность живых организмов как растительных, так и животных.

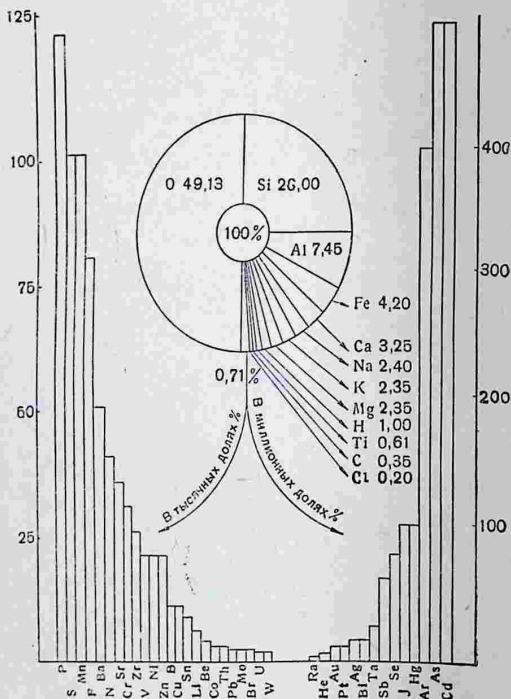


Рис. 2. Распространение химических элементов в земной коре.

Образование этих геосфер происходило последовательно при формировании Земли из первоначального газового сгустка примерно несколько миллиардов лет назад.

Рисунок 1 даёт представление о слоистом строении земного шара.

Предполагаемый элементарный состав нашей планеты Земли (в процентах) следующий (см. табл. 2, стр. 13).

С большей степенью достоверности можно говорить о распространении химических элементов в атмосфере, гидросфере и доступной части земной коры (до глубины 16 км).

Таблица 2

Железо	Кислород	Кремний	Магний	Никель	Кальций	Алюминий	Сера	Натрий	Кобальт	Хром	Калий	Фосфор	Остальные элементы
39,76	21,71	14,53	8,69	3,16	2,52	1,79	0,64	0,39	0,23	0,20	0,14	0,11	0,13

Если принять их весовой состав за 100%, то состав каждой части будет примерно следующий: литосфера (земная кора) 93,06%; гидросфера 6,91%; атмосфера 0,03%.

Имеющиеся данные показывают, что химические элементы в земной коре распространены очень неравномерно. Обращает на себя внимание иное соотношение в распространении элементов в доступной части земной коры (рис. 2).

Таблица 3

	Кислород	Кремний	Алюминий	Железо	Кальций	Натрий	Калий	Магний	Водород	Остальные элементы
%	49,13	26,0	7,45	4,2	3,25	2,40	2,35	2,35	1,0	~ 2,0

Изучением распределения элементов в земной коре занимается особая наука — геохимия, которая в основном создана русскими учёными В. И. Вернадским и А. Е. Ферсманом.

В. И. ВЕРНАДСКИЙ

Владимир Иванович Вернадский — замечательный русский учёный, открывший новые пути изучения природы.

Он создал химическую минералогию на исторической основе, дал новую теорию строения силикатов. Работал над явлениями полиморфизма иное общего свойства материи, исследовал физико-химические условия образования минералов и их ассоциаций, а также процессов минералообразования.

В. И. поставил исследования и опубликовал ряд работ о распространении редких и рассеянных химических элементов в земной коре, указав на их важное практическое значение. Установил явления перемещений и изменений групп природных изоморфных рядов химических элементов в земной коре, в породах и минералах под влиянием давления и температуры.

Классическими трудами по истории химических элементов, их геохимической классификации, по парагенезису их в земной коре, по распространению редких и рассеянных химических элементов, и в том числе радиоактивных, по строению силикатов — В. И. заложил основы геохимии и развил её как науку об истории земных атомов.

Он создал новое направление — радиогеологию.

Указал на геохимическое значение живого вещества (совокупности живых организмов) в жизни планеты, открыв, таким образом, новое направление в геохимии — биогеохимию, и разработал её основные проблемы.

Поставил и организовал работы по изучению метеоритов и вечной мерзлоты. В. И. является автором ряда классических трудов по минералогии, геохимии и биогеохимии.

На основе довольно точных данных о среднем химическом составе земной коры установлено, что химические элементы входят в состав земной коры в количествах чрезвычайно различных (см. приложение 2); количества одних элементов могут превышать количества других в миллиард раз.

Преобладающее значение имеют только немногие из известных нам элементов: первые три элемента составляют 82,58% (по весу)

земной коры, первые девять — 98,00%. При исследовании распределения этих элементов в различных областях земной поверхности выяснилось, что оно носит не случайный характер, а подчиняется определённым законам.

Количественное различие между отдельными элементами огромно. Например, кислорода, самого распространённого в земной коре элемента, в сотни миллиардов раз больше, чем радия, но радий не является самым редким элементом земной коры.

Говоря о распространении элементов, приходится иметь в виду, что *редкость* их является понятием относительным. Некоторые из этих элементов, например свинец, йод, серебро, золото, медь, несмотря на их относительно малое общее количество, встречаются в природе в круп-



В. И. Вернадский.
(1863—1945).

ных скоплениях, что облегчает их промышленную добычу. Наоборот, для ряда других элементов (скандия, индия, галлия) характерно их исключительное рассеяние. Такие рассеянные элементы встречаются в виде ничтожных примесей к соединениям распространённых элементов. Так, например, элемент галлий является типичным представителем рассеянных элементов. Абсолютное содержание галлия в земной коре не мало: его только в два раза меньше, чем свинца, столько же, сколько йода и меди, почти в 200 раз больше, чем золота; добывается же он в очень ограниченном количестве.

§ 6. Молекулярно-кинетическая теория строения вещества

Вещества обычно кажутся нам сплошными. Даже при больших увеличениях в микроскоп мы не в состоянии обнаружить прерывность их строения. Однако многочисленные факты убеждают нас в противоположном. *Вещество не заполняет пространство сплошь.*

Сжимаемость твёрдых, жидких и особенно газообразных веществ, тепловое расширение и сжатие, переход вещества из одного агрегатного состояния в другое и т. д. — все эти явления подтверждают другую особенность вещества — его прерывность.

Особенно убедительным доказательством прерывности строения веществ является их растворимость. Так, например, сахар или соль, если их поместить в воду, вскоре растворяются, а получившийся раствор остаётся таким же прозрачным, как и сама взятая вода. При растворении сахар и соль распадаются на мельчайшие частички, которые равномерно распределяются в массе воды. А раз это так, значит, сама вода не непрерывна.

О прерывно-зернистом строении вещества свидетельствуют и другие факты. Если бы мы взяли кусочек какого-либо вещества и стали его дробить на всё более мелкие части, то постепенно мы пришли бы к пределу механического дробления этого вещества: получили бы самые мельчайшие частицы, из которых состоит это вещество.

Мельчайшая частица вещества, сохраняющая состав и химические свойства этого вещества, называется молекулой.

Молекулы при определённых условиях могут распадаться на атомы. Так, молекула сахара распадается на атомы углерода, водорода и кислорода.

Все вещества природы состоят из молекул, а молекулы, в свою очередь, состоят из ещё более мелких частиц — атомов.

Молекулы находятся в непрерывном движении. Многие явления, которые мы часто наблюдаем, могут нас в этом убедить.

Если в комнату внести, например, духи, букет цветов или нафталин, то очень скоро помещение наполнится характерным для них запахом. Это происходит от того, что молекулы эфирного масла или нафталина, обладающие запахом, вследствие присущего им движения отрываются с поверхности вещества и распространяются в воздухе.

Возьмём другой пример. На дно мерного цилиндра, наполненного водой, через стеклянную трубку осторожно нальём насыщенный раствор медного купороса, имеющего синюю окраску. Несмотря на то, что удельный вес этой жидкости больше, чем у воды, синяя окраска будет постепенно подниматься вверх и со временем окрасит в синеватый цвет всю находящуюся над ней воду.

Самопроизвольное движение молекул наблюдается и у твёрдых веществ. Если, например, взять два стержня из разных металлов (меди и свинца) и тщательно отполированными концами соединить их, то через несколько месяцев в поверхностном слое каждого из стержней можно аналитическим путём обнаружить присутствие в медном стержне свинца и, наоборот, в свинцовом — меди.

Явление самопроизвольного распространения мельчайших частиц одного вещества между частицами другого вещества называется диффузией.

Диффузия возможна для веществ всех агрегатных состояний: газообразного, жидкого и твёрдого. Скорость диффузии не всегда одинакова. Наибольшая скорость диффузии у газов, а наименьшая — у твёрдых веществ. С повышением температуры скорость

диффузии веществ увеличивается.

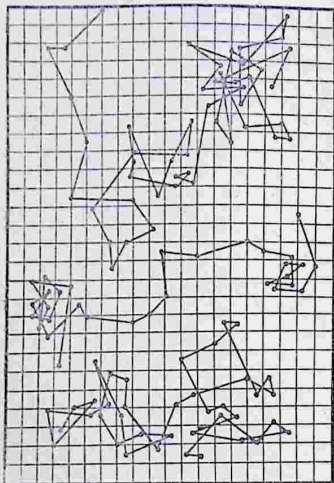


Рис. 3. Броуновское движение.

Движение молекул довольно наглядно показывает явление, открытое ещё в 1827 г. английским ботаником Броуном. Сущность этого явления состоит в том, что микроскопически мелкие частицы, взвешенные в жидкости, непрерывно совершают беспорядочное движение. Такое явление получило название *броуновское движение*.

Движение такой частицы можно наблюдать под микроскопом. Оно происходит по сложным зигзагообразным путям бесконечно долгое время. Получается такое впечатление, как будто каждая частица попала в толпу невидимых существ, энергично толкаю-

щих её во все стороны. Причиной броуновского движения является движение молекул жидкости. Вследствие ударов невидимых нам молекул жидкости о поверхность видимой под микроскопом частицы последняя движется в произвольном направлении до тех пор, пока новый удар со стороны молекул жидкости не изменит этого направления. Практически получается так, что частицы как бы толкутся на небольшом участке в поле микроскопа.

Скорость движения частиц, а также прочность связи между ними зависят от агрегатного состояния и температуры вещества. В твёрдом веществе молекулы совершают колебательное движение около некоторых определённых точек. Расположение отдельных молекул в твёрдом теле закономерно и зависит от структуры вещества, называемой *пространственной решёткой*. Силы взаимодействия между молекулами настолько велики, что твёрдое вещество сохраняет свою форму, будучи предоставлено самому себе.

В жидком состоянии связь между отдельными молекулами резко уменьшается, и молекулы свободно передвигаются. Упорядоченное расположение молекул, характерное для твёрдого состояния, здесь делается беспорядочным; вследствие этого жидкость

не имеет определённой формы, она принимает форму сосуда, в котором находится.

В процессе молекулярного движения отдельные молекулы жидкости, движущиеся с большими скоростями, способны преодолеть силы молекулярного сцепления и оказаться над основной массой вещества в виде пара. Это явление называется *испарением*. Оно сильно зависит от температуры. Температура, при которой процесс испарения достигает своего максимума, называется *точкой кипения* жидкости. Так, например, точка кипения воды при давлении, равном 1 атмосфере, равна 100° . В газообразном состоянии связь между отдельными частицами становится ничтожно малой, поэтому молекулы газа в пространстве движутся с большой скоростью во всевозможных направлениях.

Средняя скорость движения молекул довольно большая. У различных газообразных веществ она может быть выражена следующими данными (при нормальных условиях).

Таблица 4

Вещества	Масса молекулы (в г)	Средняя скорость (в м/сек)
Водород	$0,33 \cdot 10^{-23}$	1760
Пары воды	$3,00 \cdot 10^{-23}$	570
Азот	$4,60 \cdot 10^{-23}$	450
Кислород	$5,30 \cdot 10^{-23}$	425
Углекислый газ	$7,30 \cdot 10^{-23}$	360

Средняя скорость движения молекул вещества обратно пропорциональна квадратному корню из их массы. Так, например, средняя скорость молекул кислорода в четыре раза меньше, чем скорость молекул водорода.

Для более наглядного представления скорости движения молекул газа можно привести скорость движения, например, курьерского поезда 15 м/сек, самолёта-истребителя 150 м/сек, пули из винтовки 800 м/сек.

Из приведённых данных видно, как велика скорость движения молекул газов. Однако в результате огромного числа столкновений (около 10^{10} раз в секунду для каждой молекулы) интервал пробега частицы между двумя столкновениями очень мал, около 0,00001 см.

Выше указывалось, что с понижением температуры скорость молекулярного движения уменьшается. Предельно низкой температурой по шкале Цельсия является $-273,13^{\circ}$. Эта точка принята за *абсолютный нуль*, а температура, отсчитываемая от этой точки, называется *абсолютной температурой* и обозначается буквой Т.

Для перехода от шкалы Цельсия к шкале абсолютных температур берётся сумма, в состав которой входят 273,13 и показатель данной температуры (t): $T = 273,13 + t$.

Так, например, температура кипения воды по абсолютной шкале будет: $273,13 + 100 = 373,13^{\circ}$.

При температуре, близкой к абсолютному нулю, молекулярное движение сильно замедлено.

§ 7. Атомы и молекулы

Ничтожный кусочек растворимого красящего вещества способен окрасить воду в объёме, превосходящем его собственный в миллионы раз. Неудивительно поэтому, что ещё в глубокой древности возникло учение, считавшее вещество способным к беспредельному дроблению. Одновременно возникла и противоположная мысль, что материя не может быть делима до бесконечности, что пределом дробления всякого вещества является какая-то простейшая, дальше неделимая частица — атом.

Последнего взгляда примерно за две с половиной тысячи лет до нас придерживались мыслители древней Греции Левкипп и Демокрит. «Ничто не существует, кроме атомов и пустого пространства, — всё остальное воображение», так формулировал свои основные мысли о строении вещества Демокрит. Учение это было забыто и только спустя много столетий снова возродилось в трудах великих учёных XVII и XVIII вв. Бэкона, Декарта, Гассенди, Ньютона, Бойля, Гука, Ломоносова.

По ряду основных проблем науки Ломоносов первым высказал гениальные и правильные положения, намного опередившие свой век. Так, им ещё в 1744—1748 гг. была сформулирована атомно-молекулярная (корпускулярная) теория строения вещества. Ломоносов считал, что всякое тело состоит из *«корпускул»* (современные молекулы), которые в свою очередь состоят из более мелких частиц *«элементов»* (современные атомы), и что эти первоначальные частицы находятся в непрерывном движении.

Значительно позднее (в начале XIX в.) атомистическая теория получила дальнейшее развитие в трудах Дальтона.

Атомистическая теория, утверждающая, что атомы существуют как простейшие частицы материи, явилась научной основой для развития естествознания прошлого века.

Атом — мельчайшая частица элемента, сохраняющая свою индивидуальность при химических превращениях.

На данной стадии изучения можно принять, что все атомы одного и того же элемента одинаковы и характеризуются определённой совокупностью свойств. Атомы различных элементов по своим свойствам различны.

Соединяясь между собой, атомы образуют молекулы. Понятие о молекуле как о мельчайшей частице вещества было окончательно утверждено в науке в 1811 г. Авогадро.

Количество отдельных атомов, образующих молекулы вещества, различно. Молекулы инертных газов (гелия, неона, аргона и др.) состоят только из одного атома. Молекулы простых газов (водорода, кислорода, азота и др.) состоят из двух атомов. Многие сложные вещества состоят из большего числа атомов. Некоторые вещества, например белок, каучук и др., содержат по нескольку сот атомов различных элементов; такие соединения называются *высокомолекулярными*.

Атомы и молекулы очень малы, но современная наука всё-таки с большой точностью определила их величину и вес. Установлено, что вес атома самого лёгкого элемента — водорода — составляет всего лишь $1,67 \cdot 10^{-24}$ г. Вес атома примерно во столько раз меньше веса маленькой дробины, во сколько вес человека меньше веса земного шара.

Допускают, что атомы и молекулы имеют шарообразную форму, и поэтому их величину принято выражать размером радиуса. Поскольку размерность этих частиц соответствует порядку 10^{-8} см (одна стомиллионная сантиметра), эта величина и принята за единицу меры чрезвычайно малых частиц; называется она *ангстрем* и обозначается знаком Å.

Радиус атома водорода примерно составляет $1 \cdot 10^{-8}$ см, или 1 Å, радиус молекулы водорода $2,7 \cdot 10^{-8}$ см, или 2,7 Å, радиус молекулы воды $4,6 \cdot 10^{-8}$ см, или 4,6 Å.

Молекулы чрезвычайно малы. Например, 1 л воды содержит примерно $3,33 \cdot 10^{25}$ молекул (33 квадриллиона). Грандиозность этой величины можно представить себе только в сравнении. Если бы можно было положить все молекулы, помещающиеся в 1 л воды, друг около друга, то получилась бы цепь, которой можно было бы опоясать Землю больше чем 200 миллионов раз, а если рассеять их по всей суше на Земле, то на каждый квадратный сантиметр пришлось бы приблизительно по 15 миллионов молекул.

Атомно-молекулярная теория даёт возможность более отчетливо понять многие основные, разобранные нами раньше явления. В этом свете легко может быть установлена разница между простым и сложным веществами.

Молекулы простого вещества состоят из атомов одного и того же элемента. Например, молекула азота (N_2) состоит из двух одинаковых атомов. *Молекулы сложных веществ состоят из атомов различных элементов.* Например, молекула серной кислоты (H_2SO_4) образована из двух атомов водорода, одного атома серы и четырёх атомов кислорода.

При всякой химической реакции общее число атомов всегда остаётся без изменения, именно это обстоятельство и лежит в основе закона сохранения массы или веса вещества.

При физических явлениях состав молекул сохраняется, а при химических процессах происходит перегруппировка атомов в молекулах, получаются молекулы другого состава уже с иными свойствами.

§ 8. Молекулярные и атомные веса

В прошлом столетии абсолютный вес атомов ещё не был известен. Учёные в то время пытались установить лишь относительный вес атомов. Решению этого чрезвычайно важного для химии вопроса способствовали наблюдения над объёмами реагирующих газов.

На основе экспериментальных исследований Гей-Люссак (в 1808 г.) сформулировал закон объёмных отношений.

Объёмы вступающих в реакцию газов относятся между собой, а также к объёмам получающихся газообразных веществ, как простые целые числа.

Из этого факта Берцелиус сделал допущение, что в равных объёмах простых газов содержится одинаковое число атомов, а следовательно, атомные веса элементов относятся между собой, как веса их равных объёмов в газообразном состоянии.

При таком положении, например, взаимодействие хлора и водорода можно выразить следующим образом:

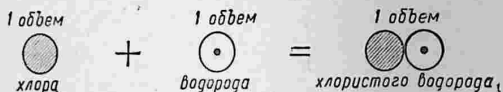


Рис. 4.

Согласно допущениям Берцелиуса, из 1 объёма хлора и 1 объёма водорода должен был получиться 1 объём сложного газообразного вещества — хлористого водорода. Практически же при этих условиях получается 2 объёма хлористого водорода. Высказанные предположения, таким образом, не находились в соответствии с опытом.

Это несоответствие устранялось высказанной в 1811 г. итальянским учёным Авогадро гипотезой:

Равные объёмы всех газов при одинаковых условиях (температуры и давления) содержат равное число частиц (молекул).

Эта гипотеза Авогадро подтверждалась самыми разнообразными фактами и со временем стала одним из основных законов химии.

В свете этой гипотезы отпали все трудности, наблюдавшиеся раньше. Реакция между хлором и водородом в действительности может быть выражена следующей схемой:

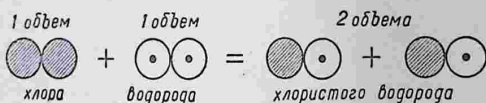


Рис. 5.

Каждый атом молекулы хлора и молекулы водорода, соединившись, образует две молекулы хлористого водорода. Получается два объёма хлористого водорода, что и согласуется с опытными данными.

Аналогичным образом объясняется и реакция между двумя молекулами водорода и одной молекулой кислорода с образованием двух молекул водяного пара (рис. 6).

Из рассмотрения механизма приведённых реакций следует, что они проходят в две фазы. Первая фаза состоит в распаде молекул реагирующих веществ на атомы, а вторая — в соединении атомов различных молекул между собой с образованием молекул сложного вещества.

Из закона Авогадро вытекала непосредственная возможность определения относительного веса молекулы — *молекулярного веса*, и относительного веса атома — *атомного веса*.

В самом деле, если равные объёмы газов (кислорода, водорода, хлора, аммиака и др.) при одинаковых условиях содержат равное

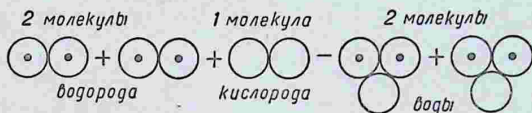


Рис. 6.

число молекул, то из этого следует, что относительный вес молекул равняется относительному весу равных объёмов соизмеряемых газов; зная же относительный вес молекулы, в целом ряде случаев можно установить и относительный (атомный) вес атома, о чём будет подробно сказано ниже.

Первоначально за единицу атомных весов элементов был принят самый лёгкий газ — водород, а позднее — кислород; за единицу была принята $1/16$ часть веса атома кислорода. В виду известных удобств «кислородная единица» в настоящее время является общепринятой; в соответствии с ней кислород имеет 16, а его молекула 32 «кислородные единицы». Атомный вес водорода в этих единицах равен 1,008; а молекулярный вес водорода, состоящего из двух атомов, равен 2,016. Ввиду сравнительно незначительной разницы для большинства практических расчётов можно с одинаковым успехом пользоваться как «водородной», так и «кислородной» единицами.

Атомным весом называется вес атома данного химического элемента, выраженный в кислородных единицах.

Из физики известно, что отношение веса данного объёма газа к весу равного объёма другого называется **плотностью** первого газа по отношению ко второму. Плотность газа, определённая по водороду, обозначается D_H .

Молекулярный вес можно выразить формулой: $M_x = D_H \cdot 2,016$.

Обозначим молекулярный вес определяемого газа через M_x , а молекулярный вес водорода M_H . Тогда молекулярный вес определится из следующего.

$$\begin{aligned} \frac{\text{удельная плотность газа } (D_H)}{\text{вес определённого объёма газа } (x)} &= \frac{\text{вес определённого объёма газа } (x)}{\text{вес такого же объёма водорода}} = \\ &= \frac{\text{вес молекулы газа } (x)}{\text{вес молекулы водорода}} = \frac{\text{молекулярный вес газа } (M_x)}{\text{молекулярный вес водорода } (M_H)}, \end{aligned}$$

или
$$\frac{M_x}{M_H} = D_H, \text{ откуда } M_x = D_H \cdot M_H.$$

Приняв вес атома водорода в «кислородных единицах» за 1,008 и зная, что молекула водорода двухатомна, мы получим молекулярный вес водорода $M_H = 2,016$. Подставляя это значение в последнее равенство, окончательно получим: $M_x = D_H \cdot 2,016$.

Из приведённой формулы вытекает, что *молекулярный вес вещества в газообразном состоянии равен его удвоенной плотности по водороду*.

В некоторых случаях практически удобнее измерение плотности газа вести не по водороду, а по воздуху, средний молекулярный вес которого равен 29. В этом случае формула для расчёта молекулярного веса газа примет такой вид: $M_x = 29 \cdot D_{\text{воздуха}}$, где $D_{\text{воздуха}}$ — плотность вещества в газообразном состоянии по отношению к воздуху.

Молекулярный вес газообразного вещества можно установить, зная вес определённого объёма воздуха и вес такого же объёма испытуемого вещества. Например, для углекислого газа $D_{\text{воздуха}} = 1,52$; это показывает, что углекислый газ в 1,52 раза тяжелее воздуха. Отсюда молекулярный вес углекислого газа будет: $M_{\text{углекислого газа}} = 29 \cdot 1,52 = 44$.

Известны также методы определения молекулярного веса вещества по понижению температуры замерзания (криоскопия) или повышению температуры кипения растворов этих веществ (эбулиоскопия).

Атомный вес простых газообразных веществ (водорода, кислорода, азота, хлора) можно определить, зная молекулярный вес этих газов. Тогда для этих газообразных веществ атомный вес будет соответствовать половине молекулярного, так как их молекулы состоят из двух атомов каждая: водород $\frac{2 \cdot 016}{2} = 1,008$; кислород $\frac{32}{2} = 16$; азот $\frac{28}{2} = 14$.

Атомный вес в некоторых случаях может быть определён по теплоёмкости веществ.

Французские учёные Дюлонг и Пти (в 1819 г.) нашли, что *произведение атомного веса элемента на его удельную теплоёмкость постоянно и равно приблизительно 6,3*.

Удельной теплоёмкостью, как известно из физики, называют число малых калорий, нужных для того, чтобы нагреть 1 г вещества на 1°. Величина же 6,3 показывает количество тепла, необходимое для нагревания одного грамм-атома элемента на 1°, и называется *атомной теплоёмкостью* (таблица 5).

Атомная теплоёмкость для многих элементов в твёрдом состоянии при обыкновенных условиях приблизительно одинакова, что можно видеть из таблицы, в которой приводятся данные только для небольшого числа элементов.

Определив теплоёмкость элемента, можно из закона Дюлонга и Пти найти его атомный вес:

$$\text{Атомный вес} = \frac{6,3}{\text{удельная теплоёмкость}}.$$

Таблица 5

	Название элемента	Атомный вес (A)	Удельная теплоёмкость (Q)	Атомная теплоёмкость (A · Q)
1	Свинец	207	0,030	6,41
2	Ртуть	200,6	0,033	6,70
3	Йод	127	0,052	6,64
4	Медь	63,5	0,091	5,90
5	Цинк	65,5	0,094	6,20
6	Железо	56	0,10	6,10
7	Сера	32	0,175	5,60
8	Фосфор (жёлтый) . . .	31	0,198	6,20

Однако определённые этим способом атомные веса элементов получаются только приблизительные, да и это возможно не для всех элементов. Так, например, атомная теплоёмкость неметаллов значительно меньше 6,3: у углерода она 1,90, у бора 2,6, у кремния 4,8.

Точные атомные веса определены физическим методом при помощи особого прибора, так называемого масс-спектрографа. Этим способом можно атомный вес установить с точностью до 0,00001 определяемой величины. О сущности этого метода будет сказано в следующей главе.

§ 9. Грамм-молекула, грамм-эквивалент и грамм-атом

Из закона Авогадро вытекает ещё одно очень важное обстоятельство, связывающее весовое количество вещества с занимаемым им в газообразном состоянии объемом. Очень малый вес отдельных атомов и молекул не позволяет пользоваться им при количественных расчётах. Для этой цели в химии введены особые весовые количества вещества: грамм-молекула, грамм-эквивалент, грамм-атом.

Грамм-молекула — это число граммов вещества, которое равно его молекулярному весу.

Грамм-эквивалент — это число граммов вещества, которое равно его эквивалентному весу.

Грамм-атом — это число граммов вещества, которое равно его атомному весу.

Эти весовые количества для водорода, кислорода и хлора сопоставляются в следующей таблице.

Таблица 6

Элементы	Грамм-молекула	Грамм-атом	Грамм-эквивалент
Водород	2,016 г	1,008 г	1,008 г
Кислород	32 »	16 »	8 »
Хлор	71 »	35,5 »	35,5 »

Найдено, что грамм-молекула любого вещества в газообразном состоянии при нормальных условиях ($t = 0^\circ$ и $p = 760$ мм) занимает объём 22,4 л. Этот объём называется **молекулярным объёмом газа**.

Молекулярный объём (22,4 л) получается в результате деления грамм-молекулы какого-либо газа на вес 1 л при нормальных условиях, например, для кислорода это составит:

$$\frac{32}{1,429} = 22,4 \text{ л.}$$

В таблице 7 приводятся данные для некоторых газов.

Таблица 7

Вещества	Грамм-молекула	Вес 1 л (в г)	Молекулярный объём
Водород	2,016 г	0,0899	22,4
Азот	28 »	1,2506	22,4
Воздух	29 »	1,2930	22,4
Кислород	32 »	1,4290	22,4

Пользуясь молекулярным объёмом, можно вычислить вес литра любого другого газа при нормальных условиях.

Вычислим, например, вес 1 л хлора при нормальных условиях. Газообразный хлор имеет молекулу, состоящую из двух атомов, а атомный вес хлора равен 35,5; следовательно, молекулярный вес хлора $35,5 \times 2 = 71$. Так как 1 грамм-молекула газа при этих условиях занимает 22,4 л, то вес 1 л хлора равен $\frac{71}{22,4} = 3,162$ г. Отсюда можно вычислить также вес любого объёма этого газа.

Число молекул в грамм-молекуле точно известно; оно определено различными методами и равно $6,024 \cdot 10^{23}$. В честь Авогадро это число названо *числом Авогадро* и обозначается буквой N . Молекулярный объём (22,4 л) любого вещества в газообразном состоянии при нормальных условиях содержит $6,024 \cdot 10^{23}$ молекул.

Зная число Авогадро, легко вычислить абсолютный вес частицы любого вещества. Например, вес одного атома водорода равен частному от деления его грамм-атомного веса на число Авогадро:

$$\frac{1,008}{6,024 \cdot 10^{23}} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Вес одной молекулы воды получим, разделив её грамм-молекулярный вес (18 г) на число Авогадро:

$$\frac{18}{6,024 \cdot 10^{23}} = 2,97 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

§ 10. Химические обозначения и валентность элементов

Химическая номенклатура была введена комиссией учёных ещё в 1787 г. Каждое вещество тогда получило своё определённое название. Несколько позднее (в 1813 г.) были введены знаки атомов химических элементов, или химические символы.

Эти химические символы очень просты: элементы обозначаются одной или двумя начальными буквами их латинских названий (см. приложение 1).

Символ элемента имеет не только качественное, но и количественное значение. Так, например, символ Н означает один атом водорода и вместе с этим его атомный вес (1,008).

Пользуясь знаками химических элементов, можно написать молекулярную формулу вещества. Например, формула сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ показывает, что каждая молекула этого вещества содержит 12 атомов углерода (С), 22 атома водорода (Н) и 11 атомов кислорода (О). Число отдельных атомов или групп атомов, входящих в данную молекулярную формулу, обозначается цифрой (индекс), которая ставится справа внизу знака элемента или скобки, заключающей группу отдельных атомов.

Молекулярная формула показывает, какие атомы и в каком количестве входят в состав молекул данного химического соединения.

Для обозначения числа молекул данного вещества перед молекулярной формулой ставится соответствующая цифра — коэффициент. Например, запись $5C_{12}H_{22}O_{11}$ обозначает пять молекул сахара.

В молекулах химических соединений образующие их атомы сгруппированы определённым образом, так как атом каждого элемента обладает определённой ёмкостью в смысле присоединения к себе атомов других химических элементов. Так, атом хлора присоединяет к себе один атом водорода, атом кислорода — два атома водорода, атом азота — три атома водорода, а атом углерода — четыре атома водорода, образуя, соответственно, такие соединения: HCl — хлористый водород, H_2O — вода, NH_3 — аммиак, CH_4 — метан.

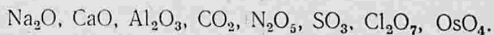
Способность атомов данного элемента присоединять к себе определённое число атомов другого элемента называется **валентностью**.

Так как во всех рассмотренных выше соединениях на один атом водорода приходится не более одного атома другого элемента, то атом водорода принят за единицу валентности.

Таким образом, валентность элемента определяется числом атомов водорода или другого одновалентного элемента, соединяющегося с одним атомом данного элемента.

Из приведённых выше формул видна валентность элементов: хлор Cl — одновалентен, кислород О — двухвалентен, азот N — трёхвалентен, углерод С — четырёхвалентен.

Валентностью одних элементов можно пользоваться для определения валентности других элементов. Возьмём, например, такой ряд окислов:

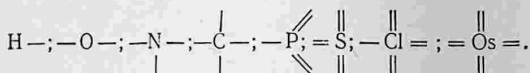


Численная величина валентности соединяющихся с кислородом элементов соответственно увеличивается от единицы (у натрия) до восьми (у осмия). Инертные газы (гелий, аргон и др.) не образуют

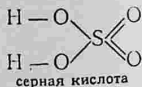
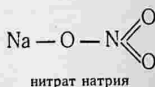
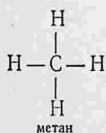
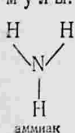
соединений с другими элементами и друг с другом, поэтому их валентность считают равной нулю. Таким образом, имеется всего 9 степеней валентности: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8.

Довольно часто один и тот же элемент в соединении с другим элементом обладает различной, *переменной валентностью*. В ряду кислородных соединений азота: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 —валентность азота изменяется от 1 до 5. Сера в ряду соединений: H_2S , SO_2 , SO_3 —имеет также различную валентность (2, 4 и 6).

Зная валентность отдельных элементов, образующих данную молекулу, можно формулой показать не только состав вещества, но и в общей форме представить его строение, т. е. расположение атомов в молекуле. В химии валентность элемента принято выражать маленькой чёрточкой. В соответствии с валентностью атома число таких чёрточек бывает различно:



Для изображения формул химических соединений пользуются чёрточками, располагаемыми между символами атомов и изображающими связь между ними. Это—**структурные формулы**.



Структурные формулы имеют особенно большое значение в органической химии, изучающей главным образом довольно сложные вещества.

Понятие о валентности применимо также и к **радикалам**, т. е. группам, состоящим из нескольких атомов. Радикалы бывают разной валентности:



Следует отметить, что двухатомные молекулы газов (H_2 , O_2 , N_2 и др.), а также молекулы большинства соединений не обладают свободными валентностями, поэтому они не способны к присоединению других атомов. Радикалы же, имея свободные, ненасыщенные валентности, могут вступать в соединения с образованием молекул.

Зная валентность отдельных атомов или радикалов, в целом ряде случаев можно составить формулу химического соединения. В случае образования окислов поступают так, что число единиц валентности кислорода приравнивают к валентности присоединяющегося элемента. Так, например, валентность атома железа равна трём ($Fe \equiv$), а кислорода двум ($O =$), следовательно, чтобы

уравнять количество единиц валентности в молекуле, нужно, чтобы на два атома железа приходилось три атома кислорода. В получившейся таким образом молекуле окиси железа Fe_2O_3 количество единиц валентности обоих элементов равно.

Подобным образом можно легко составить формулу и любого другого химического соединения, образованного двумя элементами.

Составить формулу соединения возможно и по валентности радикалов. Так, например, остаток азотной кислоты ($-\text{NO}_3$) одновалентен, следовательно, он может присоединить к себе только один одновалентный атом какого-либо металла: $\text{K}-, \text{Na}-, \text{Li}-$. Двухвалентный же остаток серной кислоты ($=\text{SO}_4$) может присоединить по два атома одновалентного металла ($\text{K}-, \text{Na}-, \text{Li}-$) или один атом двухвалентного металла ($\text{Ca}=, \text{Mg}=$ и др.). Трёхвалентный остаток фосфорной кислоты ($\equiv\text{PO}_4$) может присоединить три атома одновалентного металла или один атом трёхвалентного ($\text{Fe}\equiv, \text{Al}\equiv$). Что касается двухвалентных металлов, то для уравнивания количества единиц валентности их приходится брать три атома на два кислотных остатка: например с кальцием получим формулу такого состава: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

§ 11. Вывод химических формул и расчёты по ним

Химическая формула, как уже отмечалось, выражает не только качественный, но и количественный состав молекулы данного вещества. Это обстоятельство даёт возможность производить по формулам различные расчёты, в частности, вычислять молекулярный вес и процентный состав вещества, а также по процентному составу определять химическую формулу вещества.

а) Молекулярный вес вещества легко может быть найден по молекулярной формуле вещества. Так, например, формула бертолетовой соли KClO_3 показывает, что в состав молекулы бертолетовой соли входит по одному атому калия и хлора и три атома кислорода. Сложением атомных весов этих элементов мы и получим молекулярный вес бертолетовой соли:

$$(39 + 35,5 + (3 \times 16) = 122,5 \text{ ксил. ед.}$$

Следовательно, молекулярный вес вещества равен сумме атомных весов входящих в его состав элементов.

б) Вычисление процентного состава вещества. Вычислить процентный состав вещества — это значит установить, сколько весовых частей данного элемента приходится на 100 весовых частей данного соединения. Однако следует иметь в виду, что весовой состав вещества может быть выражен не только в процентах. Например, весовой состав сернистого железа FeS может быть определён отношением весовых частей железа к сере (7 : 4), т. е. на 7 весовых частей железа приходится 4 весовые части серы. Для бертолетовой соли процентный состав можно найти таким образом. Молекулярный вес бертолетовой соли, равный 122,5, принимаем за 100 %.

Отсюда уже вычисляем процентное содержание каждого элемента — калия, хлора и кислорода.

$$\%K = \frac{39 \cdot 100}{122,5} = 31,84; \quad \%Cl = \frac{35,5 \cdot 100}{122,5} = 28,98;$$

$$\%O = \frac{3 \cdot 16 \cdot 100}{122,5} = 39,18.$$

Серная кислота H_2SO_4 (мол. вес = 98) имеет следующий процентный состав: 2,04% водорода, 32,7% серы, 65,26% кислорода.

Аналогичным образом можно произвести и любой расчёт в весовых (граммах) и объёмных (литрах) единицах.

Возьмём, например, нитрит аммония NH_4NO_2 , который обычно в лаборатории употребляется для получения азота. Вычислим, сколько получится газообразного азота из 50 г этого продукта и какой объём займёт выделившийся газ при нормальных условиях.

Молекулярный вес NH_4NO_2 (2×14) + ($4 \times 1,008$) + (2×16) = 64,03. Следовательно, грамм-молекула этого вещества будет равна 64,03 г, и в ней на долю азота придётся 28 г. Содержание азота в 50 г вещества получим из соотношения:

$$\begin{array}{r} 64,03 \text{ г} - 28 \text{ г} \\ 50 \text{ г} - x, \end{array}$$

$$\text{откуда } x = \frac{28 \cdot 50}{64,03} = 21,86 \text{ г азота.}$$

Так как грамм-молекула азота (28 г) при нормальных условиях занимает объём 22,4 л, то объём выделившегося азота (21,86 г) можно вычислить из такого соотношения:

$$\begin{array}{r} 28 \text{ г азота занимают } 22,4 \text{ л} \\ 21,86 \text{ г} \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \text{»} \quad y, \end{array}$$

$$\text{тогда } y = \frac{21,86 \cdot 22,4}{28} = 17,46 \text{ л.}$$

в) Вывод химической формулы. Химическая формула представляет собой условное обозначение молекулы вещества. Она выражает качественный и количественный состав молекулы. Например, из формулы $NxOy$ вытекает, что вещество состоит из азота и кислорода. Но мы знаем, что эти элементы могут образовать пять различных химических соединений (N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5), отличающихся различным соотношением атомов в молекуле.

Очевидно, чтобы знать точно состав молекулы, нам надо знать не только из каких элементов образовано вещество, но и какое количество атомов данного элемента входит в состав его молекулы, т. е. узнать, чему равны x и y .

Всякая химическая формула может быть установлена на основе процентного состава и атомных весов элементов, образующих данное вещество, причём процентный состав в этом случае определяется опытным путём в результате химического анализа.

Так, найдено, что во взятом нами веществе содержится 46,7% азота и 53,3% кислорода, а атомный вес этих элементов соответственно для N равен 14, для O равен 16.

Установить химическую формулу этого вещества возможно на основе такого соображения. Если принять первоначально для на-

шего вещества формулу N_xO_y , то очевидно, что её весовой состав будет соответствовать $14x$ единицам атомного веса для азота и $16y$ — для кислорода. Таким образом, вес азота, находящегося в составе молекулы нашего вещества, должен относиться к весу кислорода, как $14x$ относятся к $16y$. В то же время из данных анализа непосредственно вытекает, что весовое количество азота относится к весовому количеству кислорода, как 46,7 относятся к 53,3.

Отсюда можно написать такое равенство:

$$14x : 16y = 46,7 : 53,3.$$

Очевидно, что равенство не изменится, если каждый из предыдущих и последующих его членов разделить соответственно на одинаковое число:

$$\frac{14x}{14} \cdot \frac{16y}{16} = \frac{46,7}{14} \cdot \frac{53,3}{16},$$

или

$$x : y = 3,33 : 3,33.$$

Полученные числа (атомные факторы) уже характеризуют относительное содержание атомов каждого из элементов в молекуле вещества. Однако числа эти дробные, тогда как в молекуле может содержаться только целое число атомов. Для того чтобы перейти к целым числам, делят оба последних члена равенства на наименьшее из них. В данном случае атомные факторы одинаковы. Получаем отношение:

$$x : y = \frac{3,33}{3,33} : \frac{3,33}{3,33}, \text{ т. е. } x : y = 1 : 1.$$

Конечные целые числа называются **атомными множителями**; они показывают количественное соотношение атомов данного элемента в составе молекулы. Таким образом, в определяемом соединении содержится по одному атому азота и кислорода, формула этого соединения NO .

Таким образом, по процентному составу можно определить лишь соотношение между числом атомов различных элементов, входящих в молекулу, а не абсолютное их число. Процентному составу рассмотренного нами соединения азота с кислородом будут соответствовать и такие формулы: N_2O_2 , N_3O_3 и т. д. Из ряда возможных формул нами взята простейшая NO . Истинной же формулой будет такая, для которой молекулярный вес, рассчитанный по простейшей формуле, будет совпадать с найденным опытным путём.

Требуется установить формулу соединения C_xCl_y , в котором по данным химического анализа содержится:

$$C = 7,8\% \quad C = 12 \text{ и } Cl = 92,2\% \quad Cl = 35,5.$$

Производим расчёты, как было указано выше:

$$12x : 35,5y = 7,8 : 92,2$$

$$\frac{12x}{12} \cdot \frac{35,5y}{35,5} = \frac{7,8}{12} \cdot \frac{92,2}{35,5}, \text{ или } x : y = 0,65 : 2,6 = \frac{0,65}{0,65} : \frac{2,6}{0,65} = 1 : 4.$$

Формула соединения CCl_4 — это четырёххлористый углерод.

Итак, для установления простейшей формулы необходимо:

1) на основе химического анализа найти процентное содержание элементов, образующих данное вещество;

2) процентное содержание каждого элемента разделить на атомный вес — найти атомные факторы; на основе полученных при этом дробных чисел путём последовательного деления на наименьшее из них прийти к простейшим целым числам — атомным множителям;

3) полученные целые числа расставить при знаках элементов.

Пример. Вещество содержит водорода 2,04%, серы 32,70%, кислорода 65,26%. (Атомные веса этих элементов находим из таблицы.)

Требуется найти формулу соединения $\text{H}_x\text{S}_y\text{O}_z$.

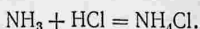
$$\text{Вычисление: } x:y:z = \frac{2,04}{1,008} : \frac{32,70}{32,06} : \frac{65,26}{16,00} = 2:1:4.$$

Состав искомого соединения соответствует формуле H_2SO_4 . Это серная кислота.

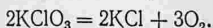
§ 12. Химические уравнения

При помощи символики записывают не только формулы веществ, но и уравнения реакций между веществами.

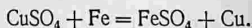
Уравнение реакции образования хлорида аммония:



Уравнение реакции разложения бертолетовой соли:

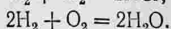
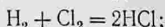


Уравнение реакции замещения меди в медном купоросе железом:



Такая сокращённая запись химического процесса при помощи символов элементов и формул веществ называется *химическим уравнением*.

В каждом химическом уравнении в левой части пишутся формулы всех взятых для реакции веществ, а в правой части пишутся формулы веществ, которые получаются в результате химической реакции. Между формулами веществ в обеих частях уравнения ставится знак плюс (+). Так как общее количество атомов при химической реакции остаётся неизменным, то обе части уравнения соединяются знаком равенства (=). Выравнивание числа атомов в правой части уравнения в соответствии с числом их, взятых в левой части, достигается расстановкой коэффициентов перед формулами:

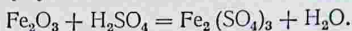


При составлении химических уравнений нельзя произвольно группировать атомы в молекулах. Записи формул в обеих частях

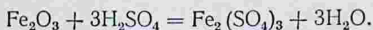
уравнения должны соответствовать реально существующим веществам.

В простейших случаях можно заранее предвидеть, какие вещества получаются в результате реакции. В более же сложных случаях составление химических уравнений производится по стадиям. Составим, например, уравнение реакции окиси железа с серной кислотой. Для этого нужно сделать следующее:

1) Записать в левой части уравнения формулы взятых веществ, а в правой — формулы веществ, которые получаются в результате реакции (формулы составить на основе валентности):

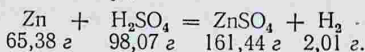


2) В соответствии с законом сохранения массы вещества расставить коэффициенты; при расстановке коэффициентов следует начинать с формулы молекулы, содержащей наибольшее число атомов:



На основе уравнения химической реакции можно производить различные количественные расчёты.

Раньше уже указывалось, что каждая формула химического уравнения выражает не только состав молекулы, но и весовое количество данного вещества. Подставляя под формулами веществ их грамм-молекулярные количества, можно найти весовые соотношения веществ в обеих частях уравнения. Например, для реакции цинка с серной кислотой будем иметь:



Из уравнения реакции видно, что если 65,38 г цинка прореагирует с 98,07 г серной кислоты, то получится 161,44 г сульфата цинка и 2,01 г водорода.

Эта реакция часто употребляется в лабораторной практике для получения газообразного водорода.

По этому уравнению можно также вычислить количество цинка или кислоты для получения определённого количества водорода.

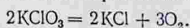
Пример 1. Вычислить, сколько потребуется Zn и H_2SO_4 для получения 40 г водорода. Ответ находим из такой пропорции:

$$1) \frac{2,01 - 65,38}{40 - x} \quad x = \frac{40 \cdot 65,38}{2,01} = 1,30 \text{ кг цинка};$$

$$2) \frac{2,01 - 98,07}{40 - y} \quad y = \frac{40 \cdot 98,07}{2,01} = 1,96 \text{ кг серной кислоты}.$$

Пример 2. Какое количество бертолетовой соли потребуется для получения 150 л кислорода при нормальных условиях?

Уравнение реакции разложения бертолетовой соли такое:



$$2(39,09 + 35 \cdot 45 + 48) = 245,08 \text{ г};$$

$$3 \times 32 = 96 \text{ г};$$

$$3 \times 22,4 = 67,2 \text{ л}.$$

Простейшим решением будет:

$$\begin{array}{l} 67,2 \text{ л} - 245,08 \text{ г;} \\ 150 \text{ л} - x. \end{array} \quad x = \frac{150 \cdot 245,08}{67,2} = 547 \text{ г (бертолетовой соли).}$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. Что такое материя и вещество?
2. В чём сходство и различие простого вещества и элемента?
3. Формулируйте рассмотренные в этой главе основные законы химии.
4. В состав поваренной соли на 23 г натрия приходится 35,5 г хлора. Вычислите процентное содержание этого вещества.
5. Вычислите эквивалент меди в соединении, анализ которого даёт такой процентный состав: меди 79,9%, а кислорода 20,1%.
6. Каковы основные положения молекулярно-кинетической теории строения вещества?
7. Определите понятия: атом и молекула.
8. Что такое атомный и молекулярный веса? Как они определяются и как вычисляются?
9. Вычислите молекулярный вес следующих веществ: серной кислоты, бертолетовой соли, сахара.
10. Определите понятия: грамм-молекула, грамм-атом, грамм-эквивалент.
11. Какой объём при нормальных условиях занимает грамм-молекула вещества в газообразном состоянии?
12. Что такое молекулярная формула и что она выражает?
13. Что такое валентность и как она находится?
14. Вычислите процентный состав веществ: NaCl , NaNO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.
15. Найдите простейшие формулы для соединений с процентным составом:

а) Н 1,6%;	Н 22,2%;	О 76,2%.
б) Na 29,1%;	S 40,5%;	О 30,4%.
16. Что такое химическое уравнение? Укажите, как оно составляется и что выражает.
17. Составьте уравнение реакции между алюминием и серной кислотой.
18. Дано уравнение реакции: $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$.
На основе этого уравнения вычислите, какой объём займёт при нормальных условиях выделившийся при реакции водород, если для реакции было взято 20 г цинка.

ГЛАВА II

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Долгое время атом представляли как предел делимости вещества. С течением времени атомистическая теория столкнулась с такими фактами, объяснение которых потребовало существенного изменения и самого понятия «атом».

§ 1. Открытие электронов

На основе явлений электролиза (разложения веществ под влиянием электрического тока) ещё во второй половине XIX в. была высказана мысль об атомном строении электричества. Затем электрохимические законы М. Фарадея, из которых следует, что в про-

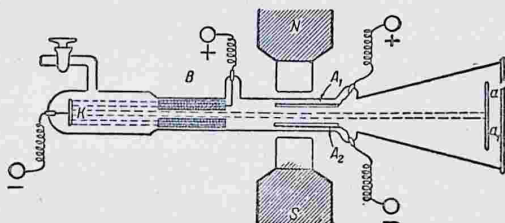


Рис. 7. Получение катодных лучей.

цессе электролиза 96 540 кулонов электричества выделяют на электроде грамм-эквивалент любого вещества, непосредственно привели к выводу о прерывном строении электричества. Экспериментальное же доказательство этих предположений удалось получить на опытах пропускания электрического тока через разрежённые газы. Такие опыты выполнялись в специальных сосудах, из которых выкачан почти весь воздух.

В стеклянный сосуд (рис. 7) впаяны две металлические пластинки, соединённые с источником постоянного тока. Пластика К, которая присоединена к отрицательному полюсу, называется катодом, а пластина В, присоединённая к положительному полюсу, — анодом. Поверхность катода К испускает особые излучения, которые заставляют светиться стенки стеклянных сосудов или экран

из сульфида цинка as_1 . Если к этому стеклянному сосуду, в котором распространяются лучи, приблизить магнит SN , то исходящие из катода лучи изменят своё первоначальное направление.

В электрическом поле A_1A_2 катодные лучи (так было названо вновь открытое излучение) тоже отклоняются, приближаясь к положительному полюсу A_1 и удаляясь от отрицательного A_2 .

На основании этих опытов была высказана смелая гипотеза о том, что катодные лучи представляют собой поток материальных отрицательно заряженных частиц, движущихся с колоссальной скоростью; эти частицы являются осколками атома, который теперь уже не может считаться неделимым.

Естественно было заключить, что катодное излучение и представляет собой поток атомов отрицательного электричества, которые затем были названы *электронами*. И действительно, оказалось, что катодные лучи — это поток электронов.

В катодных трубках электроны отделяются от катода под влиянием электрического тока. Как выяснилось в дальнейшем, электроны могут освобождаться и при других обстоятельствах. В частности, электроны выделяются при сильном накаливании металлов, при облучении веществ рентгеновскими лучами или ультрафиолетовым светом.

Катодные лучи были подробно изучены рядом учёных. При этом выяснились очень многие интересные свойства, которыми они обладают. Так, если на пути прохождения катодных лучей поместить какую-нибудь небольшую пластинку, то она служит препятствием их дальнейшему прохождению и на противоположной стороне трубки появляется резко ограниченная тень, сама же пластинка, если она изготовлена из некоторых минералов (кальцита, плавикового шпата, сернистого цинка и др.), начинает испускать яркие зелёные лучи. Это явление называется *флюоресценцией*.

Поток катодных лучей может приводить лёгкие тела в движение, вследствие механических толчков, оказываемых на них отдельными частицами излучения. Эти лучи сильно нагревают тела, на которые они падают. Они также способны проникать через тонкие металлические листочки.

Частицы излучения ионизируют воздух и сильно повышают его электропроводность. Тела, на которые падают катодные лучи, становятся источниками новых невидимых лучей, открытых Рентгеном (в 1895 г.) и названных его именем.

Позже (в 1917 г.) элементарный заряд электрона был измерен различными методами.

Заряд электрона e оказался равным $4,80 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц; так как 1 кулон равен $3,10^9$ электростатических единиц, то $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ кулона.

Экспериментально установили и «удельный заряд» электрона $\frac{e}{m}$, который, как выяснилось, сохраняется постоянным при всех условиях:

$$\frac{e}{m} = \text{const} = 5,27 \cdot 10^{17} \text{ эл.-стат. ед.}$$

Зная e и $\frac{e}{m}$, можно определить массу электрона:

$$m_e = \frac{4,80 \cdot 10^{-10}}{5,27 \cdot 10^{17}} = 9,10 \cdot 10^{-28} \text{ г.}$$

На основе атомного веса и числа Авогадро выяснили также массу атома водорода:

$$m_H = \frac{1,008}{6,024 \cdot 10^{23}} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Из сопоставления величин m_H и m_e следует, что масса электрона равняется $\frac{1}{1840}$ массы самого лёгкого атома — водорода.

Путём ряда косвенных вычислений определили радиус электрона: $r = 2,8 \cdot 10^{-13} \text{ см.}$

Установили, что скорость движения электронов непостоянна; она зависит от приложенного напряжения к катодной трубке. В предельных случаях она может даже достигнуть скорости света: 300 000 км/сек. Зависимость скорости движения электронов от напряжения показана в таблице.

Таблица 8

Напряжение в V (вольтах)	1	25	100	10 000
Скорость электрона (км/сек)	600	3000	6000	60 000

В разрядной трубке (см. рис. 7) при прохождении тока от атомов отрываюся электроны. Сами атомы при этом становятся заряженными; такие заряженные атомы называются *ионами*. Электроны притягиваются к *аноду* (положительному электроду); ионы же, положительно заряженные, устремляются к *катоде* (отрицательному электроду).

Если в катоде проделать отверстия (каналы), то ионы по инерции пролетают через них и вызывают свечение в закатодном пространстве. Этот вид излучения назван *канальовыми лучами*. Он представляет собой поток быстро летящих ионов.

Каналовые лучи водорода состоят из самых лёгких, положительно заряженных ионов, причём величина заряда такого иона равна заряду электрона, т. е. $H^+ = 4,80 \cdot 10^{-10}$ эл.-стат. ед., но заряд обратный по знаку. Масса такой частицы в 1840 раз больше массы электрона и составляет $1,673 \cdot 10^{-24}$ г. Такая частица представляет собой ядро атома водорода и называется *протоном*.

§ 2. Радиоактивность

В конце XIX столетия было сделано ещё одно научное открытие, послужившее не менее важной причиной изменения прежнего представления об атоме.

Французский учёный А. Беккерель (в 1896 г.) заметил, что соли тяжёлого металла урана испускают какие-то невидимые лучи, действующие на фотографическую пластинку; пластинки, даже завёрнутые в чёрную бумагу, чернеют, как будто под действием света. Открытое им явление впоследствии было названо **радиоактивностью**.

Дальнейшие опыты показали, что вновь открытое излучение вызывает и другие явления. Если вблизи солей урана поместить за-



Мария Кюри-Склодовская.
(1867—1936)

ряженное электричеством тело, то его заряд довольно быстро исчезает. Следовательно, испускаемые солью урана лучи обладают способностью делать воздух проводником электричества, или, как говорят, ионизировать воздух. Чем радиоактивность сильнее, тем, конечно, сильнее происходит и ионизация воздуха, а, значит, в таком воздухе быстрее разряжаются наэлектризованные тела.

Через два года после открытия Беккереля супруги Кюри (Пьер Кюри и Мария Кюри-Склодовская) нашли, что такой же эффект даёт торий Th. В дальнейшем были открыты и другие элементы, обладающие радиоактивностью: актиний Ac, протактиний Pa и некоторые другие, находящиеся теперь в конце периодической системы.

МАРИЯ КЮРИ-СКЛОДОВСКАЯ

Мария Кюри-Склодовская является одним из творцов учения о радиоактивности. Ею совместно с мужем (Пьером Кюри) открыты радиоактивность тория и новые радиоактивные элементы полоний и радий. Эти элементы М. Кюри-Склодовской были получены в чистом виде и всесторонне исследованы. Проведёнными ею исследованиями была вскрыта природа радиоактивного процесса, определяемая внутренними свойствами атомного ядра, постоянством распада и его практической независимостью от внешних причин (температуры и давления).

Мария Кюри-Склодовская является одним из основных организаторов первого в мире Радиевого института (в Париже), научным руководителем которого оставалась до последних дней жизни. В институте Кюри впервые было изучено и широко использовано лечебное действие лучей радия.

За свои выдающиеся научные заслуги она дважды была награждена Нобелевской премией.

Кюри обнаружили, что некоторые минералы, содержащие уран, в четыре раза более радиоактивны, чем чистый уран U. Отсюда они сделали заключение, что в составе таких минералов имеются

более радиоактивные элементы. Ими был совершён поистине героический труд: в примитивных условиях они переработали несколько вагонов урановой руды, а получили всего лишь несколько миллиграммов вещества, но такого вещества, которое поразило весь мир своими удивительными свойствами. Это была смесь двух неизвестных до того радиоактивных элементов: радия Ra и полония Po.

Под влиянием радия многие вещества начинают в темноте светиться — *флюоресцировать*.

Если приготовить экран, например, из кристаллического сульфида цинка ZnS и перед экраном поместить очень маленький кусочек соли радия, то, наблюдая в лупу, можно заметить непрерывные вспышки, появляющиеся в результате ударов об экран частиц излучения радиоактивного вещества. Замечательно то, что радий всегда теплее окружающих его веществ. Количество тепла, выделяемого 1 г радия в час, равно приблизительно 137 кал. Несомненно, тепло нашей планеты Земли, источники тепла и света, расточаемые солнцем и звёздами, связаны с теплом, образующимся в результате сложных атомных превращений.

На человеческий организм радиоактивное излучение действует чрезвычайно резко, вызывая появление болезненной сыпи, сильных ожогов и тяжёлых воспалительных процессов. Будучи применено в небольших дозах, радиоактивное излучение успешно используется в борьбе с злокачественными опухолями, в частности в борьбе с раковыми заболеваниями. Главная масса радия используется для этих целей.

Исследование радиоактивных веществ показало, что их изумительные свойства обуславливаются испусканием этими веществами трёх видов лучей, названных: α - (альфа), β - (бета) и γ - (гамма) лучами.

Если толстостенную свинцовую коробку (рис. 8), содержащую препарат радия и имеющую одно лишь отверстие сверху для выхода лучей, поместить в сильное магнитное поле, то окажется, что выходящий из отверстия пучок лучей расщепится на три самостоятельных пучка. При этом два из них, α и β , отклонятся друг от друга в противоположные стороны, а третий пучок — γ -лучи — сохранит своё первоначальное направление.

α -лучи представляют собой поток положительно заряженных частиц. Это ядра гелия или атомы гелия, лишённые своих электронов. Установлено, что 1 мг радия выбрасывает 136 миллионов α -частиц в секунду. α -частицы проносятся прямолинейно по радиусам со скоростью около 20 000 км/сек. Однако вследствие соударе-

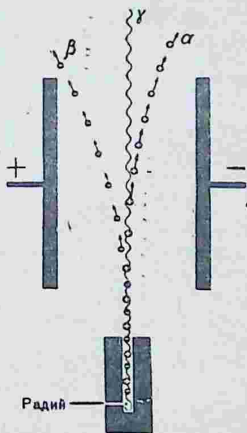


Рис. 8. Продукты радиоактивного излучения.

ний с частицами среды реальный её пробег в сухом воздухе по прямой линии не превышает всего нескольких сантиметров. Такая быстро несущаяся α -частица, обладая громадной кинетической энергией, ударяется о встречающиеся на пути её атомы газа и выбивает из них электроны. Оставшаяся часть атомов оказывается заряженной эквивалентным положительным зарядом, т. е. атом газа, получивший удар α -частицы, *ионизируется* — превращается в ион. Одна α -частица во время своего полёта в воздухе может образовать около 200 000 ионов. По следам α -частицы остаётся целая вереница образованных ею ионов.

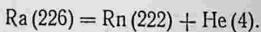
Установлено, что α -частица обладает двумя положительными зарядами электричества и может быть записана в виде He^{++} , а её вес равен 4 кислородным единицам. Выброшенная радиоактивным атомом α -частица при своём полёте присоединяет к себе из воздуха два электрона и превращается при этом в атом гелия.

β -лучи, как выяснилось, по своей природе сходны с катодными лучами и представляют, как и эти последние, поток быстро несущихся электронов. Разница между ними только в скорости полёта частиц. У β -лучей эта скорость полёта больше — она приближается к скорости света. В силу этого пробивная мощность β -лучей больше, чем катодных лучей. Например, β -лучи могут проходить через алюминиевые листочки толщиной в 3 мм.

γ -лучи, в отличие от α - и β -лучей, представляют собой электромагнитные волны, такие же, как и рентгеновские лучи, но ещё меньшей длины волны (0,1—0,005 Å), вследствие чего они обладают большей способностью проникать через толщу тела. γ -лучи могут проходить через пластинку металла в несколько десятков сантиметров толщиной. Они не отклоняются магнитным полем, но ионизируют газы, вырывая электроны из их атомов. При радиоактивном распаде радия, кроме описанных трёх видов излучения (α , β и γ), выделяется ещё радиоактивный газ, называемый *радоном* (Rn).

Этот распад радиоактивного элемента на частицы идёт непрерывно и независимо от внешних условий, от температуры и давления, а также от вида соединения данного элемента. Чистый металл радий Ra или какие-либо из его соединений, например хлорид радия RaCl_2 или сульфат радия RaSO_4 , точно показывают ту же активность. Интенсивность излучения зависит только от наличного количества атомов радиоактивного элемента.

Таким образом, в процессе радиоактивного распада радий превращается в два новых элемента: радон Rn и гелий He, что можно представить в виде уравнения:



Однако на этом радиоактивный распад не заканчивается. Радон, в свою очередь, распадается. Образуется так называемый *радиоактивный ряд*. Причём ряд начинается с урана, который является родоначальником в этом ряду.

На рисунке 9 показана схема превращения уранового ряда. Подобные ряды превращений существуют для актиния Ас и тория Th (см. приложение 5).

В результате радиоактивного распада урана в конце концов образуется устойчивый элемент — свинец с атомным весом 206. Свинец же получается и при распаде тория, с той лишь разницей, что атомный вес этого ториевого свинца 208. Оба эти атома свинца отличаются друг от друга только по величине атомного веса (206 и 208), но химические их свойства совершенно одинаковы.

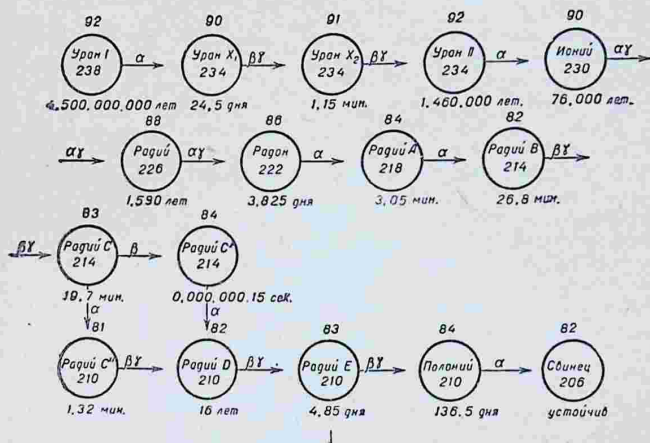


Рис. 9. Ряд радиоактивного распада урана.

Продолжительность жизни радиоактивного элемента принято определять по его периоду полураспада, т. е. по времени, в течение которого распадается половина первоначального его количества. Например, радий имеет период полураспада 1590 лет. Один миллиграмм радия распадается наполовину в 1590 лет. В следующие 1590 лет оставшаяся $\frac{1}{2}$ часть миллиграмма распадётся пополам, т. е. это значит, что только $\frac{1}{4}$ часть миллиграмма его будет существовать.

Почти полный распад радиоактивного элемента происходит за время, равное десятикратному периоду полураспада. В ряду превращений урана (рис. 9) период полураспада обозначен для каждого члена ряда. Можно видеть, как он сильно изменяется: от миллиардов лет — для урана, до миллионной доли секунды — для радия С'.

Процесс распада урана совершается очень медленно: через 100 миллионов лет из 1 кг урана образуется всего 13 г свинца. Таким

образом, для определения возраста урановой руды необходимо умножить 100 млн. на процентное содержание в ней свинца. Установлено, что в среднем в составе урановой руды содержится 20% свинца; из этого можно заключить, что геологический возраст урановой руды примерно около двух миллиардов лет ($100 \times 20 = 2000$ млн. лет). А так как урановая руда не может быть по возрасту старше земной коры, в которой она находится, то это число и принимают за наименьший геологический возраст Земли.

На примере распада урана видно, что отдельные элементы превращаются в определённой последовательности друг в друга. Это превращение протекает *самопроизвольно* и зависит только от природы радиоактивного элемента и наличного числа атомов.

Из рисунка 9 и приложения 5 можно видеть, что при каждом α -превращении происходит уменьшение атомного номера элемента на две единицы. (Он сдвигается в пределах периодической системы на две клетки влево.) Наоборот, при β -превращении происходит увеличение атомного номера на единицу (элемент сдвигается вправо на одну клетку). Это так называемое *правило смещения*. Происходит это потому, что с потерей α -частицы (He^{++}) ядро атома радиоактивного элемента теряет присущих ему два положительных заряда и одновременно 4 единицы массы.

При потере β -частицы масса дочернего элемента практически не меняется, но зато потеря электрона из ядра атома приводит к увеличению на единицу его положительного заряда вследствие превращения нейтрона в протон ($p = n - e$).

Таким образом прародитель семейства уран на протяжении своего полного превращения теряет всего 8 α -частиц, а с ними 32 единицы массы. Образующийся конечный продукт превращения свинец не радиоактивен и имеет массу: $238 - 32 = 206$ (Pb^{206}).

В ряду превращения тория с потерей 6 α -частиц происходит уменьшение массы лишь на 24 единицы, а конечный продукт распада, тот же элемент свинец, получается с массой $232 - 24 = 208$ (Pb^{208}).

Из природных элементов, упомянутых выше: радия Ra, полония Po, актиния Ac, протактиния Pa, радона Rn, тория Th и урана U — свойствами радиоактивности, хотя и выраженной в меньшей степени, обладают также калий K, рубидий Rb, самарий Sm и некоторые другие элементы.

Знакомство с радиоактивными явлениями убеждает нас ещё в большей степени в том, что атомы химических элементов представляют собой сложные образования, в состав которых входят более мелкие частицы.

§ 3. Открытие протонов, нейтронов и позитронов

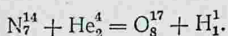
Процесс естественного превращения некоторых радиоактивных элементов совершается чрезвычайно медленно. Период полураспада радия составляет примерно 1590 лет. Все попытки вмешаться в этот естественный процесс природы применением самых высоких и самых низких достигнутых температур, очень больших давлений,

сильных электрических и магнитных полей не смогли изменить процесса радиоактивного превращения.

Открытие Резерфорда в 1919 г. коренным образом изменило положение. Резерфорду вместе с его учеником Чэдвиком при «бомбардировке» α -частицами атомов некоторых веществ удалось показать, что из последних выбиваются частицы, по массе равные атомам водорода, но несущие положительный заряд, частицы, аналогичные каналовым лучам, т. е. протоны (их обозначают знаками H^+ или p).

Особенный интерес представляет опыт разрушения атома азота действием α -частиц. Как выяснилось, при этом α -частица входит в ядро атома азота, и одновременно с этим образовавшееся ядро распадается на две неравные части.

Это можно записать в виде своеобразного уравнения ядерной реакции:



При обозначении таких ядерных реакций около знака химического элемента ставятся две цифры: верхняя цифра обозначает его массовое число (целое число, наиболее близкое к атомному весу данного изотопа), а нижняя — порядковый номер элемента, т. е. его место в периодической системе элементов. Схематическое изображение этого превращения показано на рисунке 10.

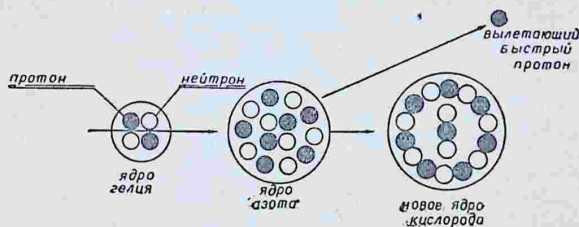
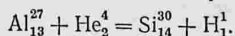


Рис. 10. Превращение ядер гелия и азота.

Как видно из приведённого выше уравнения, в результате реакции получаются два продукта распада: водородное ядро — протон и кислород с атомным весом 17 (изотоп кислорода).

Превращение для алюминия можно выразить так:



Получается опять протон и атом кремния с атомным весом 30 (изотоп кремния).

Аналогичным образом при бомбардировке α -лучами были искусственно превращены многие другие элементы: бор, фтор, натрий, калий, фосфор и др.

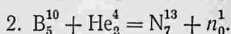
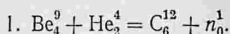
При ядерных реакциях получается очень малое количество продуктов превращения, так как меткость «атомной стрельбы» очень невелика: на 100—200 тысяч выбрасываемых снарядов полу-

чается не больше одного удачного попадания. Зато исключительно велико научно-познавательное значение этих опытов.

В опытах с бериллием (в 1930 г.), кроме образующегося углерода, получались частицы, названные «бериллиевыми лучами». Природа их была выяснена позднее. Они оказались частицами без заряда, нейтральными; поэтому они были названы *нейтронами* (их обозначают знаком n_0^1).

По массе нейтроны немногим больше протона. Скорость же движения нейтрона почти равна скорости протона и составляет $3,9 \cdot 10^9$ см/сек. Так как у нейтронов отсутствуют заряды, то они обладают громадной проникающей способностью.

В качестве примера образования нейтронов можно привести следующие ядерные реакции:



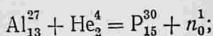
Кроме известных нам теперь элементарных частиц, входящих в состав каждого атома (электронов, протонов и нейтронов), была вскоре открыта ещё частица, названная *позитроном*.

Позитрон сначала (1929) был открыт в космических лучах русским физиком Скобелевым, а затем (в 1933 г.) Блеккетом и Андерсеном.

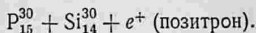
Природа позитрона установлена И. Кюри-Жолио и Ф. Жолио. Им было замечено, что при бомбардировке α -частицами алюминия получающийся особый вид фосфора самопроизвольно затем превращается в кремний. Фосфор этот радиоактивен — испускает протон при своём превращении в кремний, но, как оказалось, этот протон вылетает как бы в два приёма: сначала происходит выбрасывание ядром нейтрона, а спустя некоторое время оставшееся неустойчивое радиоактивное ядро выбрасывает положительную частичку — *позитрон*.

Этот сложный процесс можно записать следующим образом:

1) вызванное превращение



2) самопроизвольное превращение



Позитроны появляются и при бомбардировках α -частицами бора в результате распада образующегося радиоактивного азота и в других случаях.

Позитрон оказался такой же «лёгкой» частицей, как и электрон. Элементарный заряд его равен заряду электрона, но обратный по знаку.

Общая характеристика обнаруженных в составе атома частичек сопоставляется в таблице.

Таблица 9

Название частички	Диаметр (в см)	Атомный вес (в ки- слородных единицах)	Абсолют- ный вес частички (в граммах)	Заряд частички (в абс. электро- статич. ед.)
Электрон e^- . . .	$2,8 \cdot 10^{-13}$	0,000548	$9,106 \cdot 10^{-28}$	$-4,8024 \cdot 10^{-10}$
Протон p	$2,8 \cdot 10^{-13}$	1,00758	$1,673 \cdot 10^{-24}$	$+4,8024 \cdot 10^{-10}$
Позитрон e^+ . . .	$2,8 \cdot 10^{-13}$	0,000548	$9,106 \cdot 10^{-28}$	$+4,8024 \cdot 10^{-10}$
Нейтрон n	$2,8 \cdot 10^{-13}$	1,00897	$1,675 \cdot 10^{-24}$	0

Вопрос о величине массы протона и нейтрона до настоящего времени ещё в стадии изучения. Одни учёные считают, что вес нейтрона несколько больше протона; нейтрон как бы является плотным соединением протона и электрона:

$$n \text{ (нейтрон)} = p \text{ (протон)} + e^- \text{ (электрон)}.$$

Другие учёные по ряду соображений считают, что протон также является сложной частицей, которая может быть образована в результате присоединения нейтроном позитрона:

$$p \text{ (протон)} = n \text{ (нейтрон)} + e^+ \text{ (позитрон)}.$$

В составе космического излучения был открыт ещё ряд других частиц (мезотронов), которые обладают промежуточной массой между электроном и протоном. Мезотроны существуют и отрицательные, и положительные; они несут такой же величины заряд: отрицательные — как электрон, а положительные — как позитрон. Однако масса этих частиц в 200 раз больше, чем масса электрона или позитрона.

Недавно советские учёные Алиханов и Алиханян обнаружили ещё новые заряженные частички, которые тяжелее мезотронов, но легче протонов. Эти частички они назвали варитронами.

При некоторых условиях внутриядерных превращений происходит образование чрезвычайно лёгких (легче электрона) незаряженных частиц, названных нейтрино.

При последующем изложении материала, чтобы не усложнять вопроса, мы будем принимать, что атом состоит только из электронов, протонов и нейтронов — элементарных частиц,

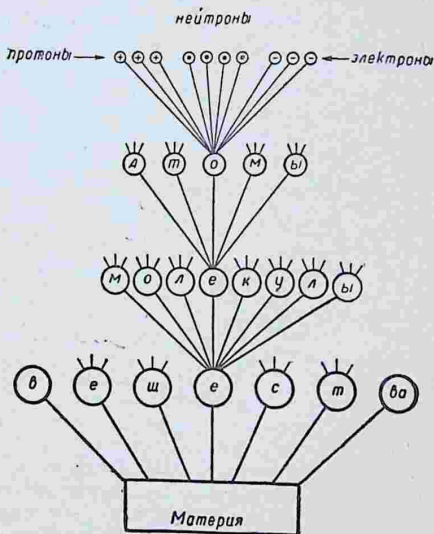
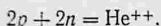


Рис. 11. «Родословное дерево» материя.

роль которых в строении атома может считаться вполне установленной. Тяжёлые частицы, какими являются протоны и нейтроны, как это теперь выяснено, образуют центральную часть атома — его ядро. В составе ядер большинства элементов протоны и нейтроны группируются в более крупные, отличающиеся большой прочностью внутренней связи α -частицы или ядра гелия (He^{++}). Это можно представить так:



Преобразования в ядре совершаются только в результате мощных воздействий — потока α -частиц, протонов и нейтронов. Наоборот, электроны, как это показывает опыт, легко удаляются из атома; это приводит к заключению, что они расположены в его внешних частях.

В свете всех накопленных нами знаний делимость материи можно представить себе в виде своеобразного «родословного древа», показанного на рисунке 11.

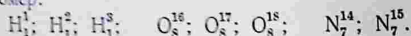
§ 4. Изотопы

Более глубокое изучение процессов радиоактивного распада совершенно изменило прежние представления об элементах. Установлено, что могут существовать атомы химически тождественные, но с различным атомным весом.

*Разновидности атомов одного и того же элемента, которые обладают тождественными химическими свойствами, но различными атомными весами, называют **изотопами*** («занимающими одно и то же место»). Так, урановый свинец (ат. в. 206) и ториевый свинец (ат. в. 208) являются изотопами. Изотопами свинца являются также промежуточные продукты распада урана и тория: RaB ; RaD ; AcB ; ThB .

Все изотопы данного элемента образуют так называемую **плеяду**. Плеяда атомов в периодической системе располагается в одной клетке под определённым номером. За последнее время изотопы найдены почти для всех элементов.

Изотопы, как уже указывалось, обозначаются знаком атома, к которому справа вверху приписывают массовое число, а внизу атомный номер.



Изотопы изучают на основе отклонений каналовых лучей в электрическом и магнитном полях.

Выше уже приводилась характеристика каналовых лучей. Необходимо ещё добавить, что их скорость зависит от массы иона и приложенного к трубке напряжения. Так как каналовые лучи состоят из заряженных частиц, то в электрическом и магнитном полях они будут отклоняться от своего пути. Это отклонение будет тем больше, чем больше величина заряда и чем меньше масса иона (см. рис. 12).

Этот метод отклонения каналовых лучей в электрическом и магнитном полях был использован в конструкциях приборов, предназначенных для определения массы отдельных атомов.

Построенный Астоном прибор *масс-спектрограф* дал возможность определить массу атомов отдельных элементов с очень большой точностью (до 0,00001).

На рисунке 13 показан ход лучей в масс-спектрографе.

Как видно из чертежа, положительные лучи сначала проходят через диафрагмы S_1S_2 , затем через электрическое поле, создаваемое конденсатором P_1P_2 , отчего лучи отклоняются и в точке O попадают в магнитное поле, расположенное таким образом, что они отклоняются в нём в противоположную сторону. Попадая затем в точку F на фотографическую пластинку GF , они оставляют на ней чёрную полоску. Если пучок луча был образован атомами, различными по массе, то на пластинке окажется несколько чёрных полосок. Такой снимок называется *масс-спектром*.

В масс-спектре хлора Астон обнаружил линии, отвечающие атомам с массами 35 и 37, но линии, соответствующей массе 35,45, т. е. атомному весу элемента, найденному химическим путём, не было найдено. Хлор, как оказалось,

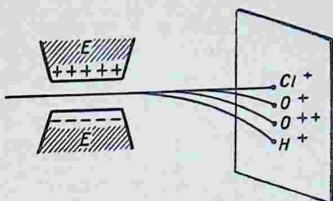


Рис. 12. Отклонение различных ионов в электрическом поле.

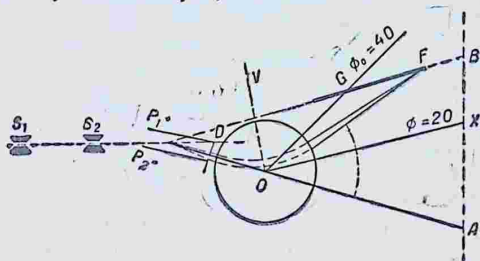


Рис. 13. Схема масс-спектрографа.

состоит из изотопов Cl_{17}^{35} и Cl_{17}^{37} , причём процентное содержание этих изотопов соответственно равно 75% и 25%. Атомный вес хлора, обозначаемый в таблицах, равен результирующему весу смеси и зависит от пропорции, в которой смешаны изотопы. Он может быть вычислен так:

$$\frac{(35 \cdot 75) + (37 \cdot 25)}{100} = 35,45.$$

Аналогичным образом возможно установить атомный вес и других элементов.

Изотопы часто все, кроме основного, содержатся в очень малых количествах (см. приложение 3).

Атомные веса почти всех элементов и отдельных изотопов оказываются дробными. Чтобы не менять атомные веса всех остальных

элементов, теперь, после открытия изотопов O_8^{17} и O_8^{18} , атомный вес кислорода условно всё-таки принимается за 16,0000.

Массы отдельных изотопов в пределах данной плеяды, очень близки между собой и отличаются друг от друга всего на несколько процентов. Водород в этом отношении представляет исключение. Различие атомных весов у изотопов водорода составляет 100%. Изотоп водорода, названный *дейтерием*, имеет массовое число 2, оказывается вдвое более тяжёлым, чем обычный водород, вследствие чего этот изотоп чаще называют *тяжёлым водородом*.

Тяжёлый водород (дейтерий) был открыт в 1932 г. Резкое различие атомных весов даёт возможность сравнительно легко выделить тяжёлый водород в чистом виде: при электролизе воды обычный водород выделяется значительно скорее тяжёлого, который постепенно накапливается в остатке, входя в состав *«тяжёлой воды»*. В обычной воде на 5000 частей «лёгкого» водорода приходится около 1 части «тяжёлого» водорода.

Изотопа водорода с атомным весом 3 содержится ничтожно малое количество.

§ 5. Атом, его ядро и электронные оболочки

Явления радиоактивности и изотопии со всей очевидностью вскрыли родственную связь между элементами. Последующие исследования показали, что атомы всех элементов состоят из одних и тех же «элементарных» частиц: протонов, нейтронов и электронов.

Однако всё разнообразие свойств, наблюдающееся у атомов различных элементов, объясняется не только составом образующих отдельные атомы частиц, но и пространственным их расположением. Первые успехи в выяснении сложной структуры атома были получены Резерфордом (1914) при изучении им прохождения α -частиц через металл.

При облучении α -лучами тонкой алюминиевой пластинки наблюдалось свечение экрана из сернистого цинка, поставленного сзади пластинки, вследствие удара об экран проникших через металл α -частиц. Это непосредственно доказывает, что образующие твёрдое тело атомы не заполняют его сплошь, а отделены друг от друга свободным пространством. «Отражение» отдельных α -частиц при прохождении через слой вещества привело к заключению, что наряду со слабыми полями, производящими рассеяние α -частиц, в металле имеются и очень сильные электрические поля. На рисунке 14 схематически показана картина прохождения α -частиц через металл.

На основе подобных опытов удалось установить, что *число положительных зарядов атома данного элемента приблизительно равно половине его атомного веса*. Таким образом, *порядковое число элементов в периодической системе равно числу положительных зарядов его ядра*. Но так как каждый атом электронейтрален, то числу положительных зарядов соответствует такое же число отрицатель-

ных электронов. Следовательно, порядковое число элемента определяет как число положительных зарядов (протонов $e^+ = +4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.- стат. ед.), так и число отрицательных зарядов (электронов $e^- = -4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.- стат. ед.) в атомах данного элемента.

Первой удачной попыткой показать, как распределены в атоме образующие его частицы, была ядерная модель Резерфорда. Образцом её послужила космическая планетная система. По аналогии с солнечной системой атом в миниатюре *представляет планетарную систему*: в центре ядро, вокруг которого по специальным путям — орбитам — вращаются, как планеты вокруг солнца, электроны.

Несколько более подробно мы сначала рассмотрим ядро атома, а затем его электронные оболочки.

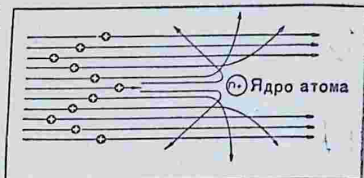


Рис. 14. Отклонение α -частиц.

Ядро атома. Ядро атома содержит главную массу и *положительные заряды*: количество зарядов возрастает соответственно порядковому числу периодической системы на 1 единицу от атома к атому (от 1 до 100). Вокруг ядра вращается некоторое, опять-таки определяемое порядковым числом, количество *отрицательных* электронов.

Ядра всех атомов, как это впервые высказал Иваненко (1936), построены из протонов и нейтронов. Масса протона (1,00758) и нейтрона (1,00897) близка к единице атомного веса и во много раз превосходит массу электрона (0,000548). Практически масса атома данного элемента определяется массой его ядра, в первом приближении равна сумме образующих его протонов и нейтронов.

Округлив до целого числа атомный вес данного элемента, получим его так называемое *массовое число* (M). Тогда соотношение между числом протонов и нейтронов в ядре атома определится равенством:

$$M = Zp + (M - Z)n,$$

где M — массовое число, Zp — число протонов,
 $(M - Z)n$ — число нейтронов.

Из этого следует, что различные изотопы данного элемента отличаются друг от друга только числом нейтронов, число же протонов и электронов у них остаётся одним и тем же и соответствует, как указывалось, порядковому номеру элемента. Соотношения элементарных частиц в атомах изотопов некоторых элементов показано в таблице 10.

На рисунке 15 показана схема строения атомных ядер некоторых элементов.

Протоны и нейтроны в ядре связаны между собой особыми силами взаимодействия внутриядерных частиц (*ядерными силами*),

величина которых очень быстро уменьшается с увеличением расстояния между частицами.

Различные сочетания протонов и нейтронов создают качественно различные формы материи, обладающие рядом новых особенностей, — ядра атомов различных элементов.

Ядра атомов чрезвычайно малы, их радиус незначительно увеличивается с возрастанием атомного номера. Так, радиус ядра телурия составляет примерно $2,5 \cdot 10^{-13}$ см, а радиус ядра одного

Название	Водород		Гелий		Литий		Бериллий
Символ	${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{D}$	${}^3_2\text{He}$	${}^4_2\text{He}$	${}^6_3\text{Li}$	${}^7_3\text{Li}$	${}^9_4\text{Be}$
Масса	1	2	3	4	6	7	9
Заряд	+		+ +		+ + +		+ + + +

Рис. 15. Схема строения атомных ядер некоторых элементов.

из самых тяжёлых атомов — урана — около $9 \cdot 10^{-13}$ см, т. е. почти в четыре раза больше, чем радиус ядра гелия. Таким образом, размер ядра в 100 000 раз меньше размера атома (r -атома порядка 10^{-8} см). Заполнение пространства атома образующими его частицами примерно такое же, как в нашей солнечной системе, в которой отдельные планеты находятся на огромных расстояниях от солнца и друг от друга.

Таблица 10

Элемент	Атомный (порядковый) номер (z)	Изотоп	Атомный вес	Массовое число $[M = z_p + (M - z)n]$	(z) число		Число нейтронов $(n = M - z_p)$
					протонов p	электронов e	
Водород	1	H_1^1	1,0081	1	1	1	0
		H_1^2	2,0147	2	1	1	1
Углерод	6	C_6^{12}	12,0037	12	6	6	6
		C_6^{13}	13,0069	13	6	6	7
Кислород	8	O_8^{16}	16,0000	16	8	8	8
		O_8^{17}	17,0044	17	8	8	9
		O_8^{18}	18,0036	18	8	8	10
Хлор	17	Cl_{17}^{35}	34,9830	35	17	17	18
		Cl_{17}^{37}	36,9800	37	17	17	20

Ядро атома, состоящее из протонов и нейтронов, несёт положительный заряд. Величина заряда ядра играет исключительно важную роль, так как она определяет собой число электронов у атома и его свойства. Ядро имеет огромную плотность ($1,4 \cdot 10^{14}$ г/см³), масса его, по существу, равна массе всего атома или, точнее, составляет 99,99 процента. На долю же электронов приходится только ничтожная часть массы атома.

Теперь, когда мы познакомились с составными частями атома и выяснили ту исключительную роль, которую играет в нём ядро, уместно в свете этих знаний уточнить понятие «элемент». Это важно потому, что первоначальная формулировка не касается основной части каждого элемента — его атомного ядра. Уточняя, можно сказать:

Химический элемент представляет собой совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Укажем ещё на одно важное обстоятельство, связанное со строением атомного ядра. Очень точными измерениями установлено, что сумма масс образующих ядро атома протонов и нейтронов всегда несколько больше массы ядра атома данного элемента. Получается, что масса протонов и нейтронов при образовании ядра несколько уменьшается по сравнению с их массой в свободном состоянии. Явление это носит название *дефекта массы*. Это уменьшение массы связано с уменьшением энергии системы.

Представление о большом запасе энергии, содержащейся в веществе, непосредственно вытекает из процесса радиоактивного распада. В настоящее время установлена количественная зависимость между массой и энергией. Математически это выражается таким равенством:

$$E = m \cdot C^2,$$

где E — энергия (в эргах),

m — масса (в граммах),

C — скорость распространения света (в пустоте), равная $3 \cdot 10^{10}$ см/сек.

Экспериментальной основой для этого уравнения послужило открытие знаменитым русским физиком П. Н. Лебедевым светового давления.

Закон взаимосвязи массы и энергии может быть прочитан так: *любой вид материи обладает массой и энергией, причём энергия эта пропорциональна массе.*

Согласно этому закону, при превращении одного грамма массы какого-либо вещества (водорода, алюминия и др.) в кванты светового излучения, освобождается энергия:

$$E = 1 \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = 9 \cdot 10^{20} \text{ эргов} = 21\,500 \text{ млрд. кал.}$$

¹ Единицей работы (эргом) служит работа силы, равная 1 дине, на протяжении 1 см. Д и н а — единица силы, равная произведению массы в 1 г на ускорение, равное 1 см/сек².

Такое количество энергии получится при сжигании 3000 *т* каменного угля (с теплотворной способностью 7000 калорий на грамм). В законе взаимосвязи массы и энергии находит естественно-научное выражение одно из основных положений марксистской философии — о неразрывной связи материи и движения.

Возвращаясь к вопросу об энергии ядра, укажем, что теперь строго установлено следующее: дефект массы является мерой устойчивости ядра. Чем больше разница между массой ядра и суммой масс частиц, образующих ядро, тем более устойчиво ядро атома. Дефект массы (D), т. е. уменьшение массы ядра по сравнению с массой его составных частей обуславливается превращением части массы ядра в массу излучаемых квантов.

$$D = \Sigma - A,$$

где: Σ — сумма весов протонов и нейтронов,

A — атомный вес изотопа данного элемента.

На основе этого равенства легко рассчитать дефект массы для любого элемента. Например, для 1 грамм-атома гелия значение D определяется из расчёта:

$$D = (2 \times 1,00758) + (2 \times 1,00897) - 4,003 = 0,03 \text{ г.}$$

Таким образом, при образовании 4 г гелия из протонов и нейтронов произошло уменьшение их массы на 0,03 г, а этому будет соответствовать такая энергия:

$$E = 0,03 \times 9 \cdot 10^{20} = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ эргов} = 650 \text{ млрд. кал.}$$

Тогда для ядра атома гелия энергия связи будет равна:

$$\frac{2,7 \cdot 10^{19}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ эрга, или } 28,5 \text{ м-э-в}^1.$$

Энергию связи ядра можно вычислить, зная, что 0,001 массы примерно соответствует 1 млн. электрон-вольт. Тогда для тяжёлого водорода (масса $H_1^2 = 2,0147$) получим:

$$D = (1,00758 + 1,00897) - 2,0147 = 0,00185.$$

Отсюда энергия связи ядра атома составит около 2 м-э-в. Аналогичным образом можно вычислить энергию связи ядра для различных элементов.

Уменьшение массы характеризует энергию связи протонов и нейтронов в ядре. Оно показывает, какую энергию надо сообщить ядру, чтобы полностью расщепить его на протоны и нейтроны. При образовании из нейтронов и протонов 1 грамм-атома гелия (4 г) выделяется энергия, равная теплоте, образующейся при сгорании 90 *т* угля. Из всех элементов гелий имеет наиболее прочное ядро; поэтому гелий устойчив даже в атмосфере солнца и звёзд.

Проблема атомного ядра, ввиду её важности, в настоящее время усиленно изучается.

¹ м-э-в — миллион электрон-вольт, это та энергия, которую приобрёл бы электрон при разности потенциалов в 1 млн. вольт. 1 м-э-в эквивалентен $1,59 \cdot 10^{-6}$ эрга или $3,79 \cdot 10^{-14}$ кал.

Электронные оболочки атома. Теоретической основой модели атома Резерфорда являлись представления о планетарной системе. Считалось, что атом как сложная микросистема находится в равновесии, когда электростатическая сила притяжения между ядром и электронами $\left(\frac{e \cdot (Ze)}{r^2}\right)$ равна центробежной силе вращения

$$\text{электронов } \frac{m \cdot u^2}{r^2} \text{ или: } \frac{e \cdot (Ze)}{r^2} = \frac{m \cdot u^2}{r^2},$$

где e и Ze — заряды электрона и ядра с порядковым номером Z , r — расстояние между центрами ядра и электрона (радиус орбиты), m — масса электрона, u — скорость электрона.

Ядерная модель атома Резерфорда в первом приближении качественно соответствует действительности. Однако она с начала её возникновения встретила ряд существенных возражений.

Прежде всего, согласно классическим представлениям электродинамики, при вращении в электрическом поле ядра электроны должны излучать электромагнитную энергию. Электроны, теряя свою кинетическую энергию в долю секунды (так как частота обращения электронов вокруг ядра чрезвычайно велика), постепенно приближаются к ядру и в конце концов упадут на ядро и сольются с ним. Это гибель атома, но этого явления никогда не наблюдалось.

Согласно приведённому выше равенству, электрон может вращаться на любом произвольном расстоянии от ядра, так как в уравнение входят две переменные величины: радиус r и скорость u .

Кроме того, из гипотезы Резерфорда вытекало, что каждый атом по мере приближения электрона к ядру должен испускать свет с изменяющейся длиной волны, т. е. непрерывный спектр; в действительности оптический спектр имеет прерывистую (линейную) структуру.

Эти противоречия были разрешены Б о р о м (1913) на основе применения к атомным системам новой теории излучения¹. Разработанная Бором теория, справедливая только для наиболее простого из атомов — атома водорода, основывается на некоторых допущениях (постулатах), которые нельзя доказать, но правильность которых подтверждается согласием выводов из них с данными опыта.

Согласно постулатов: 1. *Электрон может вращаться вокруг ядра атома, не излучая энергии только по орбитам с определёнными радиусами.*

2. *Электрон может переходить с одной из таких орбит на другую. При переходе на более близкую к ядру орбиту электрон выделяет энергию в виде излучения и, наоборот, при переходе на более удалённую орбиту поглощает энергию.*

¹ Согласно этой теории, излучение испускается и поглощается только определёнными порциями, называемыми квантами энергии, а не непрерывно, как полагали до этого. Квант — это очень малая порция лучистой энергии. Энергия каждого кванта пропорциональна частоте излучения света: $E = h\nu$, где E — энергия, ν — частота излучения, h — постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг/сек.

Не вдаваясь в детальное рассмотрение теории Бора, укажем, что радиусы таких определённых орбит могут быть рассчитаны из уравнения:

$$r_n = \left(\frac{h}{4\pi^2 m e^2} \right) n^2, \text{ где}$$

r_n — радиус n -орбиты атома водорода,
 n — 1, 2, 3, 4 ... целые числа, равные номеру орбиты,
 h — постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг/сек,
 π — 3,1416,
 m — масса электрона, равная $9,106 \cdot 10^{-28}$ г,
 e — заряд электрона, равный $1,602 \cdot 10^{-10}$ кулона.

Полагая $n = 1, 2, 3, 4 \dots$, получим для атома водорода отдельные круговые электронные орбиты:

$$r_1 = 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

$$r_2 = 2,12 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

$$r_3 = 4,77 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Радиусы первой, второй и т. д. орбит ($r_1, r_2, r_3, \dots$) связаны между собой простым соотношением:

$$r_1 : r_2 : r_3 : r_4 = 1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2.$$

Электронные орбиты, определяемые главным квантовым числом $n = 1, 2, 3, 4 \dots$, обычно обозначаются заглавными буквами латинского алфавита:

K, L, M, N, O, P и Q ,

где K соответствует 1-й орбите,

L » 2-й »

M » 3-й »

и т. д.

Наименьшая из «дозволенных» орбит электрона соответствует устойчивому состоянию атома; $r_1 = 0,53 \text{ \AA}$, таким образом, оказывается радиусом *нормального* атома водорода. Остальные орбиты соответствуют «возбуждённому» состоянию атома, появляющемуся при поглощении им энергии. На всех этих орбитах электрон вращается, *не излучая*, и сохраняет постоянную, (кинетическую и потенциальную) энергию. Значение энергии электронов на отдельных орбитах зависит от их радиуса. Энергия нормального состояния электрона наименьшая, когда он вращается по ближайшей к ядру первой орбите.

Получая энергию, электрон возбуждается, переходя на более удалённые от ядра орбиты. Энергия, соответствующая разным уровням возбуждения электронов, называется *потенциалом возбуждения*. Наибольшая величина, соответствующая полному удалению электрона из атома, называется *потенциалом ионизации*.

Опытным путём из спектральных наблюдений или методом электронных ударов получены данные о потенциалах ионизации атомов и ионов различных элементов.

Для атома водорода величина ионизационного потенциала соответствует $13,54 \text{ э-в}^1$. Такую энергию нужно затратить, чтобы переместить электрон с нормального уровня ($n = 1$, $r_1 = 0,53 \text{ \AA}$) в бесконечность ($n = \infty$, $r = \infty$), т. е. оторвать электрон от атома водорода и превратить последний в положительный ион.

В таблице 11 приводятся значения потенциалов ионизации для первых пяти электронов у атомов различных элементов.

Величина ионизационных потенциалов, приведённая в таблице, указывает, какое количество энергии необходимо для отделения

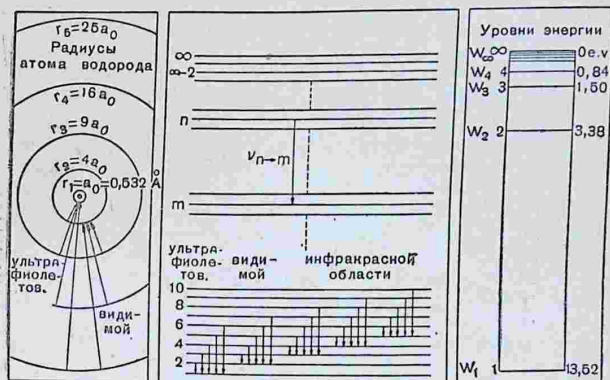


Рис. 16. Серия квантовых состояний атома водорода.

от атома последовательно 1-го, 2-го, 3-го и т. д. электронов. Можно видеть, что у каждого элемента наименьшим будет первый ионизационный потенциал, так как отделение второго электрона производится уже не от нейтрального атома, а от положительно заряженного иона, что требует затраты гораздо большей энергии. Постепенное увеличение значений ионизационного потенциала в определённых местах рассматриваемого ряда элементов сменяется резким скачком (в таблице подчёркнуто). Это можно видеть при переходе от гелия к литию, от неона к натрию, от аргона к калию. Так, литий имеет три значения потенциалов ионизации, соответствующих различной степени связи его трёх электронов с ядром: 5,37; 75,32; 121,9 э-в. Это показывает, что один электрон в атоме лития очень слабо связан с ядром по сравнению с двумя остальными электронами. В атоме магния два электрона связаны менее прочно

¹ э-в — электрон-вольт. 1 э-в — это количество энергии, которое нужно затратить, чтобы заряд в один электрон переместить в электрическом поле на разность потенциалов в один вольт.

с ядром, чем остальные, а у алюминия три таких электрона. Всё это указывает на то, что электроны в атомах располагаются слоями, образуя по мере усложнения атома всё новые электронные оболочки. Эти оболочки соответствуют орбитам водородного атома, вследствие чего и обозначаются теми же буквами:

K, L, M, N, O, P и Q.

Постройка новых оболочек происходит всегда у элементов основной подгруппы I группы периодической системы (водород, литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций). Максимальное число Z -электронов, которые могут располагаться на данной электронной оболочке, равно удвоенному квадрату номера n -оболочки, т. е. $z = 2n^2$. Следовательно, на первой оболочке их будет 2, на второй 8, на третьей 18, и предельно возможное число разместится на четвертой оболочке: 32.

Таблица 11

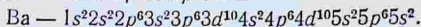
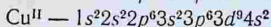
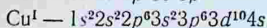
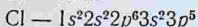
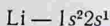
Потенциалы ионизации атомов и ионов (в электрон-вольтах)

Символ элемента	Атомный номер	Степени ионизации				
		I	II	III	IV	V
		$x \rightarrow x^{1+}$	$x^{1+} \rightarrow x^{2+}$	$x^{2+} \rightarrow x^{3+}$	$x^{3+} \rightarrow x^{4+}$	$x^{4+} \rightarrow x^{5+}$
H	1	13,54				
He	2	24,48	54,16			
Li	3	5,37	75,32	121,9		
Be	4	9,30	18,12	153,15	216,6	
B	5	8,28	27,99	37,70	258,0	338,5
C	6	11,24	24,28	47,55	64,1	390,1
N	7	14,51	29,41	47,36	77,0	97,3
O	8	13,57	34,75	54,8	77,5	113,3
F	9	17,46	34,71	62,3	87,3	114,8
Ne	10	21,47	40,07	63,2	97,1	127,03
Na	11	5,09	46,65	71,3	99,0	139,1
Mg	12	7,63	15,10	79,4	109,4	142,2
Al	13	5,94	18,85	28,35	119,6	154,9
Si	14	8,14	16,29	33,35	44,84	167,4
P	15	10,43	19,75	30,08	51,1	64,6
S	16	10,42	23,25	34,89	47,32	72,2
Cl	17	13,01	23,85	39,67	53,5	68,0
Ar	18	15,68	27,64	40,94	59,7	75,7
K	19	4,32	31,45	46,00	61,7	83,3
Ca	20	6,25	11,87	51,1	68,1	86,1
Sc	21	6,7	12,8	26,19	74,5	93,9
Ti	22	6,81	13,6	28,39	45,40	101,7
V	23	6,74	15,13	30,31	48,35	68,7

Всестороннее изучение оптических и рентгеновских спектров, а также сопоставление химических свойств элементов показало, что электроны, расположенные даже в одной и той же оболочке, неодинаково прочно связаны с ядром и находятся, как установлено, на различных *энергетических уровнях*. Поэтому их разделяют ещё на подгруппы из 2, 6, 10 и 14 электронов. Электронные подгруппы обозначаются соответственно буквам *s*, *p*, *d* и *f*. В каждой оболочке первая электронная пара (*s*-электроны) всегда более прочно связана с атомом, чем остальные; следующие 6 электронов (*p*-электроны) несколько прочнее удерживаются, чем *d*- и *f*-электроны.

В приложении 4 для всех 100 элементов периодической системы показано распределение электронов между различными оболочками и подгруппами.

Пользуясь указанными выше обозначениями и данными приложения 4, можно легко написать электронную формулу для атома любого элемента, например:



§ 6. Атомные модели

Из исследований Бора и других учёных вытекало, что каждый электрон имеет свою орбиту и что все эти орбиты имеют простран-

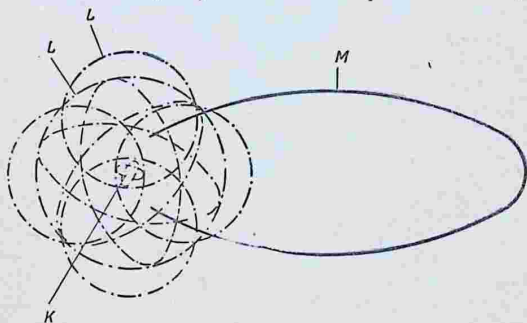


Рис. 17. Модель атома натрия.

ственное распределение, т. е. наклонены друг к другу под различными углами, окружая ядро со всех сторон, как это показано на рисунках 17 и 18.

В модели атома натрия (рис. 17) 10 его электронов расположены около ядра, а 11-й электрон, самый внешний, движется по эллипсу, большая ось которого втрое превышает малую.

Все электроны группируются по электронным слоям, обозначаемым буквами K, L, M, N, O, P, Q . Каждому слою принадлежит определённое, заполняющее его число электронов. Ядро атома, порядковый номер которого Z , окружено Z -электронами.

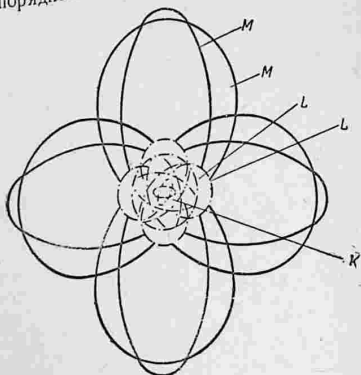


Рис. 18. Модель атома аргона.

Теория Бора наглядна, но она лишь очень схематично даёт представление о строении атома. Более современной является волновая теория, исходящая из принципа, что движущаяся материя одновременно обладает свойствами и волн, и частиц.

На основании теории Бора можно построить модели атомов, вернее, — электронных оболочек атомов, для всех элементов, начиная от водорода ($Z=1$) и кончая элементом центурием ($Z=100$). С размещением электро-

нов по слоям оболочки атомов мы познакомимся позже, когда будем рассматривать периодический закон Д. И. Менделеева. Сейчас же остановимся только на самом внешнем слое электронов, который играет в атоме исключительно важную роль.

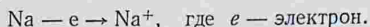
В наружном слое у всех элементов может разместиться от 1 до 8 электронов. Эти внешние электроны называются **валентными**. Число валентных электронов доходит до 7. В том случае, когда внешний слой имеет 8 электронов, атом не проявляет своей валентности. Такими элементами с законченной структурой внешнего слоя являются инертные газы: неон, аргон, криптон, ксенон, радон. Законченная структура внешнего слоя и у гелия, у которого во внешнем слое всего 2 электрона. Все перечисленные элементы обладают большой прочностью и устойчивостью, удаление даже части электронов, содержащихся в полностью завершённом слое, чрезвычайно трудно, внедрение же дополнительных электронов невозможно.

От числа валентных электронов зависят химические свойства атомов. На наружный слой валентных электронов атома следует смотреть, как на нечто легко меняющееся. Число валентных электронов у атома может меняться; в этом случае атом *ионизируется*: он перестаёт быть нейтральным и становится электрически заря-

женным. Атомы, несущие электрические заряды, называются *ионами*. Для обозначения иона справа сверху около символа элемента ставятся знаки заряда плюс (+) или минус (—). Например, ион натрия Na^+ , ион брома Br^- . Число зарядов ионов колеблется от 1 до 7.

Некоторые элементы имеют большую склонность заряжаться определённым образом. Так, например, металлы литий Li, натрий Na, калий K, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и ряд других теряют свои внешние электроны и, следовательно, приобретают положительный заряд ядра. Атомы таких элементов называются *электроположительными*.

Процесс ионизации атома натрия может быть выражен следующим образом:

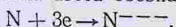


В результате ионизации атомы металлов соответственно превращаются в ионы этих металлов: Li^+ ; Na^+ ; K^+ ; Ca^{++} ; Sr^{++} ; Ba^{++} .

Число знаков заряда показывает, сколько электронов данный атом потерял или приобрёл в процессе ионизации. Часто знак плюс (+) заменяют точкой (.), а знак минус (—) штрихом ('). В дальнейшем изложении мы будем пользоваться знаками плюс (+) и минус (—).

Другие элементы имеют более выраженную склонность добирать электроны из окружающей среды до полного заполнения своего внешнего слоя. Понятно, что после присоединения дополнительных электронов у таких атомов будет преобладать отрицательный заряд. Атомы элементов подобного типа называются *электроотрицательными*. К ним прежде всего относятся неметаллы: фтор F, хлор Cl, бром Br, а также кислород O, азот N и др.

Процесс ионизации атома азота обозначается так:



Азот присоединяет три электрона, образуя при этом трёхвалентный ион азота N^{---} .

Атомы элементов, имеющих во внешнем слое по 7 электронов, присоединяют ещё по одному электрону, образуя при этом одновалентные отрицательные ионы F^- ; Cl^- ; Br^- ; I^- . Атом кислорода присоединяет два электрона и образует двухвалентный ион O^{--} .

В зависимости от условий атомы многих элементов могут проявлять и положительную, и отрицательную валентность. В этом отношении особенно показателен углерод C, который на своей внешней орбите имеет 4 электрона. Атом углерода свои 4 электрона может потерять, перейдя при этом в четырёхвалентный положительный ион C^{++++} . С меньшим успехом атом углерода может и добрать ещё 4 электрона до полного заполнения наружного восьмиелектронного слоя, и тогда он окажется четырёхвалентным отрицательным ионом C^{----} .

На основе изложенного здесь валентность элементов теперь определяется числом электронов, отдаваемых или принимаемых их атомами.

В химии нашли широкое распространение упрощённые модели атомов, разработанные независимо друг от друга (в 1916 г.) Косселем и Льюисом.

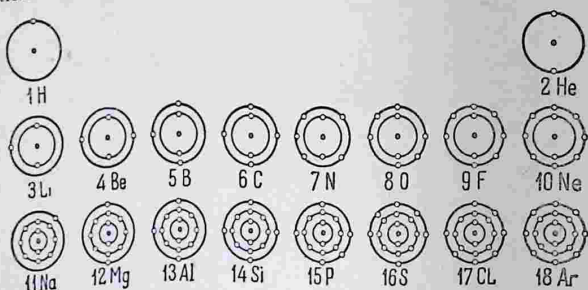


Рис. 19. Схемы атомов по Косселю.

На рисунке 19 показаны, по Косселю, модели атомов первых трёх периодов периодической системы элементов (от водорода до аргона включительно). На рисунке 20 показаны, по Льюису, модели атомов, элементов только третьего периода (от неона до аргона включительно).

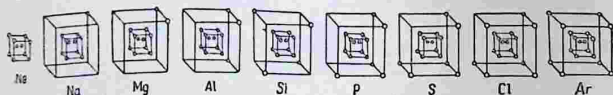
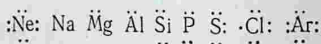


Рис. 20. Схемы атомов по Льюису.

Так как кубические модели слишком громоздки, то для изображения структур атомов пользуются более упрощённым способом: число электронов только во внешнем слое обозначают точками



§ 7. Химическая связь

Вопрос о характере химической связи между атомами возник почти одновременно с учением об атоме. Все многочисленные попытки его объяснения оказывались безуспешными до тех пор, пока природа самого атома и его внутреннее устройство оставались неразгаданными.

В свете современных представлений об атоме как носителе определённых электрических сил не остаётся никакого сомнения в том, что и силы взаимодействия между ними имеют такой же электрический характер.

Среди различных теорий, рассматривающих вопрос химической связи между атомами, по своей простоте и наглядности выделяется

электростатическая теория Косселя. Коссель высказал соображение, что потеря или приобретение электронов атомами определяется их стремлением создать устойчивую орбиту ближайшего инертного газа из двух электронов (дублет), как у гелия, или восьми (октет), как у остальных инертных газов. Если взять для иллюстрации этого положения атомы натрия и хлора (рис. 21), то для них образование заполненных орбит возможно двояким образом:

1) или потерей всех электронов с валентной орбиты, когда внешний слой электронов будет соответствовать слою инертного газа неона; при этом атомы натрия и хлора превратятся в положительно заряженные ионы-катионы (рис. 22);

2) или приобретением из окружающей среды электронов для дополнения до 8 электронов во внешнем слое, который в таком случае будет соответствовать инертному газу аргону, а атом хлора превратится в отрицательно заряженный ион-анион (рис. 23).

В действительности оказывается, что устойчивая орбита для атома натрия образуется лишь тогда, когда он *потеряет* свой единственный валентный электрон и примет неоновую оболочку. Что

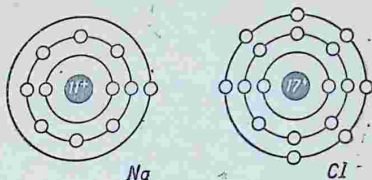


Рис. 21. Атомы натрия Na и хлора Cl.

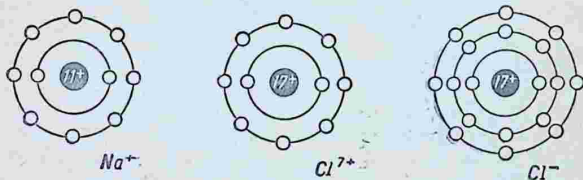


Рис. 22. Ионы натрия (Na^+) и хлора (Cl^{7+}).

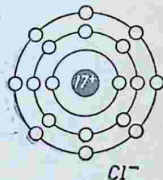


Рис. 23. Ион хлора (Cl^-).

касается хлора, то для него возможны оба эти положения. Однако наиболее легко осуществимо то положение, при котором атом хлора добирает один электрон, недостающий до заполнения его внешней орбиты.

Само собой разумеется, что образование группировки электронов инертных газов легче всего происходит у атомов, которые стоят в непосредственной близости к ним в периодической системе элементов. В этом случае происходит потеря или приобретение лишь одного электрона. Элементы же, отстоящие дальше, приобретают или отдают 2, 3 и больше электронов значительно труднее.

Потеря электронов одними атомами становится возможной тогда, когда непосредственно около них оказываются другие атомы, стре-

мнящиеся принять недостающие им электроны. Это можно видеть из схемы, показанной на рисунке 24.

В результате такого электронного обмена из нейтральных атомов образуются противоположно заряженные ионы.

Согласно теории Косселя, такие ионы начинают электростатически притягиваться друг к другу по закону Кулона:

$$\dot{f} = \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon (r_1 + r_2)},$$

где e_1 и e_2 — заряды ионов, и r_1 , r_2 — радиусы ионов, ϵ — диэлектрическая постоянная среды¹.

Химические соединения, образованные за счёт электростатического притяжения ионов, называются *гетерополярными*, а связь,

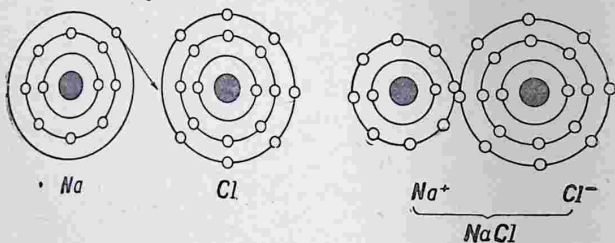


Рис. 24. Образование NaCl.

1) параллельное

2) антипараллельное

посредством которой они образованы, — *ионной* или *электровалентной*.

При прочих равных условиях в соединениях хлора с натрием, кальцием и алюминием прочность связи будет увеличиваться от натрия к алюминию.

Если взять соединения водорода с галогенами (фтором, хлором, бромом и йодом), то прочность связи в этом ряду будет уменьшаться от фтора к йоду вследствие того, что их ионные радиусы будут соответственно увеличиваться:

$$F^- = 1,33 \text{ \AA}, Cl^- = 1,81 \text{ \AA}, Br^- = 1,96 \text{ \AA}, I^- = 2,20 \text{ \AA}.$$

§ 8. Ковалентная связь

Теория Косселя хорошо объясняет химическую связь у гетерополярных соединений, но она не может объяснить возникновение и существование связи у органических соединений, у многих неорганических и тем более у неполярных молекул, образованных

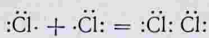
¹ Диэлектрическая постоянная среды — это величина, показывающая, во сколько раз электрическое притяжение между противоположно заряженными частицами в данной среде слабее, чем в пустоте.

одинаковыми атомами, какими являются, например, H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 . Молекулы подобных соединений состоят не из ионов, а из атомов, такие соединения называются *гомеополярными*, а связи, удерживающие атомы в их молекулах, называются *ковалентными*.

Гомеополярно построенные вещества отличаются рядом особенностей от гетерополярных: их водные растворы не проводят электрического тока, они обладают более низкими температурами плавления и кипения. Это большей частью газы или легко летучие вещества. Например, у сульфата натрия Na_2SO_4 связь между натрием и кислородом ионного характера. Температура плавления соли выше 800° ; а у серного ангидрида SO_3 связь ковалентного характера и точка плавления всего лишь 17° .

Ковалентная связь может быть объяснена из атомной модели Льюиса — образованием у соединяющихся атомов пар электронов. Например, в молекуле водорода электрон каждого атома водорода находится в одновременном обладании обоих атомов: $H:H$.

Процесс образования молекулы Cl_2 схематически представляется так:



Физическое объяснение процесса образования ковалентной связи вытекает также из особенностей строения атома. Установлено, что электрон, помимо движения по своей орбите, вращается также вокруг своей оси; это движение называется *спином электрона*. Вращение электрона возможно в двух направлениях — по часовой стрелке и против неё (рис. 25). Когда два близко расположенных электрона вращаются в одну и ту же сторону, то такое движение электронов называется *параллельным* (1), а если они движутся во взаимно противоположных направлениях — *антипараллельным* (2).

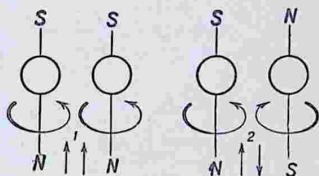


Рис. 25. Направления вращения электронов.

Вращающийся электрон, как оказалось, уподобляется маленькому электромагниту с противоположными полюсами. Поэтому сблизившиеся электроны, обладающие антипараллельным спином, могут притянуться за счёт замыкания их магнитных полей. В каждом атоме находятся электроны с противоположными спинами, и в результате этого они оказываются в своей основной массе «спаренными». Участвовать же в образовании химической связи могут лишь электроны непарные. Число непарных электронов на внешней орбите у атома и обуславливает его валентность.

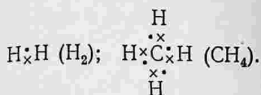
Для того чтобы между различными атомами осуществилась химическая связь, должны находиться в соприкосновении непарные электроны с противоположными спинами (антипараллель-

ные). Например, могут соединиться между собой два атома кислорода, валентный слой которых имеет по два неспаренных электрона, как это показано на рисунке 26.

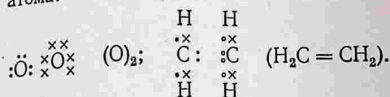


Рис. 26. Электронные структуры атомов кислорода.

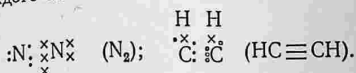
Обозначим электроны различных атомов значками ($\cdot \times$). Согласно рассмотренной теории, ковалентная одинарная связь осуществляется одной парой электронов, по одному электрону от каждого атома:



Двойная связь осуществляется электронами, по два электрона от каждого атома:



При образовании тройной связи участвует шесть электронов, по три от каждого атома:



Ковалентная связь приводит также к образованию устойчивых орбит инертных газов: гелиевой у водорода и октетной (восьми-электронной) у остальных рассмотренных здесь соединений.

§ 9. Дипольные молекулы

Мы уже знаем, что атомы состоят из положительно заряженных ядер и отрицательно заряженной оболочки. Поскольку молекула состоит из нескольких атомов, то она является ещё более сложным образованием.

Ядра и электроны, образующие молекулу, располагаются в ней различно: в одних случаях заряды распределены симметрично, и тогда не только части молекулы, но и молекула в целом будет в электрическом смысле нейтральной или *неполярной*. Такое положение наблюдается во всех тех случаях, когда соединяются одинаковые или близкие по химическому характеру атомы. Примером неполярных молекул могут служить H_2 , F_2 и др.

В других случаях, когда соединяются атомы, резко отличные в химическом отношении, происходит перераспределение электронов, и части молекулы оказываются заряженными противоположно; образуются *ионные молекулы*, как, например, у NaCl.

Схематически ионная молекула NaCl и неполярная F₂ показаны на рисунке 27.

Возможен также и промежуточный случай, когда части молекулы не обособлены так резко, как у NaCl, но и электрические центры тяжести их зарядов не совпадают, как у F₂. Получается так, что в целом у электрически нейтральной молекулы на противоположных концах накапливается некоторый избыток энергии,



Рис. 27. 1 — ионная молекула NaCl; 2 — неполярная молекула F₂.



Рис. 28. Полярная молекула HF.

образуются два электрических полюса — диполь. Примером такой *полярной молекулы* может служить HF, схема которой показана на рисунке 28. В зависимости от степени несовпадения электрических центров тяжести такие молекулы будут обладать различной величиной полярности.

Полярность молекул характеризуется их *дипольным моментом* $M = e \cdot l$, где e — элементарный заряд ($4,80 \cdot 10^{-10}$ эл.-стат. ед.) одного из концов полярной молекулы; l — расстояние между зарядами в онгстремах (10^{-8} см).

Точно так же, как в механике, произведение силы на расстояние называется моментом, и здесь произведение $e \cdot l = M$ называется электрическим, или дипольным, моментом. Например, для воды величина дипольного момента составит:

$$M = 4,80 \cdot 10^{-10} \times 0,39 \cdot 10^{-8} = 1,86 \cdot 10^{-18} \text{ эл.-стат. ед.}$$

Дипольный момент молекул определяется опытным путём, и из его величины путём расчёта по формуле вычисляется значение длины диполя l . Для воды это составит:

$$l = \frac{1,86 \cdot 10^{-18}}{4,80 \cdot 10^{-10}} = 0,39 \cdot 10^{-8} \text{ см, или } 0,39 \text{ \AA.}$$

Длина диполя характеризует степень полярности молекулы, и чем она больше, тем больше величина дипольного момента. Дипольный момент, например, этилового спирта $1,7 \cdot 10^{-18}$, а аммиака $1,5 \cdot 10^{-18}$ эл.-стат. ед.

Появление диполя у молекул различных веществ можно пояснить на примере молекулы воды. Если бы в молекуле воды два атома водорода и один атом кислорода располагались по прямой линии, то молекула воды была бы неполярна. Установлено, что атомы водорода в молекуле расположены несимметрично; они с атомом кислорода связаны так, что если соединить центры атомов водорода с атомом кислорода, то образуется тупой угол в $104,5^\circ$, как это показано на рисунке 29.

Молекулы воды, аммиака, спирта и других веществ, в силу особенности их строения, обладают постоянными диполями. Вследствие того что концы диполей заряжены противоположным электричеством, они могут взаимодействовать между собой: притягиваться или отталкиваться, причём сила взаимодействия между диполями

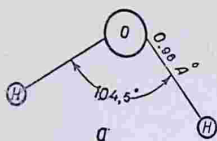


Рис. 29.

а — молекула воды; б — диполь.

прямо пропорциональна произведению их дипольных моментов и обратно пропорциональна четвёртой степени расстояния между их центрами. Взаимодействие между диполями показано на рисунке 30.

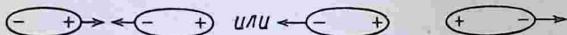


Рис. 30. Взаимодействие между диполями.

Так, если растворить в воде NaCl, то вокруг образовавшихся в растворе ионов натрия и хлора расположатся определённым обра-



Рис. 31. Ассоциация полярных молекул.

зом, согласно характеру зарядов, дипольные молекулы воды, при этом образуются гидратированные ионы (рис. 32).

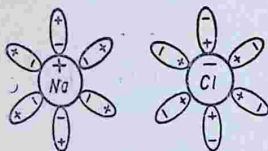
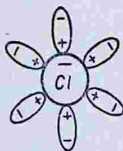
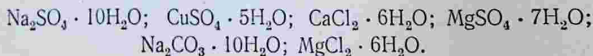


Рис. 32. Гидратированные ионы натрия и хлора.



В отдельных случаях вода удерживается очень прочно и сохраняется в составе твёрдого вещества. Таких веществ, содержащих в своём составе воду, очень много; они называются кристаллогидратами, а вода, входящая в их состав, — кристаллизационной. Кристаллизационная вода удерживается в составе молекулы твёрдого вещества за счёт дипольной связи.

Вот формулы некоторых кристаллогидратов:



Симметрично построенные атомы (неполярные), у которых центр симметрии отрицательных зарядов (электронов) совпадает с ядром, при определённых условиях могут изменяться. Если такие неполярные атомы или молекулы внести в электрическое поле, то они *деформируются* — изменяют свою первоначальную форму, как это показано на рисунке 33. Величина деформации будет увеличиваться по мере приближения атома к заряженному проводнику.

Таким образом, в результате деформации среднее положение электронов перестаёт совпадать с ядром, между ними получается некоторое расстояние l , образуется диполь. Такой диполь называется *наведённым*, или *индуцированным*, так как он способен существовать только при наличии электрического поля. Процесс смещения зарядов с образованием наведённого диполя под влиянием электрического поля называется *поляризацией*.

Полярные молекулы могут также поляризоваться, в результате чего величина их диполей увеличивается. При взаимодействии атомов, ионов и молекул между собой процессы деформации играют существенную роль в образовании химической связи.

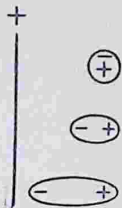


Рис. 33. Деформация неполярной молекулы под влиянием силы электрического поля.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И ЗАДАЧИ

1. При каких условиях образуются электроны и протоны в катодных трубках и какова их основная характеристика?
2. Какие элементы называются радиоактивными и в чём заключается процесс радиоактивного распада?
3. Дайте характеристику α -, β - и γ -излучениям.
4. Что такое период полураспада?
5. Напишите уравнения ядерных реакций, возникающих при бомбардировке α -частицами атомов элементов: а) натрия, калия, фтора (протонный распад); б) магния, алюминия, фосфора (нейтронный распад).
6. Какие элементарные частицы входят в состав атомов?
7. Что такое изотопы и каков изотопический состав элементов: кислорода, хлора, водорода?
8. Чем изотоп водорода отличается от изотопов других элементов?
9. Почему атомные веса элементов и изотопов выражаются дробными числами?
10. Каково соотношение в атомах различных элементов основных элементарных частиц: протонов, нейтронов и электронов? Составьте в виде таблицы ответ на этот вопрос для 10 различных элементов.
11. Охарактеризуйте роль ядра атома.
12. В чём заключается роль электронов внешнего слоя?
13. Напишите схемы ионизации для атомов: К, Mg, Ba, Al, C, O, S, Br.
14. Как с электронной точки зрения определяется валентность элементов?
15. Постройте модели по Косселю и Льюису для атомов: углерода, фтора, магния, фосфора, аргона, кальция.
16. Каковы основные положения электростатической теории химической связи Косселя?
17. Как образуется ковалентная связь? Покажите это для молекул: Cl_2 , O_2 , N_2 .
18. Укажите типы химической связи в следующих молекулах: NaF , KJ , CH_4 , CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

ГЛАВА III

ВОЗДУХ. КИСЛОРОД. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. Воздух

В древности воздух считался простым веществом. Лишь к концу XVIII в. в воздухе были открыты отдельные газы.

В настоящее время мы знаем, что в воздухе находятся: азот, кислород, углекислый газ, инертные газы (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон) и др.

Количества находящихся в воздухе газов представляются следующими числами:

Таблица 12

Г а з ы	Содержание (в %)	
	По весу	По объёму
Азот (N_2)	75,51	78,10
Кислород (O_2)	23,01	20,93
Инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe)	1,29	0,94
Углекислый газ (CO_2) . . .	0,04	0,03

Таким образом, из указанных газов в воздухе меньше всего углекислого газа, его содержится около 3 л на каждые 10 000 л воздуха. Все другие не указанные в таблице газы присутствуют в ещё меньших количествах.

Такой состав атмосферы непосредственно у земной поверхности. С удалением же от поверхности земли состав атмосферы изменяется в направлении уменьшения более тяжёлых газов и накопления более лёгких газов. Предполагают, что на высоте 100—200 км над земной поверхностью преобладают лёгкие газы: водород и гелий.

Главная масса воздуха сосредоточена в нижних слоях атмосферы (10—13 км), называемых тропосферой, в отличие от вышележащих слоёв — стратосферы.

Общее количество составных частей воздуха выражается примерно следующими данными.

Таблица 13

Г а з ы	В тоннах
Азот	4000000000000000
Кислород	13000000000000000
Аргон	650000000000000
Углекислый газ	3000000000000

Общий же вес атмосферы по приблизительным подсчётам составляет $5,5 \cdot 10^{15} \text{ т}$. Давление атмосферы складывается из парциальных давлений отдельных частей газовой смеси. Так, например, из давления 760 мм на долю азота, составляющего

78,10%, приходится $\frac{78,1 \cdot 760}{100} = 593,5 \text{ мм}$.

В воздухе находится большое количество микроорганизмов: бактерий, спор и др. В кубическом метре городского воздуха их насчитывается несколько тысяч, в старых зданиях и больницах — десятки тысяч; количество микроорганизмов резко уменьшается с удалением от земли.

Чрезвычайно чувствительными методами анализа установлено, что в состав пыли воздуха входят разнообразные вещества: кремнезём, гипс, фосфаты кальция, окись железа, соли галогенов, нитраты и многие другие.

Находящиеся в воздухе вещества можно подразделить на три основные группы. К первой группе относятся: азот, кислород и инертные газы; содержание этих веществ характеризуется постоянством на каждом определённом уровне атмосферы, и потому их считают постоянными частями воздуха. Ко второй группе относится углекислый газ, а также пары воды. Последние, в зависимости от различных условий, находятся в воздухе в переменном количестве. И, наконец, третью группу составляют случайные примеси воздуха: сернистый газ, аммиак, сероводород и другие газы.

Значение воздуха огромно. Жизнь на Земле почти мгновенно прекратилась бы, если бы вследствие какой-либо мировой катастрофы наша планета вдруг лишилась атмосферы. Мы не замечаем, как воздух для нас необходим. Без воды человек может прожить несколько дней, без пищи несколько недель, а без воздуха — всего лишь несколько минут. Это относится ко всему животному миру. Мир растений в такой же степени нуждается в воздухе.

Недостаток кислорода в воздухе нарушает нормальный обмен веществ в организме и вызывает расстройство нормальных его функций. С другой стороны, избыточное содержание кислорода в воздухе также вредно, ибо оно ускоряет процессы окисления веществ, образующих наше тело.

Значение воздуха велико и во многих других отношениях. Газовая оболочка Земли аккумулирует солнечную энергию и предохраняет Землю от потери тепла в мировое пространство. Этим

объясняется сравнительно высокая средняя температура земной поверхности ($+15^{\circ}$). Вследствие неодинакового поглощения солнечной энергии различными участками земной поверхности возникают ветры, которые являются неисчерпаемым источником энергии. В наше время воздушный океан используется наиболее совершенным видом транспорта — авиацией. Наконец, воздух является практически неиссякаемым источником азота и кислорода, которые, как мы увидим ниже, в настоящее время имеют исключительно важное промышленное значение.

§ 2. Физические свойства воздуха

Чистый воздух прозрачен, без цвета и запаха. В толстых же слоях воздух голубоватого цвета. Один литр воздуха, освобождённого от углекислого газа и паров воды, при нормальных условиях весит 1,293 г. Следовательно, воздух в 14,4 раза тяжелее водорода и в 773 раза легче воды. Под сильным давлением и при сильном охлаждении воздух сгущается в жидкость.

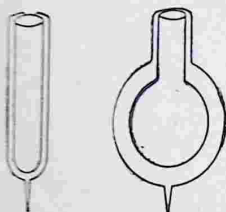


Рис. 34. Сосуды для жидкого воздуха.

Жидкий воздух представляет собой бледноглубую подвижную жидкость удельного веса 0,87 — 0,90, кипящую, смотря по составу, между -183° и -196° С. Жидкий воздух может фильтроваться через бумажный фильтр и переливаться в сосуды. Однако благодаря очень низкой температуре кипения хранить жидкий воздух возможно только в специальных сосудах с двойными стен-

ками. Такие сосуды показаны на рисунке 34.

В жидком воздухе большинство веществ теряют свои обычные свойства. Аммиак, хлор, углекислый газ и другие газы в жидком воздухе превращаются в твёрдое состояние (в виде хлопьев снега). Жидкости, такие, как керосин, спирт, эфир и др., в нём также превращаются в твёрдое состояние. Ртуть, помещённая в пробирку с жидким воздухом, приобретает большую твёрдость. Многие металлы и другие вещества при этом делаются хрупкими. Резиновый мяч при ударе разбивается на мелкие кусочки, как стеклянный. Свинцовый колокольчик становится таким же звонким, как и медный. Некоторые вещества, например киноварь, йодистая ртуть и др., меняют свойственную им окраску. Внесённая в жидкий воздух зажжённая лучинка горит гораздо энергичнее. Смоченная жидким воздухом вата сгорает со вспышкой, подобно бездымному пороху.

Жидкий воздух нашёл большое практическое применение как охлаждающее средство. Пропитанная жидким воздухом древесная мука или угольный порошок применяются в качестве взрывчатого вещества при горных работах. Особенное же значение имеет жидкий воздух как источник жидкого кислорода.

Разнообразное применение жидкого воздуха во всё увеличивающихся количествах сильно продвинуло вперёд технику его получения. Ещё в 1895 г. Линде была построена первая специальная установка для получения жидкого воздуха (рис. 35).

В начале 1945 г. пущена первая установка для получения жидкого воздуха в Институте физических проблем Академии наук СССР. Эта установка построена на совершенно новом принципе, очень высокой производительности и по целому ряду технических показателей превосходит машину Линде.

§ 3. Инертные газы

Присутствие в воздухе нескольких газов впервые было обнаружено ещё в 1785 г. Окончательно же этот вопрос был изучен только через 100 с лишним лет. В 1892 г. Рэлей обратил внимание на то, что атмосферный азот имеет плотность на 0,1% большую, чем азот, получаемый в результате разложения аммиака, мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и других химических соединений. Оказалось, что 1 л атмосферного азота весит 1,25666 г, а 1 л химически чистого азота весит 1,25055 г, т. е. разница составила 0,00611 г на литр. Это обстоятельство навело на мысль, что в воздухе имеются ещё другие газы большего молекулярного веса, чем известные в то время азот и кислород. Из воздуха Рэлей и Рамзай, независимо друг от друга, выделили *аргон* («ленивый»), так он был назван за свою полную химическую инертность.

Следующим за аргоном был открыт *гелий*. История его открытия весьма поучительна. Астроном Жансен во время полного солнечного затмения в Индии 18 августа 1868 г. при помощи спектроскопа обнаружил в составе солнечного спектра новую, очень ясную, блестящую жёлтую линию, ярко видную в протуберанцах¹ и пятнах солнца. Оказалось, что эта линия принадлежит новому, ещё не известному элементу, который был назван гелий («гелиос» по-гречески солнце). На земле гелий был открыт в минерале ураните и в составе другого минерала клевеита в 1895 г. В воздухе же гелий был обнаружен только в 1905 г.

Дальнейшие исследования привели к открытию и других инертных газов: *криптона*, *неона* и *ксенона*. А затем было обнаружено, что в результате радиоактивного распада радия, тория и актиния выделяется газообразное вещество *радон*.

¹ Протуберанцы — это светящиеся выступы над солнечной поверхностью.

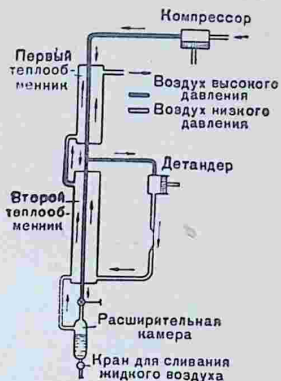


Рис. 35. Схема установки Линде.

Инертные газы — неон, аргон, криптон и ксенон — находятся только в воздухе. Гелий и радон также находятся в воздухе, но, помимо этого, они встречаются в некоторых источниках и минералах.

Аргон является самым распространённым инертным газом. На его долю приходится 99,47% по объёму всего состава инертных газов, содержащихся в воздухе.

Инертные газы обычно получаются из жидкого воздуха. Для этих целей используется разница температур кипения отдельных газов, входящих в состав жидкого воздуха.

Данные, характеризующие температуру кипения сжиженных газов, показаны в таблице.

Т а б л и ц а 14

Г а з	He	Ne	N ₂	Ar	O ₂	Kr	Xe
Температура кипения	-268°,9	-245°,9	-195°,8	-185°,7	-183°	-152°,9	-108°,1

Отбирая отдельные части (фракции) при последовательном испарении жидкого воздуха, можно выделить каждый газ в отдельности. В состав лёгкой фракции входят He и Ne. На долю их приходится 0,0023%, а последняя, тяжёлая, фракция Kr и Xe составляет всего 0,0001% по объёму. Подавляющее же количество (99,9976%) приходится на среднюю фракцию N₂, Ar и O₂. Каждая из отдельных фракций подвергается затем самостоятельной *фракционированной разгонке*.

Все инертные газы бесцветны, без запаха и вкуса. Они не вступают в химические соединения ни с одним элементом, а также не реагируют и друг с другом. Впервые советским учёным Б. А. Никитиным недавно получены некоторые соединения инертных газов и, в частности, твёрдые гидраты состава: Kr · 5H₂O, Ar · 6H₂O, Xe · 7H₂O. Инертные газы всегда находятся в атомном состоянии. Все инертные газы заметно растворимы в воде.

Инертные газы нашли важное применение. Аргон употребляется при изготовлении лампочек накаливания. Им вместо воздуха заполняют стеклянную колбу. Это исключает возможность окисления нити накала и её быстрое перегорание, а также сохраняет металл нити от распыления. Введение аргона делает электрическую лампочку более долговечной и увеличивает накал нити.

Неон в стеклянных трубках даёт красивый красный свет. Такие трубки употребляются для световых эффектов, реклам, в качестве сигнальных огней на аэромаяках, так как яркокрасный свет виден в тумане на далёком расстоянии и на него не влияют ночные туманы.

Практически особенно важен гелий. Газообразный гелий применяется для наполнения дирижаблей. Хотя подъёмная сила дирижабля, наполненного гелием, на 7% меньше подъёмной силы

дирижабля, наполненного водородом, однако это с избытком покрывается тем, что гелий совершенно безопасен в пожарном отношении. Следует также указать на применение гелия в металлургии, в водолазных работах и в промышленности взрывчатых веществ.

Остальные газы также находят практическое применение: криптон и ксенон — в рентгенологии, радон — в медицине.

§ 4. Кислород

Из всех известных нам элементов кислород является самым распространённым. В верхних слоях земли и в атмосфере на долю кислорода приходится 49,13% от общего количества всех веществ. Кислород находится в свободном состоянии только в составе атмосферы, где он, как мы уже знаем, по весу составляет 23%. При

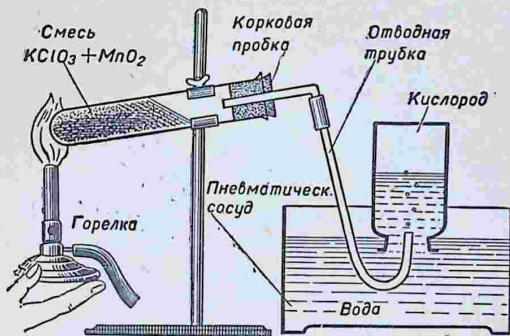
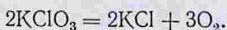


Рис. 36. Получение кислорода из хлората калия.

всей грандиозности этой цифры она составляет только 0,0001 общего содержания кислорода в земной коре, где он находится в химически связанном состоянии. Так, например, кислорода в воде около 89%, в глине 56%, в песке 53%. Кислород входит также в состав разнообразных природных окислов, а также в состав растительных и животных тканей.

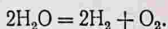
Кислород может быть получен в чистом виде различными способами. В лабораториях чаще всего для этой цели пользуются разложением бертолетовой соли KClO_3 (рис. 36). Эта соль, нагретая несколько выше температуры её плавления, начинает выделять пузырьки газообразного кислорода, который и может быть собран:



Процесс разложения бертолетовой соли протекает быстрее и при более низкой температуре, если к ней добавить небольшое количество двуокиси марганца MnO_2 . Это вещество, однако, в процессе реакции

остаётся в химически неизменённом виде. Подобные явления называются *каталитическими*, а вещества, как MnO_2 , изменяющие скорость химической реакции, но сами не расходующиеся в процессе реакции, называются *катализаторами*.

Кислород можно получить также из воды путём электролиза, т. е. разложения воды электрическим током:



Этот способ нашёл большое промышленное применение там, где электрическую энергию можно получать дёшево. Наиболее важное промышленное значение имеет упомянутый нами способ получения кислорода из воздуха посредством его предварительного сжижения и последующей фракционированной перегонки.

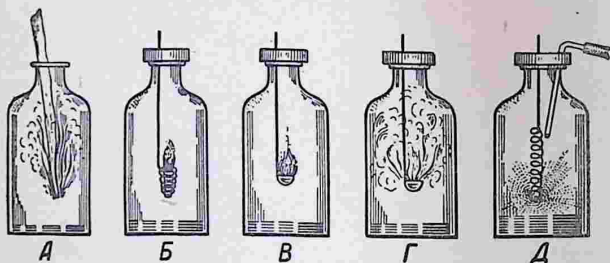


Рис. 37. В кислороде горят различные вещества:

А — лучинка; Б — уголёк; В — сера; Г — фосфор; Д — железная проволока.

Кислород — бесцветный газ, без запаха и вкуса. Его молекула состоит из двух атомов O_2 . Кислород в обычных условиях не горит, но энергично поддерживает горение: тлеющая лучинка в нём воспламеняется и горит ярким пламенем.

Если в стеклянные банки, наполненные кислородом, внести, как показано на рисунке 37, тлеющие лучинку и уголёк, то они загораются. Сера, фосфор и даже железная проволока горят в кислороде значительно ярче, чем в воздухе.

Кислород в 1,11 раза тяжелее воздуха; литр кислорода при 0° и 760 мм весит 1,429 г. Жидкий кислород имеет голубой цвет, температура его кипения -183° . Жидкий кислород обладает магнитными свойствами. Твёрдый кислород темносинего цвета, плавится при $-218,4^\circ$.

Кислород, как химический элемент, представляет собой плеяду изотопов, где наряду с подавляющим количеством атомов с массой 16 имеются также атомы с массой 17 (0,04%) и 18 (0,20%).

Кислород растворим в воде, причём с повышением температуры, как и для всех остальных газов, его растворимость понижается. При 0° в 100 объёмах воды растворится около 5 объёмов кислорода,

а при 20° — только около 3 объёмов. Это обстоятельство имеет огромное значение для жизни в водоёмах — рыбы, растения и другие организмы используют для дыхания растворённый в воде кислород. Водоёмы холодных и умеренных поясов обогащаются кислородом постепенно, ещё до их замерзания, за счёт увеличения растворимости кислорода по мере понижения температуры водоёмов. Таким путём обеспечивается необходимый для жизни водоёмов зимний запас кислорода.

Кислород атмосферы играет исключительную роль в жизни живых организмов, в том числе и в жизни человека, так как в результате процессов окисления органических веществ крови выделяется тепло, крайне необходимое для жизненных процессов.

Образующийся при этом углекислый газ выделяется организмом в воздух.

Взрослый человек ежедневно поглощает при дыхании примерно 750 г, или 580 л, кислорода, что соответствует вдыханию приблизительно 3000 л воздуха.

Вследствие большой химической активности кислород взаимодействует с огромным большинством простых и сложных веществ. Подобные процессы мы наблюдаем повсеместно. Металлы, взаимодействуя с кислородом, покрываются ржавчиной. Этот процесс, называемый *коррозией*, является грозным бичом технического прогресса. От коррозии ежегодно погибают многие миллионы тонн разнообразных металлов.

Органические остатки в результате воздействия кислорода подвергаются гниению и тлению. Это благотворный акт, где кислород оказывает неоценимую услугу, иначе мир был бы завален трупами.

Особенно большое значение имеет *горение*. Горение представляет собой процесс быстрого окисления, который обычно сопровождается выделением тепла и света.

Следует иметь в виду, что окисляются вещества при взаимодействии не только с кислородом, но и с другими элементами. Так, например, взаимодействие железа с серой (после предварительного нагревания), сурьмы с хлором и т. п. — все эти реакции также реакции окисления. Количество выделяющегося при горении тепла зависит от природы материала.

Горючие вещества обычно предварительно нагревают до *температуры воспламенения*. Образующееся при горении веществ пламя представляет собой раскалённые газы или твёрдые частицы горючего вещества. От количества этих частиц и зависит яркость пламени.

Температура воспламенения у различных веществ сильно колеблется: например жёлтый фосфор на воздухе загорается при температуре около 50°, дерево — при 270°, уголь — около 350°, смесь же газообразных водорода и кислорода воспламеняется при температуре около 700°, а магний — около 800°. После начала воспламенения вещества процесс горения будет продолжаться непрерывно только в том случае, если температура горения будет выше

температуры его воспламенения. Именно так происходит при горении дров, нефти, угля, магниевой ленты и др.

Не следует думать, что процессы окисления сопровождаются всегда выделением тепла. Имеются и такие процессы окисления, которые идут лишь с поглощением тепла. К этому типу следует отнести, например, соединение азота с кислородом. Процесс образования окиси азота NO происходит только при очень высоких температурах в пламени вольтовой дуги. Очевидно, в атмосфере солнца, где температура на его поверхности достигает 6000° , кислород и азот не существуют как свободные газы нашей земной атмосферы, а находятся в виде химического соединения — окислов азота.



Рис. 38. Установка для кислородно-ацетиленовой сварки.

Кислород играет очень большую роль не только в природе, но и в технике. Горение является одним из основных источников энергии, обеспечивающей технологические процессы современной промышленности. Но для горения, как мы знаем, потребляется кислород воздуха. В последнее время

большое значение в промышленности и других областях техники имеет чистый кислород, особенно для получения высоких температур, например в установках для кислородно-ацетиленовой сварки (рис. 38). При вдувании сжатого кислорода (через внутреннюю трубку горелки) в горящий водород или ацетилен (через боковой вход) получается голубоватое острое пламя, температура которого доходит до 3000° .

Такое восстановительное пламя употребляют для сварки металлов.

При автогенной резке железа, стали и других металлов к горелке добавляется третья внутренняя трубка. Когда металлическая поверхность разогреется пламенем горелки, по третьей внутренней трубке пускается кислород; металл при этом начинает ярко гореть и быстро плавиться. Так как внутренняя трубка для выхода газа делается узкой, разрез металла получается очень ровным и чистым. Этим способом режут толстые стальные листы, остовы мостов, зданий и кораблей. Резку можно вести и под водой. В машиностроительной промышленности автогенным способом быстро режут толстые листы и полосы стали толщиной в несколько сантиметров. Также быстро сваркой крепят друг к другу и отдельно вырезанные детали. При таком методе работы сооружение отдельных конструкций ускоряется в несколько раз.

Грандиозные перспективы открывает применение кислорода для интенсификации промышленных процессов. Применение у нас в Союзе кислородного дутья в доменном и мартеновском процессах

показало, что производительность выплавки при этом может быть увеличена в два раза. Кроме того, заметно снижается расход кокса и улучшается качество чугуна.

Чистый кислород нужен также при высотных полётах и подводных работах. Применяется кислород и в медицине.

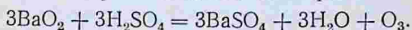
§ 5. Озон

При освещении воздуха ртутной кварцевой лампой, богатой ультрафиолетовыми лучами, а также при пропускании искры «тихого электрического разряда» через сухой газообразный кислород появляется характерный запах.

Этот запах вызван образующимся из кислорода особым газом — *озоном* (что по-гречески означает «пахнущий»).

В природе происходит постоянное образование озона. В небольших количествах он образуется в воздухе во время грозы. Особый запах хвойных лесов объясняется также присутствием озона, который здесь получается в результате окисления смолистых веществ деревьев. На прямом солнечном свете под влиянием ультрафиолетовых лучей также происходит образование озона. Особенно интенсивно идёт этот процесс в верхних слоях атмосферы. Последнее обстоятельство играет исключительно важную роль в природе. Известно, что ультрафиолетовые лучи обладают чрезвычайно разрушительным действием на органические ткани. Между тем органическая жизнь вполне хорошо развивается на поверхности нашей планеты. Это объясняется тем, что атмосфера отличается способностью поглощать ультрафиолетовые лучи, не допуская их избытка до поверхности Земли.

Озон можно также получить действием при низкой температуре концентрированной серной кислоты на перекись бария (BaO_2):



При этом процессе кислород частично выделяется в атомарном состоянии (O). Кислород и некоторые другие элементарные газы, например водород, хлор и пр., когда они находятся в атомарном состоянии, т. е. в форме отдельных атомов, обладают исключительно высокой химической активностью. Желая подчеркнуть это активное состояние газов, говорят: *атомарный кислород* (водород, хлор и др.), или *кислород в момент выделения*.

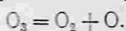
Атомарный кислород O при образовании озона группируется в сложные трёхатомные молекулы. Молекула озона имеет кольце-

образное строение: .

Озон — голубоватый газ с характерным запахом. Молекула озона состоит из трёх атомов O_3 , поэтому он в 1,5 раза тяжелее кислорода. Озон растворяется в воде значительно лучше, чем кислород. В малых количествах он очень полезен, так как убивает микробов, плесень, грибки и другие микроорганизмы, но в больших

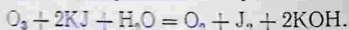
количествах вызывает раздражение слизистых оболочек, особенно дыхательных путей. При температуре жидкого воздуха озон может сгуститься и даже затвердеть. Температура кипения жидкого озона — -112° , вследствие чего он легко может быть отделён от жидкого кислорода.

Жидкий и особенно твёрдый озон является сильно взрывчатым веществом. Характерной особенностью озона является его высокая окислительная способность. Это связано с тем, что озон представляет собой неустойчивое вещество, которое даже при обыкновенной температуре превращается обратно в кислород:



Наряду с молекулярным кислородом при этом образуется и атомарный кислород, который и является сильным окислителем. В озоне многие органические вещества разрушаются, красители обесцвечиваются, аммиак NH_3 переходит в азотную кислоту HNO_3 .

Для обнаружения озона служит весьма чувствительная реакция его с раствором йодистого калия KI в присутствии крахмала или же просто влажная йодо-крахмальная бумажка:



Образующийся при этом свободный йод обладает способностью окрашивать раствор крахмала в интенсивно синий цвет, что и служит доказательством присутствия озона.

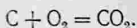
Кислород (O_2) и озон (O_3) существенно отличаются по своим свойствам, хотя они и состоят из одного и того же элемента — кислорода. Подобное явление, в результате которого один и тот же элемент образует несколько простых веществ, называется аллотропией.

Благодаря своим окислительным способностям озон нашёл весьма широкое применение. Им дезинфицируют и освежают театры, холодильные камеры, тоннели метро и др. Этот же метод озонирования применяется для очистки питьевых и сточных вод, для отбели тканей и других материалов.

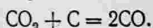
§ 6. Основные классы неорганических соединений

Разберём химическую сторону явления горения в кислороде.

Как мы знаем, тлеющая лучинка в кислороде вспыхивает и горит ярким пламенем. При этом происходит разложение дерева с образованием горючих продуктов. По мере выгорания летучих продуктов, относящихся к органическим соединениям, получается уголь, который сам горит без пламени, с образованием углекислого газа CO_2 :



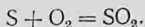
При избытке кислорода горение угля усиливается. При недостатке его углекислый газ взаимодействует с углем, в результате чего образуется окись углерода CO :



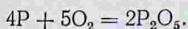
Оксись углерода затем сама сгорает голубоватым пламенем и образует углекислый газ:



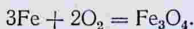
Сера в кислороде горит ярким синим пламенем, которое образуется раскалёнными частичками испарившегося вещества. Продуктом горения серы является сернистый газ SO_2 :



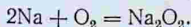
Особенно яркое пламя наблюдается при горении в кислороде фосфора. В этом случае продуктом горения является фосфорный ангидрид P_2O_5 , представляющий собой твёрдый белоснежный порошок, раскалённые частички которого и обуславливают ослепительную яркость пламени:



Раскалённая железная спираль в кислороде загорается, разбрасывая во все стороны искры, которые представляют собой окалину, или окисел железа Fe_3O_4 :



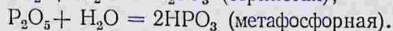
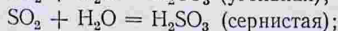
Другие металлы, в частности калий, натрий, также горят в кислороде, горение их происходит чрезвычайно энергично и может привести к взрыву. В результате горения натрия получается перекись натрия Na_2O_2 :



Продуктами горения элементов в кислороде являются CO_2 , SO_2 , P_2O_5 , Fe_3O_4 , Na_2O_2 , которые называются *окислами*.

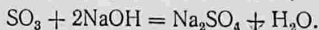
Окислы можно растворить в воде и испытать при помощи лакмуса. Фиолетовый раствор лакмуса, добавленный в банки, где растворялись продукты горения неметаллов CO_2 , SO_2 , P_2O_5 , принимает красноватую окраску. Если осторожно попробовать эти растворы на вкус, то они все окажутся кисловатыми.

Характер этих растворов объясняется тем, что продуктами взаимодействия окислов неметаллов с водой являются кислоты:



Большинство соединений неметаллов с кислородом образует группу кислотных окислов, которые называются *ангидридами кислот*. Но ангидридами кислот могут быть и высшие кислородные соединения тяжёлых металлов, например хромовый ангидрид CrO_3 , марганцевый ангидрид Mn_2O_7 и др.

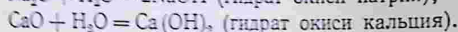
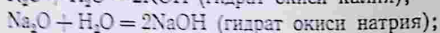
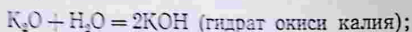
Кислотные окислы характеризуются тем, что все они взаимодействуют со щелочами, образуя соответствующие соли. Например:



Все элементы, проявляющие переменную валентность, могут образовать различного характера окислы, соответствующие данной степени валентности. В случае неметаллов, окислу элемента с *низшей* валентностью даётся окончание *-истый*, а окислу, в состав которого входит элемент с *высшей* валентностью или элемент с *постоянной* валентностью, даётся окончание *-ный* или *-вый*. Например: SO_2 — сернистый ангидрид; SO_3 — серный ангидрид; As_2O_3 — мышьяковистый ангидрид; As_2O_5 — мышьяковый ангидрид; CO_2 — углекислый ангидрид; SiO_2 — кремниевый ангидрид.

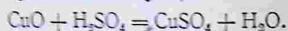
Водные растворы окислов металлов (K_2O , Na_2O , CaO и др.) при их исследовании показывают другие свойства. Фиолетовый раствор лакмуса в этом случае принимает синюю окраску. Бесцветный спиртовой раствор другого индикатора, *фенолфталеина*, в присутствии растворимых окислов металлов окрашивается в яркомалиновый цвет. Такие растворы не обладают кислым вкусом, но зато некоторые из них на ощупь мылкие.

Отмеченные особенности объясняются тем, что окислы этих металлов при взаимодействии с водой дают *щёлочи*, которые относятся к классу оснований.



Соединения металлов с кислородом — основные окислы; исключение составляют лишь высшие кислородные соединения тяжёлых металлов (CrO_3 , Mn_2O_7).

Основные окислы, в отличие от кислотных, взаимодействуют с кислотами, образуя соответствующие соли. Например:



При названии окислов металлов, в случае если они образованы элементом *низшей* валентности, применяется слово *закись* и в остальных случаях — слово *окись*, например: Na_2O — окись натрия, CaO — окись кальция, Fe_2O_3 — окись железа, FeO — закись железа.

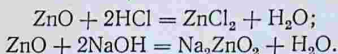
Окислы многих элементов могут получаться в результате их нагревания, а в некоторых случаях сжигания в присутствии кислорода. Так, например, медь при её нагревании с кислородом не горит, но постепенно окисляется, превращаясь при этом в хрупкое вещество чёрного цвета. Для так называемых *благородных металлов* (например, серебра, золота, платины и др.) окислы могут быть получены только косвенным образом. Эти металлы на воздухе не окисляются.

Некоторые элементы образуют целый ряд окислов. Например, азот образует пять видов окислов, соответствующих всем пяти его валентным состояниям: N_2O — закись азота; NO — окись азота; N_2O_3 — трёхокись азота (или ангидрид азотистой кислоты HNO_2); NO_2 — двуокись азота; N_2O_5 — пятиокись азота (или ангидрид азотной кислоты HNO_3).

Некоторые металлы способны давать соединения, в которых, судя по валентности данного металла, кислорода оказывается как бы избыточное количество, например BaO_2 , CaO_2 . Такие соединения называются **перекисями**, у них, как и у молекулы озона, существует валентная связь между атомами кислорода. Перекиси при нагревании способны отдавать свой избыточный кислород, а сами при этом превращаются в окислы:



Помимо окислов кислотных и основных, существуют ещё промежуточные — **амфотерные окислы**, которые обладают свойствами и основных, и кислотных окислов; например ZnO , PbO , SnO_2 и др. Такие окислы взаимодействуют и с кислотами, и со щелочами:



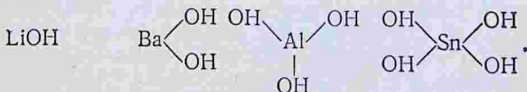
При взаимодействии со щелочами получают соответственно соли цинковой кислоты Na_2ZnO_2 , свинцовой кислоты Na_2PbO_2 и оловянной кислоты Na_2SnO_3 .

Подавляющее большинство окислов тем или иным способом может участвовать в образовании солей, поэтому их называют **солеобразующими**. Некоторые же, как, например, окись азота NO , окись углерода CO , не проявляют такой способности и называются **несолеобразующими**, или **индифферентными**, окислами.

Основания. Продуктами взаимодействия окислов металлов с водой являются основания, или гидраты окислов металлов:



Основания характеризуются тем, что в состав молекулы этих веществ наряду с металлом входит группа **ОН**, называемая **гидроксил**, или **водным остатком**. Именно гидроксил является носителем характерных свойств оснований. В гидроксиде двухвалентный кислород соединён только с одним атомом водорода, а поэтому в целом — **ОН** является одновалентноотрицательной группой. Число гидроксильных групп соответствует валентности металла. Для металлов различной валентности основания могут быть представлены следующими структурными формулами:



Основания отличаются друг от друга по растворимости в воде. Большинство из них вещества, трудно растворимые.

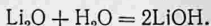
Таковы, например: Cu(OH)_2 , Fe(OH)_3 и др. Меньшее число оснований в воде растворяется; такие основания называются

щелочами. Среди них плохо растворимая в воде Ca(OH)_2 — едкая известь и лучше растворимый Ba(OH)_2 — едкий барий. Хорошо растворимы в воде окислы калия и натрия: KOH — едкое кали, NaOH — едкий натр.

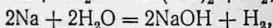
Все щёлочи имеют ряд им присущих общих свойств. Например, водные растворы оснований окрашивают лакмус в синий цвет, а бесцветный раствор фенолфталеина — в малиновый. На ощупь они мылки. Бумагу, ткань (особенно шерстяную), кожу и другие органические вещества щёлочи разрушают.

Основания получают различными способами:

1. Взаимодействием окислов некоторых металлов с водой:

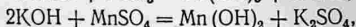
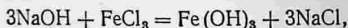


2. Взаимодействием некоторых металлов с водой:



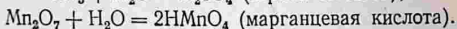
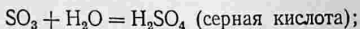
при этом всегда наблюдается выделение газообразного водорода (H_2).

3. Действием раствора щелочей на водные растворы солей соответствующих металлов:



в этом случае металлы взятых соединений меняются своими местами.

Кислоты. Окислы неметаллов, а также высшие кислородные соединения некоторых тяжёлых металлов (CrO_3 , Mn_2O_7 и др.) при взаимодействии с водой дают соединения, относящиеся к классу кислот.



Известны многие кислоты: HNO_3 (азотная), H_2CO_3 (угольная), H_2SO_3 (сернистая), HClO_4 (хлорная), H_3BO_3 (борная), H_2SiO_3 (кремниевая), H_3PO_4 (фосфорная), H_3AsO_4 (мышьяковая), H_3AsO_3 (мышьяковистая) и др.

Кроме перечисленных здесь *минеральных* (неорганических) кислот, имеется большое число так называемых *органических кислот*. Ещё с древности известна, например, уксусная кислота (CH_3COOH), образующаяся при скисании вина. Муравьиная кислота (HCOOH) содержится в теле красных муравьёв, в жале ос и пчёл. Кислоты лимонная, винная и яблочная обуславливают кислый вкус незрелых плодов; в кислом молоке содержится молочная кислота и др.

В состав всех перечисленных выше кислот входит кислород, и поэтому все они относятся к группе *кислородных кислот*. Менее распространённой группой являются так называемые *бескислородные кислоты*, которые получают растворением некоторых водородсодержащих газов в воде; к этой группе относятся кислоты: HCl — соляная, или хлористоводородная; HF — плавиковая, или фтористо-

водородная; HBr — бромистоводородная; HI — йодистоводородная; HCN — синильная, или цианистоводородная; H₂S — сероводородная.

Кислородные и бескислородные кислоты обладают одинаковыми свойствами: их водные растворы обладают кислым вкусом, откуда и происходит их название; все они окрашивают раствор лакмуса в красный цвет, а жёлтый раствор метилоранжа в розовый цвет; в своём составе все они имеют атомы водорода; именно атомы водорода и являются носителями их кислотных свойств.

Наиболее характерной особенностью *всех кислот* является их способность замещать свой водород на металл с образованием солей. Количество таких атомов водорода определяет так называемую *основность кислот*. В зависимости от количества в молекуле кислоты атомов водорода, способных замещаться металлом, кислоты делятся на группы:

Одноосновные: HNO₂, HNO₃, HCN, HCOOH, CH₃COOH и др.

Двухосновные: H₂CO₃, H₂SO₄, H₂SO₃, H₂SiO₃, H₂S и др.

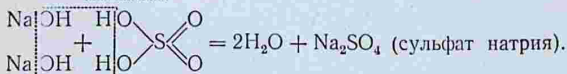
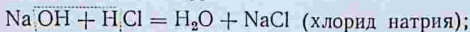
Трёхосновные: H₃PO₄, H₃AsO₃, H₃BO₃ и др.

Кислоты имеют очень большое значение. Азотная, серная, соляная и фосфорная кислоты являются необходимейшими продуктами в целом ряде отраслей промышленности.

Реакция нейтрализации. Рассмотренные нами классы соединений: основания и кислоты — обладают взаимно противоположными свойствами. При их взаимодействии друг с другом в известных условиях можно добиться такого состояния, при котором раствор перестаёт обладать как кислотными, так и основными свойствами, он становится нейтральным.

*Реакция получения нейтрального раствора называется **нейтрализацией**.*

Для растворов едкого натра соляной и серной кислот она может быть выражена такими уравнениями:

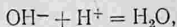


Нейтральные растворы не показывают ни одного из свойств, присущих основаниям и кислотам. Это можно обнаружить при помощи индикаторов, окраска которых в зависимости от реакции среды приводится в следующей таблице.

Таблица 15

Название индикатора	Цвет индикатора в различной среде		
	щелочной	нейтральной	кислой
Лакмус	синий	фиолетовый	красный
Фенолфталеин	малиновый	бесцветный	бесцветный
Метилоранж	жёлтый	жёлтый	розовый

При взаимодействии кислоты со щёлочью получаются соль и вода. В обоих приведённых выше уравнениях реакции нейтрализации пунктиром обведены части молекул кислоты и основания, которые соединяются с образованием воды, это ион гидроксила и ион водорода:



как раз те части, которые являются носителями «щелочных» свойств (OH^- — у оснований) и «кислых» свойств (H^+ — у кислоты). В результате реакции они входят в состав нейтральной молекулы воды.

Реакция нейтрализации нашла широкое применение для количественного определения щелочей и кислот методом титрования в *объёмном анализе*. Для этой цели чаще всего берут нормальный раствор (N), в литре которого содержится грамм-эквивалент данного вещества. Для большей точности определения используют растворы разбавленные — *децинормальные* (0,1N) и *центинормальные* (0,01 N).

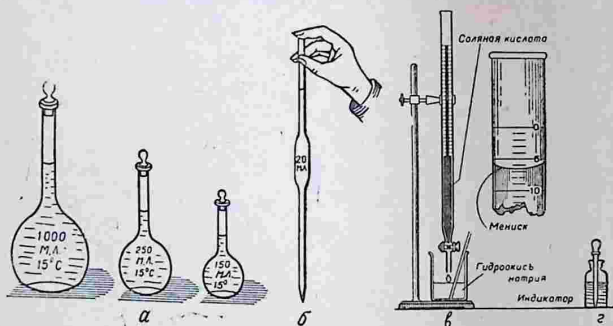


Рис. 39.

а — мерные колбы; б — пипетка; в — бюретка для титрования.

При анализе посредством титрования употребляют специальную измерительную посуду, показанную на рисунке 39. Мерные колбы а служат для приготовления как титрованных, так и испытуемых растворов. Пипеткой б берётся определённый объём испытуемого раствора для титрования. Титрование производится при помощи бюретки в, куда наливается титрованный раствор точно до нулевой метки вверху.

Сам анализ выполняется следующим образом. Небольшой кусочек, например 1,5 г, продажного едкого натра отвешивается на весах; навеска растворяется в мерной колбе на 200 см³, дистиллированная вода приливается точно до метки. После тщательного перемешивания 20 см³ испытуемого раствора при помощи пипетки переносятся в стаканчик для титрования. Нетрудно рассчитать, что для определения взята десятая часть исходной навески, т. е. 0,1500 г. В стаканчик добавляют несколько капель индикатора и титруют из бюретки децинормальным раствором серной кислоты, осторожно пользуясь нижним крапом, т. е. добавляют маленькими порциями этот раствор. Приравниваются так, чтобы момент перехода окраски индикатора в эквивалентной точке происходил от одной капли. Эта точка и будет соответствовать определённому объёму титрованного раствора, расход которого устанавливается по делениям бюретки.

Дальше производят расчёт. Допустим, что на титрование 20 см³ испытуемого раствора (0,1500 г NaOH) пошло 28 см³ децинормального раствора H₂SO₄. В результате титрования израсходовано серной кислоты 0,0049 г × 28 = 0,1372 г. На основании уравнения реакции нейтрализации можно определить, какое количество NaOH действительно содержалось в 20 см³ испытуемого раствора.

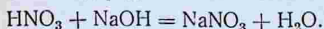
$$\begin{array}{rcl} \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{М. В. } 98 & & \text{М. В. } 80 \\ 98 - 80 & & 0,1372 \cdot 80 \\ 0,1372 - x, & \text{откуда } x = & \frac{98}{98} = 0,1120 \text{ г NaOH.} \end{array}$$

По данным анализа продажный едкий натр оказался недостаточно чистым. В 0,1500 г едкого натра оказалось NaOH 0,1120 г, или 74,6%.

Подобным же образом можно было бы установить и состав продажных кислот, применяя при этом в качестве титрованного раствора 0,1N NaOH.

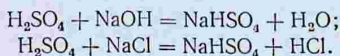
Соли. Из реакции нейтрализации следует, что соли можно рассматривать как производные кислот, в которых водород замещён металлом. Существуют пять типов солей: средние, кислые, основные, двойные и комплексные.

Средние соли получаются в том случае, когда в кислоте происходит полное замещение водорода атомами металла:



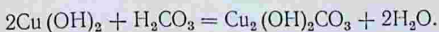
К солям этого типа относятся, например: KNO₃ (нитрат калия), NaCl (хлорид натрия), CaSO₄ (сульфат кальция), K₃PO₄ (фосфат калия), CH₃COONa (ацетат натрия) и др.

Кислые соли получаются в результате частичного замещения водорода в кислоте металлом:



К этому типу солей относятся, например: NaHSO₄ (бисульфат натрия, или гидросульфат натрия); NaHCO₃ (бикарбонат натрия, или гидрокарбонат натрия); KH₂PO₄ (бифосфат калия, или гидрофосфат калия) и др.

Основные соли получаются в тех случаях, когда для нейтрализации основания взято недостаточное количество кислоты. При этом оказывается, что часть гидроксидов остаётся незамещёнными кислотными остатками:



К основным солям относятся например: Cu₂(OH)₂CO₃ (основной карбонат меди); Al(OH)SO₄ (основной сульфат алюминия, или алюминий гидрооксисульфат).

Двойные соли, как и рассматриваемые ниже комплексные соли, являются сложными молекулярными образованиями. Молекулы этих соединений обычно образованы комбинацией нескольких молекул различных по составу солей. Эти типы солей являются чрезвычайно распространёнными, и некоторые из них имеют очень важное значение. К типу двойных солей относятся, например: CaCO₃ · MgCO₃ (доломит); KCl, MgCl₂ · 6H₂O (карналит); Al₂(SO₄)₃ · K₂SO₄ · 24H₂O (квасцы) и др.

Часто двойные соли кристаллизуются со многими молекулами воды.

Комплексные соли с внешней стороны напоминают двойные соли. Представителем этого типа соединений является, например, железистосинеродистый калий $K_4[Fe(CN)_6]$ (жёлтая кровяная соль).

Существенным отличием комплексных от двойных солей является то, что последние оказываются весьма неустойчивыми соединениями. Например, в водном растворе сложная молекула двойной соли, как правило, перестаёт существовать, а получается смесь двух нормальных солей, входивших в состав молекулы двойной соли. Комплексные соли очень прочные; их основная часть молекулы, которая обычно заключается в квадратные скобки, в водных растворах сохраняется даже при довольно высоком нагревании.

Подавляющее число известных сейчас неорганических соединений относится к типу комплексных солей. Об их строении более подробно будет сказано в дальнейшем.

Кроме разобранных выше реакции нейтрализации, при которой происходит образование соли, существуют и другие способы получения солей.

Многие металлы непосредственно реагируют с кислотой, при этом получается соль и газообразный водород, например:



Почти все окислы металлов способны реагировать с сильными кислотами (HCl , HNO_3 , H_2SO_4), причём получается вода и соль:



Соли могут получаться также в результате взаимодействия амфиотера кислоты с основным окислом или с основанием:



Существуют ещё и другие способы получения солей.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И ЗАДАЧИ

1. Какие газы находятся в воздухе?
2. Каким способом из жидкого воздуха можно выделять отдельные газы?
3. Почему элементы нулевой группы называются инертными?
4. Какими способами получают чистый кислород?
5. В чём состоит процесс горения?
6. Охарактеризуйте продукты горения известных вам веществ, напишите уравнения реакции их образования.
7. Составьте кислород и озон.
8. Дайте определение основных классов соединений: окислы, основания, кислоты и соли.
9. Перечислите важнейшие признаки этих классов соединений.
10. Назовите способы получения нерастворимых в воде оснований, например $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$ и др.
11. Приведите следующие соединения: BaO , HCl , $Al(NO_3)_3$, H_3PO_4 , $KHCO_3$, $BiONO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $MgSO_4$.
12. Вычислите, какой чистоты продажный KOH , если на титрование его 0,2500 г израсходовано 45 см³ 0,1 N соляной кислоты?

ГЛАВА IV

ВОДОРОД. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ВОДА

§ 1. Водород, его получение и свойства

Водород очень распространён в природе. На его долю приходится 1% веса земной коры. Некоторое количество водорода в свободном состоянии находится в верхних слоях атмосферы. Водород находится также в вулканических газах, в болотном газе, газах угольных копей и др. Однако большее его количество в природе встречается в связанном состоянии. Наиболее распространённое соединение водорода — вода H_2O . С серой водород образует сероводород H_2S .

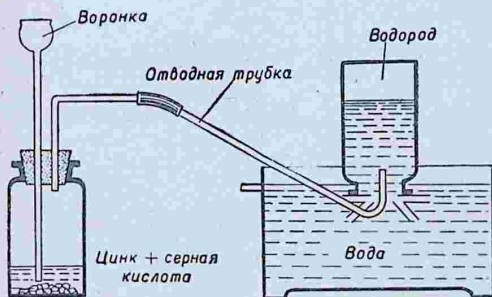


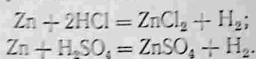
Рис. 40. Получение водорода из кислоты.

Известно значительное количество соединений, называемых углеводородами, которые входят в состав нефтей и нефтяных газов. Органические вещества, в том числе и вещества, образующие живую ткань животных и растений, содержат также водород.

Водород широко распространён и в космосе. При помощи спектроскопических исследований его присутствие установлено в атмосфере солнца и звёзд, где он находится в свободном состоянии. Метеоритные железо и камни обычно содержат включения водорода.

Наиболее старинный способ получения водорода, пользующийся и в настоящее время широким распространением в лабораториях,

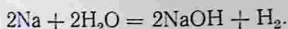
основывается на действии некоторых металлов на разбавленные кислоты (соляную, серную) (рис. 40). Обычно теперь для этого употребляется гравированный цинк:



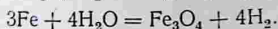
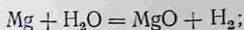
В обоих случаях выделяется газообразный водород, а цинк, заместив водород в кислотах, образует соли: хлорид цинка ZnCl_2 и сульфат цинка ZnSO_4 .

В лаборатории водород по этой реакции получают в *аппарате Киппа* (рис. 41).

Различными способами водород может быть получен из воды. Металлы натрий, калий, кальций с большой энергией взаимодействуют с водой; при этом не только выделяется водород, но и образуется щёлочь:



Разлагают воду и другие металлы: магний, цинк, железо:



Но эти металлы выделяют водород из воды только при нагревании.

Широко распространён способ получения водорода из воды разложением её электрическим током (электролизом).

Водород не имеет запаха и цвета. Он в 14,4 раза легче воздуха: литр водорода (при 0° и 760 мм давления) весит всего 0,08988 г. Водород — самый лёгкий газ, поэтому он принимается за единицу плотности всех других газов.

Как самый лёгкий из газов, водород отличается чрезвычайной подвижностью своих молекул. Скорость диффузии его в четыре раза больше диффузии кислорода.

Из физических свойств водорода следует обратить внимание на его растворимость. В воде водород растворяется почти в два раза меньшем количестве, чем кислород. В 100 объёмах воды при 20° растворяется его 1,8 объёма. Водород совсем не растворяется в каучуке. Это его свойство имеет важное практическое значение, так как водородом наполняются аэростаты, оболочка которых делается из прорезиненной ткани. Водород очень хорошо поглощают некоторые металлы: Ni, Pd, Pt. Один объём палладия может поглотить до 600 объёмов, а мелко размельчённая платина или никель

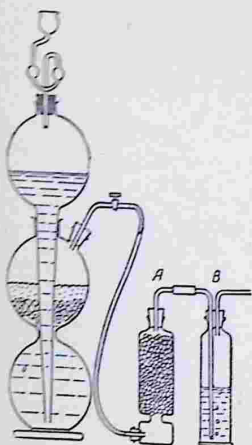
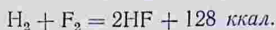


Рис. 41. Аппарат Киппа с осушительными склянками (А и Б).

поглощают до 3000 объёмов водорода. Мелко раздроблённая платина при насыщении водородом сильно раскаляется, и водород при этом даже загорается. До изобретения спичек этим способом добывали огонь в специальном приборе, который известен под названием *огниво Дёберейнера*.

В химическом отношении водород довольно своеобразный. Он весьма энергично соединяется с фтором:



Образование фтористого водорода HF проходит со взрывом и выделением большого количества тепла. С хлором такая реакция происходит только на свету. Подожжённый на воздухе водород сгорает, образуя воду (рис. 42).

При прямом взаимодействии водорода с некоторыми химически активными металлами (Li, Na, K, Ca) получаются солеобразные соединения, называемые *гидридами* (LiH, NaN, KN, CaH₂).

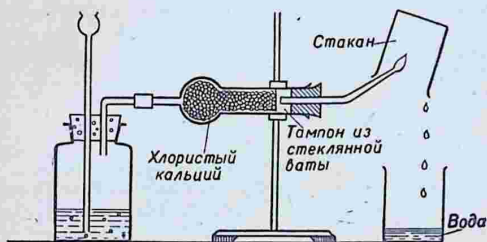


Рис. 42. Горение водорода.

Молекула обыкновенного водорода, как уже неоднократно отмечалось, состоит из двух атомов H₂. Молекула эта — довольно прочное образование: она разлагается на отдельные атомы только при температуре около 2000°:



При этой температуре реакция *обратима*, т. е. протекает в обоих направлениях: одновременно разлагается столько молекул водорода, сколько их образуется в результате соединения из свободных атомов водорода.

Распад молекулы вещества под влиянием температуры называется термической диссоциацией.

Атомарный водород, образующийся при химической реакции его получения, очень активен и непосредственно может вступать в соединения со многими элементами. При нагревании водород способен отнимать кислород от химических соединений. Так, например, если пропускать ток водорода через накалённый чёрный поро-

шок окиси меди CuO , то водород с кислородом образует воду, а медь выделяется в свободном состоянии:



Реакции, подобно рассмотренной, называются *восстановительными*. Сущность реакции восстановления заключается в присоединении восстанавливающимся веществом (Cu^{++}) электронов, которые отдаёт восстановитель (H_2). В этом смысле реакции восстановления противоположны реакциям *окисления*. Как правило, реакции восстановления и окисления протекают совместно — сопряжённо.

Водород широко применяется в ряде отраслей промышленности. Он используется в азотной промышленности для синтеза аммиака. Превращение жидких растительных жиров в твёрдые (гидрогенизация), играющее важную роль в пищевой и мыловаренной промышленности, осуществляется при помощи водорода. Приобретающий всё большее значение способ превращения твёрдого топлива в жидкое также основан на применении водорода. В составе газов — водяного, светильного — водород применяется как топливо. Лёгкость этого газа используется в мирное время для наполнения дирижаблей, а в военное — аэростатов воздушного заграждения для защиты важных объектов от нападения с воздуха.

§ 2. Скорость химических процессов

Как уже указывалось, при обычных условиях водород с кислородом не вступают в соединение. Но стоит повысить температуру до 700° , как смесь двух объёмов водорода и одного объёма кислорода мгновенно со взрывом соединяется с образованием паров и выделением большого количества тепла:



При температуре 700° реакция между кислородом и водородом протекает с очень большой скоростью, почти мгновенно (взрыв), тогда как ниже этой температуры скорость реакции сильно замедлена.

Скоростью химической реакции принято считать изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Обычно концентрацию выражают в грамм-молекулах вещества в литре, а время — в секундах, минутах, часах и годах.

Скорость химических процессов колеблется в огромных пределах. Примером весьма медленных химических реакций, совершающихся сотнями тысяч лет, может служить образование торфа, каменного угля, нефти при разложении растительных и животных остатков без доступа воздуха в недрах земли. Значительно быстрее совершаются процессы разложения органических веществ при действии кислорода воздуха. Ещё быстрее протекают процессы горения. Примером реакций, протекающих в тысячные доли секунды, являются взрывы.

Из всех факторов, определяющих скорость химических процессов, концентрация веществ и температура имеют наибольшее значение.

Зависимость скорости реакции от концентрации веществ определяет закон действия масс:

Скорость химической реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для общего случая, когда x молекул A реагирует с y молекул B и образуется z молекул C , закон действующих масс выражается так:

$$v = K[A]^x \cdot [B]^y,$$

где v — скорость реакции $[A]$ и $[B]$ — молярные концентрации реагирующих веществ, K — константа, характеризующая скорость реакции.

Скорость реакции образования воды из водорода и кислорода можно записать так:

$$v_1 = K[H_2]^2 \cdot [O_2].$$

Каждая реакция, как известно, начинается со столкновений молекул реагирующих веществ друг с другом. Увеличение концентрации способствует таким столкновениям. В этом же направлении действует и повышение температуры, так как при этом условии возрастает скорость движения молекул, а следовательно, возрастает и число их столкновений.

Известно, что с повышением температуры скорость химических процессов сильно возрастает. На основе исследований установлено следующее правило: *повышение температуры на 10° увеличивает скорость реакции приблизительно в два раза.*

Для уяснения этого положения рассмотрим реакцию образования воды, зависимость этой реакции от температуры.

Гремучая смесь водорода и кислорода при комнатной температуре в реакцию совсем не вступает. При нагревании смеси в стеклянном баллоне до 518° по прошествии двух часов соединяется около 60% всего водорода и кислорода с образованием водяных паров. При 508° то же количество прореагирует лишь по прошествии четырёх часов, а при повышении температуры на 100° реакция ускорится приблизительно в 1000 раз, или потребуются всего лишь семь секунд.

В таблице 16 даётся примерная скорость химической реакции образования воды при различных температурах.

Таблица 16

Температура	Время
18°	230 миллиардов лет
118°	230 миллионов лет
218°	230 тысяч лет
318°	230 лет
418°	81 день
518°	2 часа
618°	7 секунд
718°	0,007 секунды

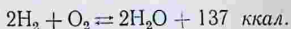
Образовавшиеся пары воды при определённых температурных условиях могут распасться или, как говорят, продиссоциировать на свои составные части: на водород и кислород. Экспериментально установлено, что этот процесс диссоциации начинает идти уже при

1300°. Однако количество распавшихся молекул при этих температурных условиях очень мало и составляет всего три весовые части на 100 000 весовых частей водяного пара. При повышении температуры степень диссоциации водяных паров весьма сильно возрастает, при 3000° достигает 12%.

Из свойства водяных паров разлагаться при высоких температурах следует, что обратный процесс, т. е. соединение водорода и кислорода в воду при этих температурах, не может быть полным. При 3000° лишь 88% гремучей смеси вступит в соединение, образуя воду, и по окончании реакции в этом случае мы будем иметь смесь, состоящую из водяных паров, водорода и кислорода.

В рассмотренном случае мы имеем дело с *обратимым химическим процессом*, протекающим при данных температурных условиях, в двух взаимно противоположных направлениях. В обратимых процессах соединения распадаются или же образуются из своих компонентов только до определённого предела, зависящего от температуры. Такой предел, называемый *химическим равновесием*, наступает в тот момент, когда скорости двух взаимнообратимых процессов (в рассматриваемом случае скорость образования водяных паров из элементов и скорость их распада) делаются равными друг другу.

Уравнение реакции в момент равновесия отмечается обычно противоположно направленными стрелками:



При температуре 4500° водяной пар почти полностью распадается на водород и кислород. Таким образом, в солнечной атмосфере, где температура достигает 6000°, водяные пары существовать не могут. С другой стороны, при температуре атмосферы земли водород и кислород не вступают во взаимодействие и остаются в свободном состоянии.

Рассмотрим процесс химической реакции в момент её равновесия для общего случая. Мы уже знаем, что химическое равновесие характеризуется двумя реакциями противоположного характера, протекающими с равными скоростями, а скорость, с которой проходит реакция при известной температуре, пропорциональна концентрации веществ, входящих в реакцию. Так, если x молекул A реагируют с y молекул B , образуя n молекул C и m молекул D : $xA + yB \rightleftharpoons nC + mD$, то скорость прямой реакции (v) может быть выражена так:

$$v = K[A]^x \cdot [B]^y, \quad (1)$$

а скорость обратной реакции (v'):

$$v' = K'[C]^n \cdot [D]^m. \quad (2)$$

В момент равновесия скорости реакций в каждом направлении равны, т. е. $v = v'$. Отсюда из уравнений (1) и (2) можно записать такое равенство:

$$K[A]^x \cdot [B]^y = K'[C]^n \cdot [D]^m, \text{ или } \frac{[C]^n \cdot [D]^m}{[A]^x \cdot [B]^y} = \frac{k}{k'} = K.$$

Отношение двух постоянных K и K' при данных внешних условиях называется *константой равновесия реакции*. Эта константа изменяется с температурой, но при данной температуре её величина остаётся постоянной. Если изменить концентрацию каких-либо из реагирующих веществ или продуктов реакции, то концентрация других изменяется таким образом, что отношение $\frac{[C]^n \cdot [D]^m}{[A]^x \cdot [B]^y}$ всегда сохраняет своё значение.

Константа равновесия реакции взаимодействия водорода и кислорода может быть выражена так:

$$K = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2 \cdot [O_2]}.$$

Необходимо обратить внимание на то, что величины концентраций продуктов реакции находятся в числителе. Следовательно, чем больше значение константы равновесия, тем больше процентное содержание продуктов реакции в равновесной смеси. Из этого вытекает важное практическое значение величины константы равновесия.

Численное значение константы равновесия при данной температуре не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Под влиянием внешних воздействий равновесие может смещаться по правилу Ле-Шателье, которое может быть сформулировано так:

При действии на систему, находящуюся в состоянии равновесия внешних сил, вызывающих изменение равновесия, в системе возникают силы противодействия этому изменению.

Для случая равновесия: $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 137 \text{ ккал}$, согласно этому правилу, увеличение температуры ускорит ход реакции, идущей с поглощением тепла (распад паров воды): с уменьшением температуры ускорится обратная реакция, идущая с выделением тепла (соединение водорода с кислородом).

Увеличение внешнего давления будет сдвигать равновесие в сторону образования паров воды, что связано с уменьшением объёма газа (2 молекулы воды). Уменьшение давления приведёт к обратному процессу, к распаду паров воды на свободный водород и кислород, что сопровождается увеличением объёма (2 молекулы водорода + 1 молекула кислорода).

Изучение влияния температуры и давления на скорость и направление химических реакций даёт возможность решить много важных практических проблем. Синтез аммиака из водорода и азота стал возможен только после исследования условий равновесия реакции между этими элементами.

На основании исследований равновесия при образовании серного ангидрида сернокислотная промышленность получила гигантский размах в своём развитии. И во многих других случаях это дало возможность регулировать химические процессы в желательном направлении.

§ 3. Вода, её свойства и применение

Кислород с водородом образуют два соединения: воду H_2O и перекись водорода H_2O_2 . Самым распространённым соединением кислорода с водородом является вода.

Существует много методов установления элементарного состава воды. Самым наглядным из них является *электролиз воды*. В лабораторных условиях электролиз воды проводится в специальном приборе (рис. 43).

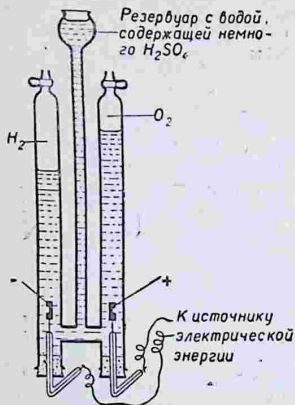


Рис. 43. Прибор для электролиза воды.

При открытых кранах через трубку с воронкой обе градуированные узкие трубки наполняются слегка подкисленной водой. Затем при закрытых кранах через раствор пропускается постоянный электрический ток. Сейчас же, при его включении, на электродах происходит выделение газовых пузырьков. От электрода, соединённого с положительным полюсом электрического тока, отделяется меньшее количество пузырьков — это газообразный кислород. Водород же выделяется более интенсивно с отрицательного электрода. Оба газа собираются в верхних частях трубок, причём объём водорода, как это можно видеть по делениям, вдвое больше объёма кислорода. Через краны можно собрать газы каждый в отдельности и испытать их свойства.

Из этого опыта непосредственно следует, что вода при разложении даёт два объёма водорода и один

объём кислорода. По весу вода состоит из 11,11% водорода и 88,89% кислорода.

Вода существует в трёх агрегатных состояниях: твёрдом (лёд), жидком (вода) и газообразном (пар).

Чистая вода в тонком слое бесцветна, в толстом — голубоватая жидкость без запаха и вкуса. Химически чистая вода практически не проводит электрического тока. Ниже 0° вода затвердевает и приобретает кристаллическое строение (рис. 44). В зависимости от степени уплотнения кристаллической массы воды различают: снег, иней, град и лёд. В твёрдом состоянии вода обладает меньшим удельным весом на 8% (уд. вес льда 0,92), и поэтому лёд плавает на поверхности воды. Это обстоятельство играет исключительно важную роль в природе. В умеренных и холодных зонах земного шара вода замерзает только с поверхности, и ледяной покров предохраняет от промерзания всей массы воды, поэтому в ней возможна жизнь в течение круглого года.

При температуре выше 100°C (760 мм давления) вода закипает и превращается в пар. Молекула её в этих условиях, как оказалось, выражается простейшей формулой H_2O . Превращаясь в пар, вода

в 1700 раз увеличивается в своём объёме. Следует отличать кипение воды от её испарения. Испаряются не только вода и другие жидкости, но и некоторые твёрдые тела, в том числе и лёд.

Под точкой кипения жидкости принято понимать ту температуру, при которой давление (упругость) её пара равно внешнему давлению, действующему на жидкость.

В зависимости от давления воздуха кипение жидкости может происходить при различных температурах. Как правило, темпе-



Рис. 44. Кристаллики отвердевшей воды.

ратура кипения жидкости увеличивается с возрастанием давления воздуха. Это положение можно видеть из данных таблицы 17, где показана такая зависимость для воды.

Таблица 17

Давление воздуха									
В миллиметрах	10	100	500	700	760				
В атмосферах					1	2	6	10	20
Температура кипения воды	11,2°	51,6°	88,7°	97,7°	100°	121°	159°	180°	213°

Внешне кипение заключается в обильном появлении во всей массе жидкости пузырьков, наполненных паром. Такие пузырьки обычно образуются у стенок сосуда и лопаются на поверхности жидкости, вызывая этим её «бурление».

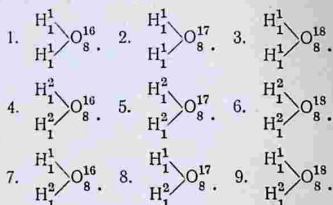
Вода обладает максимальной плотностью при 4°. Выше и ниже этой температуры вода расширяется в своём объёме. Плотность воды при 4° принята за единицу ($d = 1$), вес её 1 куб. см при этой температуре принят за единицу веса: 1 г.

Как показали исследования молекулярного веса воды, в жидком состоянии молекулы её оказываются более сложными. Вода состоит из ассоциированных молекул, которые схематично могут быть выражены общей формулой $(H_2O)_n$. Установлено, что в обыкновенной воде существует равновесие: $(H_2O)_n \rightleftharpoons n H_2O$, которое в зависимости от температуры и других условий постоянно нарушается. При 0° молекула воды, по видимому, имеет такое строение: $(H_2O)_9$.

Как указывалось выше (см. гл. II, § 10), молекулы воды обладают сильным полярным характером. Именно этим объясняется их ассоциация друг с другом и присоединение к другим веществам с образованием гидратов.

Если принять во внимание то обстоятельство, что образующие воду элементы водород и кислород состоят каждый из нескольких изотопов: водород (H_1^1, H_1^2, H_1^3) и кислород ($O_8^{16}, O_8^{17}, O_8^{18}$), то, строго говоря, обыкновенная вода не является определённым химическим индивидуумом. Она представляет собой сложную равновесную систему разновидностей, отличающихся по своей структуре и своему изотопическому составу.

Мы можем представить себе существование 18 различных видов воды в зависимости от её состава из разных изотопов водорода и кислорода. Состав молекул воды при двух изотопах водорода окажется таким:



Хотя в составе воды подавляющее количество молекул, образованных «лёгкими» изотопами (H_1^1 —99,98%, а O_8^{16} —99,80%), однако количество остальных форм довольно ощутимо и пренебрегать ими нельзя. По вычислениям одна часть тяжёлой воды приходится на 6500 частей обычной воды. Население только Москвы ежедневно, не замечая того, потребляет несколько десятков тонн тяжёлой воды.

Индивидуальная особенность различных молекул воды поразительна. Так, например, при электролизе воды скорость выделения «лёгкого» водорода почти в 100 раз больше скорости выделения «тяжёлого». Это обстоятельство и используют для получения *тяжёлой воды* (H_1^2, H_1^3, O или D_2O). Свойства тяжёлой воды оказались резко отличными от обычной.

Таблица 18

Вода	Молекулярный вес	Плотность	Температура замерзания	Температура кипения	Наибольшая плотность при температуре
Тяжёлая	20	1,1056	+3,8°	101,42°	+ 11,6°
Обыкновенная	18	1,0000	0°	100°	+ 4°

Исследования физиологического действия тяжёлой воды обнаружили следующее: в ней плохо или совсем не прорастают семена, заметно задерживается развитие растений в начальной фазе; рыбы, черви и другие живые организмы очень скоро гибнут в присутствии даже 30—50 % тяжёлой воды.

Вода в промышленности и коммунальном хозяйстве употребляется в огромных количествах. Она употребляется для санитарно-технических целей и в различных производствах. В больших количествах она расходуется в паровых машинах и турбинах.

Природная вода не всегда может быть применена без предварительной обработки, так как она обычно загрязнена различными примесями минерального и органического характера, как во взвешенном состоянии (в виде мути), так и в растворённом состоянии. От мути вода очищается фильтрованием.

В больших масштабах очистка воды от мути производится в специальных очистительных сооружениях при городском водопроводном хозяйстве.

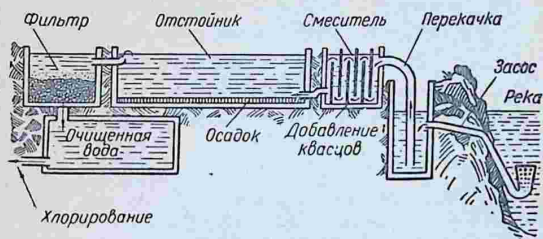


Рис. 45. Очистка питьевой воды.

На рисунке 45 показана схема очистки питьевой воды. В смесителе к речной воде добавляется небольшое количество квасцов; последние способствуют более быстрому оседанию в отстойниках взвешенной в воде мути. Окончательно осветляется вода фильтрованием через слой гальки и гравия. Чистая вода, прежде чем поступить в водопроводную сеть, ещё хлорируется.

Атмосферная влага в химическом отношении наиболее чистая из всех природных вод, но, попадая на поверхность земли, при своём дальнейшем продвижении к рекам она растворяет разнообразные соли, находящиеся в почве. Глубинные воды, которые являются вторым источником питания рек, проходя сквозь толщу земных пород, также обогащаются солями. Именно поэтому вода, которой человек пользуется для удовлетворения своих нужд, содержит в растворённом состоянии разнообразные соли: бикарбонаты кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, хлорид натрия NaCl , сульфат кальция CaSO_4 и в меньших количествах другие соли.

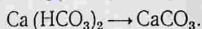
Присутствие солей в воде обуславливает ряд нежелательных явлений: в такой воде мыло плохо размыливается; такая вода с мылом даёт трудно растворимые кальциевые соли жирных кислот; в ней плохо развариваются плоды и овощи; она даёт много накипи на стенках сосудов. Вода от присутствия в ней растворённых солей приобретает жёсткость.

Жёсткость воды обычно количественно выражается в градусах жёсткости. Один градус жёсткости соответствует содержанию 1 г

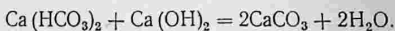
окиси кальция CaO или эквивалентного количества окиси магния в 100 л воды (т. е. 0,01 г CaO в 1 л).

По степени жёсткости все природные воды можно разбить на три класса: мягкие — до 8° , средние — от 8° до 16° и жёсткие — выше 16° .

Жёсткая вода неприемлема в теплосиловом хозяйстве. При кипячении такой воды в котлах на стенках образуется очень прочная *накипь*, которая состоит из углекислых солей кальция CaCO_3 . Накипь, утолщаясь, изолирует воду от обогреваемых труб, что сильно снижает экономичность работы котла; в силу перегрева металла она может привести к взрыву котла. Для целей питания котлов такая вода «умягчается» химическими способами. Бикарбонаты $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ легко могут быть удалены из воды — они образуют так называемую *временную жёсткость*. При кипячении бикарбонаты переходят в трудно растворимые карбонаты:

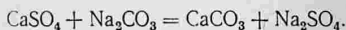


Особенное значение для смягчения воды имеет добавление к ней известковой воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в количестве, достаточном для осаждения бикарбоната кальция:



Образующийся трудно растворимый CaCO_3 оседает, а очищенная таким образом вода употребляется для питания котлов.

Остальные соли, и прежде всего сульфат кальция CaSO_4 , присутствующие в воде, обуславливают *постоянную жёсткость*. Дальнейшей обработкой такой воды содой можно полностью избавиться от её жёсткости. Растворимый сульфат кальция с содой взаимодействует:



Весь кальций связывается в виде трудно растворимого карбоната и потому может быть удалён из воды.

Обработка жёсткой воды, как мы видим, сводится, главным образом, к удалению присутствующих в воде кальция и магния.

В целом ряде случаев нужна совершенно чистая вода, лишённая всяких солей. Воду требуемой чистоты можно получить путём её *перегонки* или *дистилляции*.

В лабораторных условиях перегонка осуществляется в приборе, показанном на рисунке 46. Пары воды, образующиеся в колбе А, поступают в холодильник В, где они конденсируются и в виде капель жидкости стекают в приёмник В. В больших количествах дистиллированная вода получается в перегонном кубе (рис. 47). В результате перегонки все растворённые в воде твёрдые вещества остаются в перегонном кубе, откуда они затем по мере накопления удаляются.

Дистиллированная вода имеет широкое употребление. Все растворы в химических лабораториях, а также лекарства в аптеках готовятся на такой воде. В последнее время она нашла важное техническое применение. Новой конструкции паровозы с тендер-конденсатором работают на дистиллированной воде, и поэтому они могут

проходить большие расстояния без пополнения водой. Современные котлы высокого давления работают также на дистиллированной воде. Огромный спрос на воду, свободную от примесей растворённых

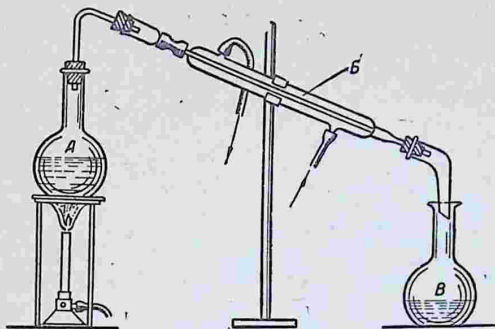
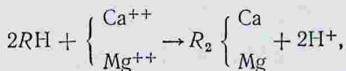


Рис. 46. Дистилляция воды при помощи холодильника.

солей, в настоящее время вполне удовлетворяется на основе рационального метода — *деминерализации*. Умягчение воды, т. е. удаление из неё солей кальция, магния и др., производится пропусканием её через специальные ионитовые фильтры.

Применяющиеся для этой цели *катиониты*: сульфированный уголь или синтетические сульфосмолы — в своём составе содержат водородные атомы, способные замещаться катионами растворённых в воде солей по схеме:



где R — органический скелет катионита или анионита. Удаление анионов этих солей осуществляется при последующем пропускании воды через *анионит*, содержащий гидроксильные группы:

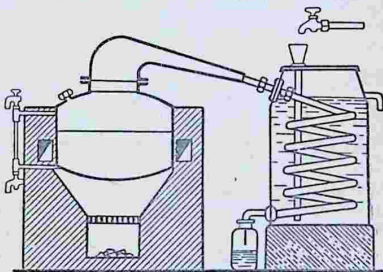
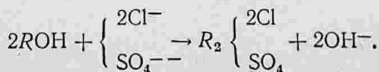


Рис. 47. Перегонный куб.

В результате прохождения воды через установку для деминерализации (рис. 48), состоящую из двух ступеней очистки: I — поглощение катионов катионитом и II — поглощение анионов анионитом, вода полностью очищается от всех растворимых в ней примесей. По истечении некоторого времени ионитные фильтры очищаются от поглощённых солей промыванием: катионит — ра-

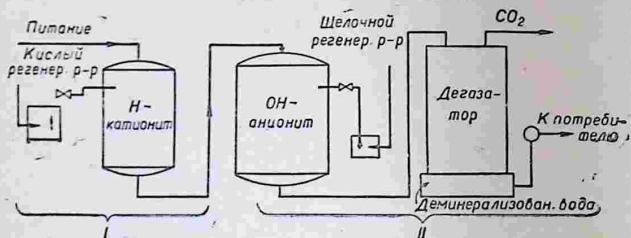


Рис. 48. Схема установки для деминерализации воды.

створом соляной кислоты, анионит — раствором щёлочи, после чего они снова восстанавливают свою поглощательную способность.

Вода таким способом получается очень высокой чистоты и с большим успехом может заменить дистиллированную.

§ 4. Вода в природе

В далёком прошлом, когда Земля представляла собой ещё раскалённый шар, поверхностные её части состояли из газообразных водорода и кислорода. Позднее, по мере охлаждения оболочки Земли ниже 3000° , оба эти газа соединились в воду, которая начала существовать в природе в парообразном состоянии. Лишь значительно позднее, с отвердением основной массы вещества Земли, когда земная кора охладилась ниже 100° , стало возможно иное существование воды — в виде жидкости. Дальнейшее существование земной коры — её химическое развитие, дифференциация, образование рельефа и многие другие процессы теснейшим образом связаны с водой.

Тёплые моря, образовавшиеся на заре геологической жизни Земли, были средой, в которой зародилась органическая жизнь. Долгое время вода оставалась её колыбелью, и лишь достигнув высокой степени организованности, живые существа постепенно начали осваивать сушу.

Вода, как и воздух, окружает нас повсеместно. Она образует океаны, моря, все пресноводные бассейны (озёра, реки), грунтовые и артезианские воды. Вода заполняет пустоты горных пород и в виде гигроскопической влаги входит в состав веществ. Вода покрывает большую часть (73,5%) поверхности земного шара.

Все живые существа в своём составе содержат большое количество воды. Так, например, тело животных включает около 70% воды, рыбы — около 80%, свежие растения — около 90%.

Большая масса воды сосредоточена в гидросфере (водная оболочка Земли), на долю которой приходится около 7% веса земной коры.

Вода находится в непрерывном движении. Под влиянием тепла солнечных лучей вода океанов, морей, озёр и т. д. испаряется и, оказавшись в ещё более подвижном состоянии, атмосферными течениями уносится далеко от мест своего испарения, а затем в виде дождя и снега достигает поверхности Земли.

Природная вода принимает участие во многих процессах земной коры. В ней растворяется углекислый газ, кислород и другие вещества, происходит процесс образования многих минералов. При её помощи происходит перемещение химических элементов и совершаются разнообразные процессы выветривания. Вода служит средой, в которой идёт образование и отложение целого ряда полезных ископаемых.

Все воды гидросферы являются растворами различных солей. Однако в некоторых водах содержание растворённых солей невелико; такие воды называются *пресными*. Пресные воды значительно менее распространены и составляют всего около 0,4% от всей массы воды.

Соли, содержащиеся в солёной воде морей и океанов, привнесены туда водой. Бесчисленное число раз повторявшийся круговорот воды сопровождался вымыванием из поверхностных слоёв земли легко растворимых и размельчением более трудно растворимых солей, которые затем водой рек переносились в моря и океаны. По приблизительным подсчётам пресные воды рек ежегодно приносят с собой в моря около 3 000 000 000 *т* растворённых солей. Часть солей всё же возвращается на землю. Сорванные ветром мельчайшие солёные брызги морских волн вместе с облаками разносятся в разные стороны и питают почву солями, столь необходимыми для жизни растений.

Содержание солей в воде океанов почти одинаково и составляет примерно 3,5—3,7%. В отдельных же морях, в зависимости от поступления пресной воды и интенсивности её испарения, происходят колебания, что можно видеть из таблицы.

Таблица 19

Водные источники	В процентах (г соли в 100 г воды)					
	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaSO ₄	MgSO ₄	Общее содержание солей в %
Атлантический океан	2,814	0,069	0,344	0,142	0,228	3,558
Средиземное море .	3,076	0,066	0,374	0,164	0,239	3,926
Северное море . . .	2,580	0,070	0,290	0,130	0,220	3,310
Балтийское море . .	0,870	0,011	0,141	0,062	0,018	1,103
Каспийское море . .	0,223	0,003	0,025	0,031	0,085	0,367
Мёртвое море . . .	7,930	1,430	10,300	0,140	3,690	24,000

Кроме представленных в таблице солей, в состав морской воды в значительных количествах входит ещё большое число других химических элементов.

Наряду с накоплением различных солей в морях идут и другие процессы, направленные в сторону уменьшения их количеств. Здесь прежде всего надо отметить роль в обилии населяющих воду живых организмов, от простейших форм диатомовых, различного рода моллюсков, до разнообразных классов рыб и животных. Вся масса живых существ, находящихся в морской воде, потребляет соли морской воды на построение своих организмов. После смерти организмов остатки их скапливаются, отлагаются на дне морских бассейнов. Вследствие различных геологических процессов морское дно в ряде мест оказалось приподнятым, и мы наблюдаем такие отложения в виде осадочных пород. Нередко эти отложения оказываются очень мощными и используются как ценное минеральное сырьё. Сюда следует отнести отложения фосфоритов, мела, трепела, марганцевой руды и др.

Как уже указывалось, вода оказывает разрушающее действие на твёрдые породы, измельчает их. Продукты разрушения реками выносятся в море, образуя мели, наносы, которые способствуют образованию морских бассейнов, заливов, бухт и лагун.

В отдельных случаях такие обособленные бассейны начинают вести свою своеобразную химическую жизнь. Очень наглядным примером этому может служить залив Кара-Богаз-Гол, расположенный на восточном берегу Каспийского моря. Как известно, этот залив, имеющий площадь 23 000 кв. км и соединённый с морем неглубоким узким (около 250 м) проливом, находится, вдаваясь в пески закаспийских пустынь, в зоне жаркого, чрезвычайно сухого и ветреного климата. С поверхности залива происходит интенсивное испарение воды, образующийся недостаток её непрерывно компенсируется притоком новых масс воды со стороны моря через пролив. В течение года с поверхности залива испаряется 27 500 куб. км воды. Получается своего рода «кипящий котёл», в который непрерывно подливается солёная вода Каспийского моря. В результате такого процесса в заливе накопились миллиарды тонн солей. В летнее время вся масса солей, особенно сульфата натрия, в заливе находится в растворённом состоянии и представляет собой рассол высокой концентрации (рапу). С понижением температуры ниже 5° сульфат натрия выделяется в виде кристаллогидрата состава $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, называемого *мирабилитом*. Ежегодно в зимнее время на дно залива оседает около 5 млрд. т *мирабилита*.

У нас в Советском Союзе имеется много других соляных водоёмов, не связанных с морем, но соли которых являются остатками древних морей. Сотни и тысячи их разбросаны в прикаспийских степях, песках в районах Средней Азии, в Западно-Сибирской низменности, в верховьях течения рек Оби и Иртыша. Среди минерализованных озёр пользуются мировой известностью озёра: Эльтон, Баскунчак, Индер, где происходит добыча поваренной соли. Высокое качество и небольшая примесь солей бора делают соль Индерского озера особо пригодной для пищевой промышленности.

Исследованию и промышленному использованию наших неисчислимых солевых богатств сильно способствовали труды академика Н. С. Курнакова.

Огромные запасы солей в многочисленных минерализованных озёрах, разбросанных на территории Советского Союза, ничтожны по сравнению с теми грандиозными количествами, которые ещё скрыты в недрах земли. Погребённые часто на очень большой глубине, соли образуют там пласты в сотни метров толщиной, как это имеет место в Соликамске. Местами подземные скопления соли, в силу геологических процессов, оказались собранными в виде громадных подземных гор, соляных куполов. Таких соляных куполов насчитываются сотни, например в Прикаспийской низменности, там, где расположен новый нефтяной район «Эмбанефть».



Николай Семёнович Курнаков
(1860—1941).

О размерах соляного купола «Доссор», расположенного под землёй недалеко от г. Гурьева на севере Каспия, можно создать некоторое представление на основании следующих данных.

При разведке глубоким бурением на нефть скважина прошла свыше 2500 м через каменную соль. На этой глубине дальнейшее бурение прекращено — так и осталось невыясненным, как велика дальнейшая мощность соляного слоя.

Эти соляные отложения, определяемые миллиардами миллиардов тонн, являются остатками некогда существовавшего тут моря. Оказавшись разобшённым с океаном, море постепенно высохло и оставило растворённые в морской воде соли в виде сухого осадка и рассолов. В дальнейшем соляные отложения оказались занесёнными продуктами разрушения горных пород.

При глубоком бурении обнаруживаются на большой глубине продукты деятельности воды в отдалённые геологические эпохи. В Москве около боен в 1940 г. глубокая буровая скважина на глубине 800 м вскрыла насыщенные рассолы, которые во время Великой Отечественной войны использовались для получения поваренной соли.

Н. С. КУРНАКОВ

Николай Семёнович Курнаков разработал совершенно оригинальные методы физико-химического анализа, имеющие исключительное значение для получения различных сплавов, переработки руд, металлов и солей.

Очень интересны работы Н. С. над равновесиями солей в водных растворах природных соляных озёр и залежей. Его исследования солевых месторождений Соликамска, Кара-Богаз-Гола, Средней Азии, Казахстана и др. привели к открытию мощных отложений солей калия и магния, послуживших базой для созданной в годы пятилеток химической промышленности Союза.

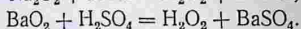
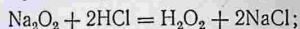
Н. С. создал огромную школу, которая на основе разработанного им физико-химического анализа плодотворно развивает его идеи в направлении получения новых сплавов.

На земной поверхности имеется очень много минерализованных источников самого разнообразного химического состава. В различных местах Советского Союза, а в особенности на Кавказе, такие источники широко используются для лечебных целей. Всемирно прославленные щелочные воды Боржома, Ессентуков, углекислые — Кисловодска, сероводородные — Мацесты и многие другие употребляются как мощное лечебное средство в борьбе с разнообразными заболеваниями.

§ 5. Перекись водорода H_2O_2

Перекись водорода в очень небольших количествах встречается в атмосферных осадках и в соке некоторых растений.

Перекись водорода получается при действии разбавленных кислот на перекись бария BaO_2 и перекись натрия Na_2O_2 :

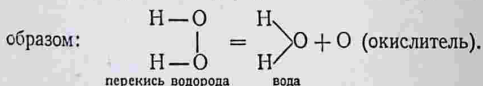


В последнем случае трудно растворимый сульфат бария $BaSO_4$ может быть удалён фильтрованием, а вода — выпариванием под уменьшенным давлением.

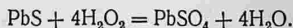
В чистом виде перекись водорода представляет собой бесцветную мало устойчивую жидкость, почти в 1,5 раза более тяжёлую, чем вода. Она легко разлагается (иногда со взрывом), поэтому обычно продажная перекись водорода содержит всего 30% H_2O_2 и такой раствор её называется «пергидролем».

При разложении перекиси водорода происходит выделение кислорода, который в первый момент оказывается в атомарном состоянии. Именно поэтому перекись водорода является весьма активным окислителем. В этом отношении её можно сравнить с озоном. Сходство свойств этих веществ, как мы уже указывали, вытекает из общности связи их кислородных атомов, т. е. в обоих случаях имеются перекисные группы $-O-O-$.

Распад перекиси водорода может быть представлен следующим

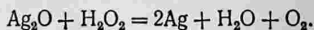


При взаимодействии перекиси водорода с сульфидом свинца PbS наблюдается её окислительное действие:



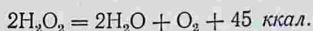
В результате реакции сера сульфида свинца (S^{2-}) окисляется до высшей положительной валентности (S^{6+}).

При некоторых условиях перекись водорода ведёт себя как восстановитель, например при действии H_2O_2 на окиси благородных металлов, в частности на окись серебра Ag_2O ; при этом серебро восстанавливается до металлического состояния:

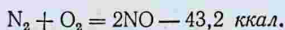


Перекись водорода применяется, главным образом, как окислитель. Слабый её раствор употребляется в медицине для промывания ран и полоскания горла. В особых случаях перекись водорода применяется для разрушения красящих пигментов, в частности для отбелки шерсти, волос, перьев, шёлка и т. д.

Перекись водорода способна разлагаться со взрывом на воду и кислород; при этом происходит выделение большого количества тепла:



Каждый химический процесс сопровождается выделением или поглощением определённого количества тепла — *тепловым эффектом*. Если при химической реакции выделяется тепло, то тепловой эффект называют положительным, а самый процесс — *экзотермическим*. Реакции образования воды и разложения перекиси водорода являются экзотермическими. Количество выделяющегося тепла (Q) обычно выражается в калориях с положительным знаком (+). Если же при химической реакции поглощается тепло (т. е. реакционная смесь охлаждается), то тепловой эффект называют отрицательным, а процесс называют *эндотермическим*. В таком случае количество тепла (Q) в уравнении реакции ставится с отрицательным знаком (—). Примером подобного процесса может служить реакция образования окиси азота из азота и кислорода:

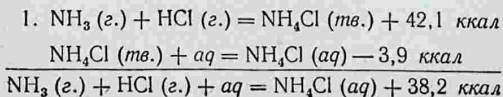


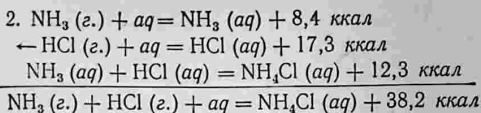
В каждом экзотермическом процессе исходные вещества содержат больше энергии, чем образующиеся вещества, а в эндотермическом, наоборот, запас энергии в исходных веществах меньший, чем в образующихся, и поэтому энергия поглощается из внешнего пространства.

Согласно закону сохранения энергии, тепловой эффект любой химической реакции, протекающей так, что кроме тепла не поглощается и не выделяется никаких других видов энергии, равен разности между содержанием энергии в исходных и образующихся веществах.

Закон Гесса (в 1840 г.) гласит: *тепловой эффект реакции не зависит от направления протекания процесса, его величина будет зависеть только от начального и конечного состояния реагирующих веществ*.

Закон Гесса может быть проиллюстрирован равенством теплоты образования хлорида аммония в водном растворе двумя различными способами:



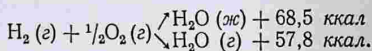


Из уравнений реакции следует, что общее количество тепла, выделенное при образовании и растворении хлорида аммония, одно и то же, будем ли мы проводить реакцию между газообразным аммиаком и хлористым водородом и затем растворять образовавшиеся вещества в воде, или же отдельно растворять каждое вещество в воде и проводить реакцию между растворами.

Реакции, при которых выделяется или поглощается тепло, называются **термохимическими**.

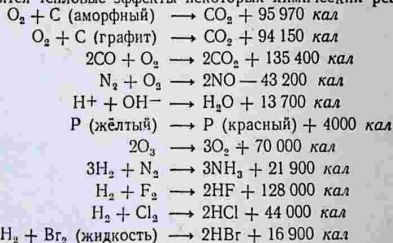
Количество тепла, выделяющегося или поглощающегося при реакции, как указывалось выше, может быть определено при помощи *калориметра*. Оно выражается в калориях. Количество выделившегося тепла при образовании грамм-молекулы химического соединения из простых веществ называется *теплотой образования* данного соединения. Так, теплота образования воды равна 68,5 ккал. Это значит, что при соединении 2 г водорода и 16 г кислорода с образованием 18 г воды выделяется 68,5 ккал.

Тепловой эффект всякой химической реакции характеризуется строго определённой величиной. Однако эта величина будет зависеть от агрегатного состояния вступающих в реакцию и получающихся продуктов. В зависимости от агрегатного состояния воды, получающейся в результате взаимодействия газообразных (z) водорода и кислорода, тепловой эффект реакции окажется различным, что можно видеть из такой схемы:



Получающаяся разница в 10,7 ккал соответствует теплоте, выделяющейся при переходе воды из газообразного в жидкое состояние.

Ниже приводятся тепловые эффекты некоторых химических реакций:



Термохимические уравнения отражают существо химических процессов более полно, чем обычные химические уравнения.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. Перечислите свойства водорода.
 2. Какими способами водород может быть получен в лаборатории и в промышленности?
 3. Что такое явление диффузии и от чего оно зависит (на примере водорода)?
 4. Чем отличается водород молекулярный от атомарного?
 5. Какое практическое применение находит водород?
 6. От каких факторов зависит скорость химических реакций?
 7. Напишите выражение закона действия масс для реакции образования аммиака из водорода и азота.
 8. При каких условиях наступит равновесное состояние в реакции образования воды?
 9. Что влияет на изменение константы равновесия?
 10. Приведите примеры, иллюстрирующие принцип Ле-Шателье.
 11. Чем обычная вода отличается от «тяжёлой»?
 12. Какая вода называется жёсткой?
 13. Какими способами можно удалить временную и постоянную жёсткость природной воды?
 14. Перечислите свойства перекиси водорода.
 15. Что называется теплотой образования вещества?
 16. Напишите известные вам реакции, указав для них тепловой эффект.
-

дисперсности система достигает тогда, когда размер частиц равен размеру молекулы, т. е. меньше 1 мк . Такие системы называют молекулярными, или истинными растворами. Системы, размеры частиц в которых колеблются между 1 мк и $0,1 \text{ м}$, носят название коллоидных растворов.

В зависимости от измельчения веществ последние приобретают ряд новых свойств. Так, уголь, зёрна пшеницы или кусковой сахар — вещества в химическом отношении довольно устойчивые. Но в очень мелко размельчённом состоянии все эти вещества оказываются

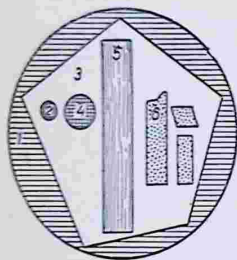


Рис. 49. Сравнительная величина различных частиц (линейное увеличение $1 : 10\,000$).

1 — ивовый шарик человека; 2 — суспензия золота в осадке; 3 — среднее зерно рисового крахмала; 4 — суспензия мастики; 5 — бактерия; 6 — частица каолина.

уже нестойкими, взрывчатыми, поэтому во избежание катастрофы пыль этих веществ путём вытяжной вентиляции следует удалять из помещения. Резкое увеличение химической активности веществ связано с очень большим возрастанием их поверхности при измельчении. Так, например, кубик с ребром в 1 см имеет поверхность 6 кв. см ; если раздробить его на кубики, длина ребра которых будет составлять всего $0,01 \text{ мк}$, то общая поверхность громадного количества (10^{27}) получившихся мельчайших кубиков составит $600\,000 \text{ кв. м}$. Огромная поверхность соприкосновения тонко размельчённых веществ сильно ускоряет химические реакции между ними. В производственных условиях этим обстоятельством довольно часто пользуются для ускорения процессов.

Коллоидные растворы, или просто коллоиды, занимая промежуточное положение, напоминают своими свойствами взвеси и истинные растворы (о коллоидах см. § 4).

§ 2. Водные растворы

Хорошо известно, что вода способна растворять многие вещества: газообразные, жидкие и твёрдые, например кислород, спирт, соль, сахар и др. В водном растворе средой является вода, которая называется *растворителем*, а соль, сахар и др. — *растворёнными веществами*. Растворённое вещество находится в состоянии предельно тонкого измельчения и распределено в жидкости настолько равномерно, что растворы представляют собой вполне однородные, *гомогенные системы*. В процессе растворения твёрдого вещества в воде молекулы этого вещества распределяются между молекулами воды и диффундируют по всей массе растворителя. Это схематически изображено на рисунке 50.

В выяснении основных явлений, наблюдающихся при растворении веществ, сыграли исключительную роль исследования русских

учёных. Ещё Ломоносов установил точную количественную зависимость растворимости различных веществ от температуры.

Д. И. Менделеев в своих исследованиях изменения физических свойств растворов от их состава пришёл к заключению, что между растворителем и растворёнными веществами образуются неопределённого состава химические соединения; на этом основании он создал так называемую *гидратную теорию растворов*. В дальнейшем развитии теории растворов большую роль сыграли исследования Д. П. Коновалова, Н. А. Меншуткина, И. А. Каблукова, Н. А. Шилова и др.

Теперь установлено, что раствор занимает промежуточное положение между соединением и смесью. Соединение отличается от раствора определённою своего состава и свойств, а раствор отличается от смеси более полным и равномерным смешением компонентов. В некоторых случаях растворы больше приближаются к соединениям. Так, например, при растворении нитрита аммония поглощается тепло, а при растворении серной кислоты выделяется тепло — наблюдается признак химической реакции. При исследовании таких растворов оказалось, что растворённое вещество образует с молекулами растворителя своеобразные соединения непостоянного состава — *гидраты*. Иногда их связь бывает настолько сильна, что даже при испарении

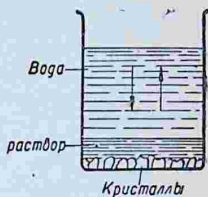


Рис. 50. Процесс растворения в воде твёрдого вещества.

воды из раствора некоторая её часть прочно удерживается в составе кристаллов в виде так называемой *кристаллизационной воды*. Такие кристаллические образования носят название *кристаллогидратов*. Примером могут служить: глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; природная сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др. Соли, кристаллизующиеся без воды, называют *безводными*.

При растворении веществ в воде наблюдаются довольно своеобразные закономерности. Такие жидкости, как ртуть и вода, ни при каких условиях не смешиваются друг с другом — это не смешивающиеся жидкости. Спирт с водой, наоборот, смешивается в любых количественных отношениях. Промежуточными являются жидкости с ограниченной взаимной растворимостью, например вода и эфир. После встряхивания смеси воды и эфира жидкости расслаиваются, и каждый из слоёв представляет собой раствор одной жидкости в другой: при 20° верхний слой содержит 97% эфира и 3% воды, а нижний слой содержит 93% воды и 7% эфира. В этом легко убедиться: пары эфира при нагревании раствора выделяются и их можно поджечь; металлический натрий из водного эфира выделяет водород, тогда как с чистым эфиром металлический натрий совсем не взаимодействует.

Растворимость *газов* в воде различна. Так, например, в 100 объёмах воды при 20° растворяется 3 объёма кислорода и 2 объёма

водорода, а аммиака и хлористого водорода при этих же условиях в 1 объёме воды растворяется несколько сот объёмов. С повышением температуры растворимость газов сильно уменьшается. Кипячением воды можно совершенно освободиться от большинства растворённых в ней газов. Растворимость газов зависит от давления, под которым этот газ находится.

Растворимость газа в жидкости пропорциональна его давлению, а при растворении смеси газов растворимость каждого газа изменяется пропорционально его парциальному давлению.

В лаборатории и производственной практике чаще приходится иметь дело с растворением в воде твёрдых веществ. Если мы будем прибавлять, например, поваренную соль небольшими порциями в стакан с водой и перемешивать, то соль будет растворяться до определённого предела: при 20° в 100 г воды растворится 35,9 г NaCl. Больше этого количества при данных температурных условиях растворяться не будет.

Раствор, в котором при данных условиях ещё могут растворяться новые порции вещества, называется ненасыщенным, а раствор, в котором при данных условиях вещество уже больше раствориться не может, называется насыщенным.

В насыщенных растворах процесс растворения вещества как будто совсем прекращается. На самом же деле это не так. Процесс растворения продолжается, но одновременно с этим протекает и обратный процесс — вещество из раствора выпадает в осадок. Создается динамическое равновесие, в котором оба процесса — растворение соли и выделение её из раствора в осадок — проходят с одинаковой скоростью. Такое состояние динамического равновесия можно обозначить схемой:

твёрдое вещество $\rightleftharpoons$ растворённое вещество.

Предел насыщения раствора различными солями зависит прежде всего от химической природы соли. Абсолютно нерастворимых солей вообще нет, но многие из них, как, например, сульфат бария BaSO_4 , карбонат кальция CaCO_3 и др., практически нерастворимы. Большие количества солей растворимо сравнительно трудно.

Растворимость принято выражать количеством граммов вещества, растворившегося в 100 г дистиллированной воды при данной температуре.

Обычно, за редким исключением, растворимость солей с температурой повышается. Эта зависимость может быть представлена графически в виде кривых растворимости.

На рисунке 51 приведены кривые растворимости для некоторых солей в воде. На чертеже по оси абсцисс отложена температура раствора, а по оси ординат — растворимость солей. Из чертежа видно, что растворимость нитрата калия KNO_3 с повышением температуры резко возрастает, растворимость же хлорида натрия NaCl от температуры зависит мало. Что же касается сульфата

натрия Na_2SO_4 , то его растворимость при повышении температуры сначала (до $32,5^\circ$) увеличивается, а затем, несмотря на дальнейший рост температуры, начинает уменьшаться. Это обстоятельство объясняется тем, что обе ветви кривой на чертеже фактически относятся к разным солям. Первоначально при добавлении сульфата натрия к воде образуется раствор десятиводной соли состава $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, но эта соль может существовать только до определённой температуры ($32,5^\circ$). После этого происходит дегидратация (обезвоживание) соли, и в растворе образуется безводная форма Na_2SO_4 . Эта соль имеет свою особенность: её растворимость с повышением температуры уменьшается.

Зависимость растворимости солей от температуры широко используется в лабораторной и промышленной практике для очистки солей и их разделения друг от друга способом *перекристаллизации*. Если, например, насыщенный раствор трёх веществ: сульфатов магния, натрия и калия, полученный при высокой температуре, постепенно охлаждать, то из такого раствора, в зависимости от различной растворимости, будет выпадать каждая соль в отдельности.

Для некоторых солей можно получить растворы с избытком соли сверх её предела насыщения. Такие растворы называются *пересыщенными*. Пересыщенные растворы чрезвычайно неустойчивы — от малейшего сотрясения или от брошенного маленького кристаллика они немедленно закристаллизуются.

Пересыщенные растворы можно легко приготовить для кристаллогидратов, например, нагревая насыпанную в пробирку глауберову соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или так называемый *гипосульфит натрия* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Получается раствор соли в её кристаллизационной воде. Если пробирку с этим раствором закрыть кусочком ваты и дать возможность ему медленно охладиться, раствор сохранится долгое время совершенно однородным. Но стоит только в эту пробирку бросить кристаллик той же соли, как вся масса раствора немедленно закристаллизуется.

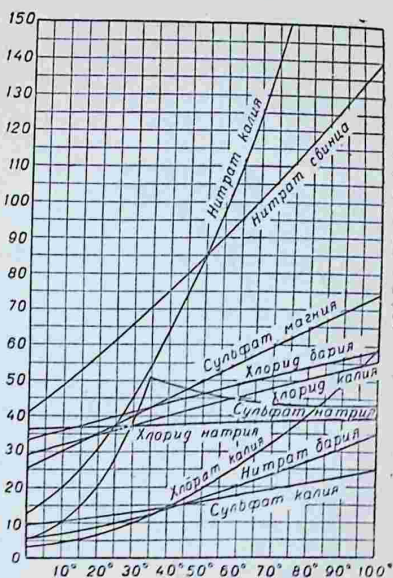


Рис. 51. Кривые растворимости.

В химической лаборатории обычно приходится иметь дело с растворами различной концентрации.

Концентрацией называется количество вещества, растворённого в определённом объёме растворителя.

В зависимости от концентрации различают растворы: процентный, молярный и нормальный. *Процентные растворы* выражают отношение определённого количества растворённого вещества ко всей массе раствора, например в 100 г 20-процентного раствора NaNO_3 содержится 80 г воды и 20 г соли. *Молярные растворы* выражаются в молях (грамм-молекулах) на 1 л раствора. Такой раствор обозначают буквой *M*, впереди которой ставится число, показывающее «молярность» раствора, т. е. число молей или долю моля растворённого вещества в 1 л раствора.

Чтобы приготовить молярный раствор, например, хлорида калия (*M. в.* KCl = 74,55), в мерную литровую колбу помещается точно 74,55 г этой соли, по растворении соли колба наполняется до метки. Для приготовления децимолярного раствора этой соли берётся десятая часть грамм-молекулы, т. е. 7,455 растворяется в том же объёме.

В таблице 20 приводится расчёт для молярных растворов некоторых веществ.

Молярные растворы удобны в том отношении, что при одинаковой концентрации равные их объёмы содержат одинаковое число молекул растворённых веществ. Ими, как и нормальными растворами (гл. III, § 6), в лабораториях пользуются при титровании.

Таблица 20

Молярность раствора	г вещества в 1 л раствора		
	NaOH (<i>M. в.</i> = 40);	H_2SO_4 (<i>M. в.</i> = 98);	KMnO_4 (<i>M. в.</i> = 158)
0,1 <i>M</i> (децимолярный)	4	9,8	15,8
1 <i>M</i> (молярный)	40	98	158
2 <i>M</i> (двоумолярный)	80	196	316

§ 3. Кристаллическое состояние вещества

При охлаждении насыщенных растворов избыток соли выделяется в твёрдом состоянии в виде кристаллов. При испарении всего количества воды из раствора, в частности из морской воды, вся масса солей выделяется также в виде кристаллов. Сама вода, как мы это наблюдаем зимой, при температуре ниже нуля приобретает кристаллическую форму в виде снежинок или льда (гл. IV, § 3). Аналогичная картина наблюдается при остывании сплавов или металлов.

Вещества, которые в твёрдом состоянии приобретают правильную геометрическую форму, чаще в виде многогранников с ясно очерченными, как бы шлифованными гранями, расположенными под определёнными углами, называются веществами кристаллическими.

Однако далеко не все вещества в твёрдом состоянии имеют явно выраженную кристаллическую природу. Многие из них, как, например, стекло, кремль, желатина, смола, клей, каучук и др., при переходе из жидкого в твёрдое состояние выделяются в виде сплошной массы.

Вещества, не имеющие формы кристаллов, называются аморфными.

Кристаллические и аморфные вещества обладают рядом характерных особенностей. Кристаллическое вещество при раскалывании в определённом направлении, по месту спайности, образует плоские грани; это можно наблюдать, раскалывая кубической формы кристалл поваренной соли. При раскалывании же аморфного вещества, например смолы, стекла, получаются овальные поверхности, раковистый излом во всех направлениях.

Каждое кристаллическое вещество характеризуется определённой температурой плавления, при которой оно переходит из твёрдого в жидкое состояние и обратно. Аморфное же вещество не имеет определённой точки плавления; оно при нагревании постепенно размягчается, приобретает подвижность — растекается и, наконец, становится жидким. При охлаждении эти явления следуют в обратном порядке.

Кристаллические вещества отличаются от аморфных и ещё рядом других свойств. Однако, как показали детальные исследования, проводить резкое разграничение между веществами кристаллическими и аморфными нельзя. Оказывается, что основную роль здесь играют условия, в которых находится то или иное вещество. Так, например, хлорид натрия, являющийся типичным кристаллическим веществом, в бензоле приобретает свойство аморфного вещества. Яичный альбумин, типичное аморфное вещество, может быть получен в виде кристаллов. В природе окись кремния SiO_2 встречается в виде кристаллов горного хрусталя и аморфного кремния. Поэтому правильнее говорить не о кристаллических или аморфных веществах, а о кристаллическом или аморфном состоянии одного и того же вещества.

В кристаллическом состоянии все вещества обладают определённой кристаллической формой.

Всё разнообразие кристаллических форм распадается на шесть основных групп, называемых кристаллическими системами. Каждая такая система отличается от другой относительной величиной и расположением кристаллических осей (мысленных линий, проведённых определённым образом через кристалл), показанных жирными линиями на рисунке 52, где изображены основные кристаллические формы.

I. Кристаллы правильной, или кубической, системы характеризуются тремя равновеликими взаимно перпендикулярными осями. К этой системе относятся наиболее симметрические формы: куб, октаэдр. В кубической системе кристалли-

SiO_2 ; 8 — топаз; 9 — корунд Al_2O_3 ; 10 — алмаз С. Они составляют шкалу твёрдости.

Чтобы определить твёрдость какого-либо кристалла, надо пробовать его по очереди эталонами шкалы. Если, например, кристалл не даёт царапин на другом кристалле, а кварц их даёт, то твёрдость испытуемого кристалла находится в интервале от 6 до 7. Для точного измерения твёрдости существуют особые приборы. Твёрдость играет чрезвычайно важную роль при оценке качества материалов.

Разнообразные свойства кристаллов и прежде всего их внешняя форма обуславливаются их внутренним строением. Это доказано при помощи рентгеновских лучей. Рентгеновские лучи имеют длину волны порядка $\approx 0,1\text{\AA}$, т. е. сравнимую с размерами атомов, поэтому рентгеновские лучи могут дифрагироваться или изгибаться атомами кристаллов. Если направить лучи Рентгена через кристалла-

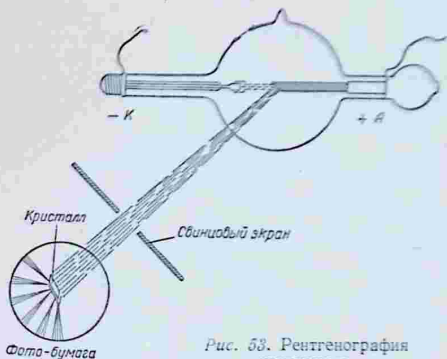


Рис. 53. Рентгенография кристаллов.

ческие пластинки, изготовленные из различных веществ, то эти лучи рассеиваются атомами, а так как последние в кристаллах расположены правильными рядами, то и рассеивание света происходит в определённых направлениях, как это видно на рисунке 53.

При фотографировании узкого пучка рентгеновских лучей, прошедших через кристалл, на пластинке получается ряд пятнышек или полосок, так называемая *рентгенограмма кристалла*; для некоторых солей они показаны на рисунке 54. Расстояния между полосками на рентгенограмме, после соответствующих подсчётов, определяют расстояния между атомами в кристалле. Такой анализ называется структурным. Он применяется в научных и заводских лабораториях. На основании рентгеноанализа устанавливается строение кристаллов, так называемая *пространственная решётка*.

В зависимости от того, какие частицы размещаются в узлах кристалла, пространственные решётки подразделяются на *молекулярные*, *атомные* и *ионные*. К последнему типу относится пространственная решётка кристалла поваренной соли, показанная на ри-



Рис. 54. Рентгенограммы некоторых солей.

силы, которые удерживают весь кристалл в целостности.

При нагревании или под действием растворителя происходит разрушение кристаллической решетки: ионы, а в некоторых случаях и молекулы, переходят в индивидуальное состояние, характеризующееся хаотическим движением. То же самое произойдет с сахаром или солью, если их поместить в воду: в растворе сахара существуют отдельные нейтральные молекулы сахара, а в растворе соли — отдельные ионы натрия и хлора.

Рентгеновские исследования позволили определить не только строение кристаллов и эти же объяснить их свойства, но также дали возможность установить размеры отдельных ионов, атомов и молекул, что представляет огромное значение для химии.

Из данных структурного анализа, например, кристаллов каменной соли получается, что длина ребра элементарной ячейки, т. е. расстояние между двумя соседними ионами, равно $R_{NaCl} = 2,79 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2,79 \text{ \AA}$. Эта величина представляет сумму радиусов ионов натрия и хлора; она показывает, до каких пределов могут сближаться центры ионов при образовании кристалла

$$R_{NaCl} = r_{Na+} + r_{Cl-}.$$

Радиус иона натрия находится экспериментально: он оказывается равным:

$$r_{Na+} = 0,98 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,98 \text{ \AA}.$$

Отсюда определится радиус иона хлора:

$$r_{Cl-} = R_{NaCl} - r_{Na+} = 2,79 - 0,98 = 1,81 \text{ \AA}.$$

сине 55. Попеременно расположенные положительно заряженные ионы натрия и отрицательно заряженные ионы хлора образуют правильные кубы. В кристалле каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, и наоборот. Электростатическое притяжение между противоположно заряженными ионами является

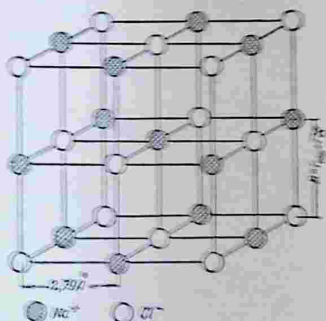


Рис. 55. Внутренняя структура кристалла NaCl.

На рисунке 56 показаны сравнительные размеры радиусов некоторых ионов, увеличенные в 100 миллионов раз. Из сопоставления видно, что размеры радиусов отдельных ионов сильно колеблются:

$$\text{C}^{4+} — 0,16 \text{ \AA}, \text{ а } \text{J}^{-} — 2,20 \text{ \AA}.$$

Характер заряда также сказывается на величине радиуса:

$$\text{S}^{6+} — 0,39 \text{ \AA}, \text{ а } \text{S}^{2-} — 1,74 \text{ \AA}.$$

Ионы заряженные положительно (катионы)

Ион C^{+6}
 $R = 0,16 \text{ \AA}$

Самый маленький катион

Ион S^{+6}
 $R = 0,39 \text{ \AA}$

Ион Ca^{+2}
 $R = 1,06 \text{ \AA}$

Ион Ca^{+2}
 $R = 1,65 \text{ \AA}$

Самый большой катион

Ионы заряженные отрицательно (анионы)

Ион O^{2-}
или F^{-}
 $R = 1,32 \text{ \AA}$

Самый маленький анион

Ион серы S^{2-}
близок Cs^{+}
 $R = 1,74 \text{ \AA}$

Ион иода I^{-}
близок Te^{2-}
 $R = 2,20 \text{ \AA}$

Ион комплексный
 $[\text{SO}_4]^{2-}$
 $R = 2,95 \text{ \AA}$

Один из самых больших анионов

Масштаб
 $1 \text{ см} = 1 \text{ \AA}$ т.е. увеличение в 100 миллионов раз

Рис. 56. Размер радиусов отдельных ионов.

В настоящее время «рассмотреть» мельчайшие частицы можно при помощи электронного микроскопа (рис. 57). Так как электроны обладают волновыми свойствами, то они в ряде случаев ведут себя подобно рентгеновским лучам. Именно это обстоятельство положено в основу конструкции электронного микроскопа.

В этом приборе световые лучи заменяются потоком электронов из нити накала. Стекло́нные линзы обыкновенного микроскопа, которые изгибают пучок света, заменяются магнитными катушками и электрическими конденсаторами. Эти катушки отклоняют пучки электронов от их траектории и собирают их (фокусируют). В силу своих волновых свойств пучок электронов будет обуславливать возможность увеличения изображений. Обыкновенный микроскоп увеличивает в 2000 раз, а при использовании ультрафиолетового света увеличение возможно до 5000 раз.

В электронном микроскопе увеличение непосредственно возможно до 30 000 раз, а при помощи фотографии увеличение доходит до 200 000 раз. При его помощи теперь можно «видеть» большие молекулы, бактерии и даже вирусы.

§ 4. Коллоиды

В результате исследования диффузии различных веществ через поры пергаментной бумаги и животные перепонки обнаружена очень важная закономерность. Оказалось, что некоторые вещества, например многие соли, кислоты, основания, сахар и т. п., диффундируют через поры довольно быстро; другие же вещества про-

ходят через поры крайне медленно или же (как, например, клей, желатина и др.) через них вовсе не проходят. Эти два рода веществ заметно отличаются друг от друга. Вещества первого рода обычно кристаллические, тогда как вещества второго рода аморфные, поэтому вещества первого рода стали называть «кристаллоидами», а вещества второго рода — «коллоидами» (по-гречески «клееподобные»).

При дальнейших исследованиях различными учёными было установлено, что такое резкое деление веществ на «кристаллоиды» и «коллоиды» не вполне правильно, так как, с одной стороны, коллоид (альбумин) был получен в кристаллическом состоянии, с другой — такое типично кристаллическое вещество, как поваренная соль, в эфире переходит в коллоидное состояние. Почти все вещества можно перевести в коллоидное состояние, если только подобрать соответствующие условия. Поэтому теперь принято говорить не о «коллоидных веществах», а о «коллоидном состоянии» вещества.

Раньше (§ 1) уже указывалось, что коллоидные растворы образуют переходную ступень от суспензий и эмульсий к истинным растворам. Это обуславливается степенью дисперсности вещества. Для коллоидного состояния принято считать размеры частиц от 10 до 2000 Å. Частицы такого размера состоят из агрегатов молекул небольшого моле-

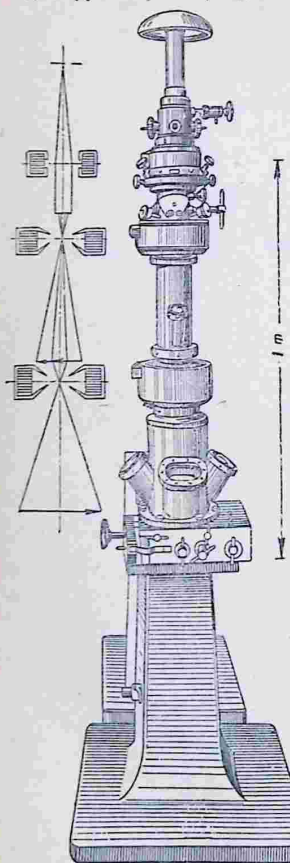


Рис. 57. Электронный микроскоп.

кулярного веса или из отдельных молекул - гигантов, молекулярный вес которых очень высок. К последним и относятся многие органические вещества очень сложного состава, в том числе клей, каучук, желатина и др.

Существуют различные дисперсные системы со степенью дробления, соответствующей коллоидному состоянию вещества. Среди них лучше изучены системы, в которых средой является жидкая фаза. Это и есть *коллоидные растворы* или *золи*. Наибольшее значение среди них имеют *гидрозоли*, т. е. такие коллоидные системы, в которых средой является вода.

При получении кремниевой кислоты из растворимого стекла действием соляной кислоты:



можно подобрать такие условия, при которых вся кремниевая кислота останется в коллоидально-растворённом состоянии. При помощи прибора, называемого диализатором (рис. 58), можно

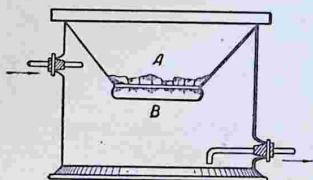


Рис. 58. Диализатор.

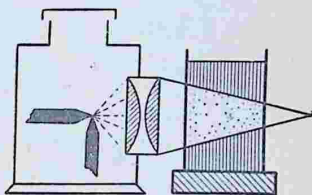


Рис. 59. Конус Тиндаля.

отделить коллоидные частички кремниевой кислоты от частиц поваренной соли. Такой процесс называется диализом. Он осуществляется благодаря наличию в приборе перепонки; размеры пор перепонки таковы, что через них проходят частицы поваренной соли малого размера, которые уносятся проточной водой, большого же размера частицы кремниевой кислоты задерживаются в сосуде А.

Коллоидные растворы отличаются от истинных и по своим *оптическим* свойствам. Если пропускать яркий луч света через коллоидный раствор, то внутри раствора ясно виден путь луча в виде светового конуса. Это явление (конус Тиндаля, рис. 59) получается в результате светорассеяния коллоидными частицами. Вследствие этой же причины коллоидные растворы в отражённом свете кажутся мутными (опалесцируют).

Получение коллоидных растворов возможно различными способами. Самый простой способ — это растворение веществ, обладающих очень высоким молекулярным весом, например клея, белка, каучука и др.

В результате различных химических реакций (восстановления, гидролиза, обменного разложения и т. д.) при определённых условиях происходит образование солей. Так, путём восстановления солей благородных металлов (серебра, золота, платины) формальдегидом получают коллоидные растворы этих металлов. Если опустить в воду два куска металла и соединить их с источником электрического тока, так, чтобы между их концами образовалась вольтова дуга, то металл сильно распыляется и переходит в коллоидальное состояние. Можно добиться требуемого измельчения некоторых веществ также при помощи специальной мельницы.

Благодаря высокой степени размельчения вещества в коллоидном состоянии обладают очень большой поверхностью, поэтому у таких веществ сильно выражены явления адсорбции. Коллоидные частицы как бы уплотняют на своей поверхности другие вещества.

Некоторые из коллоидов покрываются плотным слоем молекул растворителя, в результате чего частично отдаляются друг от друга, а это препятствует их сцеплению. Такие коллоиды называются *лиофильными* («любящими» растворитель). К ним относятся растворённые в воде белки, клей, гуммиарабик, растворённый в бензине или эфире каучук. При выделении в осадок лиофильные коллоиды увлекают с собой значительное количество поглощённого растворителя, образуя студнеобразную массу — *гель* (студень, желе, столлярный клей и др.).

Другого типа коллоидные частички, например коллоиды металлов, сульфидов и т. п., не притягивают растворителя. Такие коллоиды называются *лиофобными* («враждебными» растворителю). Леофобные коллоиды, переходя в осадок, не увлекают с собой растворителя, а выделяются в виде тонких порошков или хлопьев.

Помимо молекул растворителя, коллоидные частицы способны адсорбировать молекулы, а также и ионы других, находящихся в растворе, веществ. Взаимодействуя с ионами, коллоидные частицы соответствующим образом заряжают те из них, которые адсорбируют катионы, становятся положительно заряженными, другие же, адсорбирующие анионы, заряжаются отрицательно. Вследствие определённого характера поверхности все коллоидные частицы данного вещества заряжаются одноимённо. Металлы и сульфиды образуют обычно отрицательные золи, а гидраты окислов, напротив, — положительные.

Электрический заряд частиц имеет большое значение для стабильности коллоидных растворов. Благодаря силе отталкивания между одноимённо заряженными частицами последние не склеиваются и остаются продолжительное время обособленными во взвешенном состоянии. Вследствие электрических зарядов коллоидных частиц последние под влиянием постоянного электрического тока передвигаются: положительно заряженные частицы передвигаются к катоду, а отрицательно — к аноду. Процесс передвижения коллоидов под влиянием электрического поля называется *электрофорезом*.

Коллоидные растворы с течением времени делаются неустойчивыми, изменяют свои свойства, как говорят, — «стареют». В результате проявления сил стяжения происходит слипание отдельных частиц друг с другом в более сложные агрегаты. Этот процесс укрупнения частиц называется *коагуляцией*. Образующиеся в результате коагуляции более крупные агрегаты не могут больше оставаться во взвешенном состоянии и выпадают из раствора в виде осадка. Процесс коагуляции коллоидных растворов сильно ускоряется при добавлении электролитов. В этом случае происходит компенсация зарядов коллоидных частиц, и последние, вследствие броуновского движения, сталкиваясь друг с другом, слипаются в более крупные агрегаты. В этом же направлении действует и повышение температуры.

Процесс коагуляции коллоидных систем весьма широко распространён в природе и технике. Типичным примером является свёртывание молока при скисании. В этом случае коллоидный раствор белка (казеин) коагулирует под влиянием молочной кислоты, образующейся при молочнокислом брожении. При получении натурального каучука млечный сок (латекс) коагулируют добавлением уксусной кислоты. Непрерывный процесс образования наносов в морях объясняется коагуляцией из воды коллоидных частиц глины под действием ионов находящихся в море солей. Прозрачная вода городского водопровода получается в результате её осветления в отстойных бассейнах, куда добавляется коагулятор. Чаще всего коагулятором служат соли алюминия, так как трёхвалентный ион Al^{+++} оказывает в 500 раз более сильное действие, чем, например, ион одновалентного натрия Na^{+} .

Отмеченное здесь действие электролитов в очень сильной степени сказывается на коллоидных растворах с лиофобными частицами так как их стабильность основана, главным образом, на электрических зарядах. Лиофильные коллоиды вследствие высокой их гидратации значительно меньше подвержены действию электролитов.

§ 5. Свойства разбавленных растворов

В растворе свойства растворённого вещества и растворителя заметно меняются. Установлено, что некоторые свойства раствора зависят от природы растворителя и растворённого вещества, как, например, изменение объёма, способность образования сольватов, изменение окраски растворов и др.

Изучение свойств разбавленных растворов обнаружило близкую аналогию, существующую между газовым состоянием веществ и состоянием его в растворённом виде. Раньше указывалось, что одним из характерных свойств газа является его способность, равномерно распределяясь, заполнять предоставленный ему объём. Подобное явление мы наблюдаем и при растворении веществ. Так, например, окрашенные в синеватый цвет частички медного купороса, самопроизвольно поднимаясь вверх сосуда, равномерно заполняют

весь объём растворителя. Такое явление самопроизвольного распространения частиц в среде растворителя называется *диффузией*.

Многие животные и растительные ткани (кожа, пузырь, стенки клеток), пергамент, а также искусственные материалы: коллодиевая плёнка, целлофан и др. обладают свойством свободно пропускать воду, но задерживать растворённые в ней вещества. Такие перепонки называются *полупроницаемыми*.

Явление проникновения чистого растворителя через такую полупроницаемую перепонку называется *осмосом*, а гидростатическое давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы задержать осмос, называется *осмотическим давлением* раствора. Осмотическое

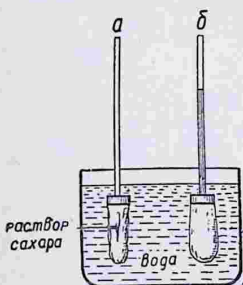
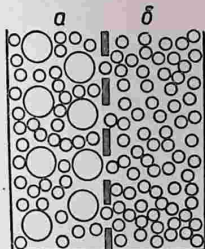


Рис. 60. Осмос.

а — в первый момент; б — через некоторый промежуток времени.



○ молекулы сахара
○ молекулы воды

Рис. 61. Схема осмотического процесса.

давление наблюдается также и на границе двух растворов разной концентрации, разделённых полупроницаемой перегородкой. В последнем случае растворитель течёт в сторону более концентрированного раствора. Коллодиевый мешочек (коллодий — это раствор нитроцеллюлозы в смеси спирта с эфиром) наполняют концентрированным раствором сахара и прикрепляют посредством пробки к стеклянной трубке *а*, как это показано на рисунке 60. Мешочек погружают в сосуд с чистой водой. Через некоторое время обнаруживается, что жидкость высоко поднимается вверх по стеклянной трубке *б*. Стенки коллодиевого мешочка представляют собой *полупроницаемую перепонку*.

Действие полупроницаемой перепонки видно на рисунке 61. Из пространства *а* в пространство *б* проникают молекулы воды, но не проникают молекулы сахара. Наблюдаемое поднятие жидкости в трубке можно объяснить неодинаковой концентрацией раствора по обе стороны перепонки; внутрь коллодиевого мешочка проникает молекул воды больше, чем их уходит оттуда. В результате такого одностороннего притока растворителя получается увеличение объёма раствора.

Осмотическое давление можно измерить. Исследования над осмотическим давлением водных растворов сахара привели к установлению такого закона: *осмотическое давление раствора пропорционально концентрации и абсолютной температуре.*

Зависимость осмотического давления от концентрации тростникового сахара и температуры раствора показана на таблице 21.

Таблица 21

Концентрация сахара (в молях)	Осмотическое давление (в атмосферах) при различных температурах			
	0°	10°	20°	25°
0,1	2,462	2,498	2,590	2,634
0,4	9,442	9,790	10,137	10,296
0,8	19,476	20,161	20,905	21,252
1,0	24,825	25,693	26,638	27,053

Из данных таблицы видно, что осмотическое давление повышается с концентрацией и с увеличением температуры. Осмотическое давление таких растворов очень велико. Например, раствор, содержащий одну грамм-молекулу (342 г) тростникового сахара в 1 л воды, при обыкновенных условиях имеет осмотическое давление, равное приблизительно 25 атмосферам.

Выше указывалось на существование аналогии между газовым и осмотическим давлением. Количественно это было доказано Вант-Гоффом (в 1886 г.) и сформулировано им как закон, гласящий: *осмотическое давление разбавленного раствора равно давлению, которым обладало бы растворённое вещество, если бы оно было газообразным при той же температуре и занимало тот же объём, какой занимает раствор.*

В виду того что осмотическое давление пропорционально концентрации раствора и температуре, справедливым оказывается уравнение Клапейрона:

$$pv = RT.$$

Экспериментально установлено, что 1-процентный раствор тростникового сахара (10 г в 1 л воды) при 0° создаёт осмотическое давление, равное 0,655 атм.

Отсюда можно вычислить чему было бы равно осмотическое давление молярного раствора сахара:

$$\frac{10 - 0,655}{342 - x} \cdot x = \frac{0,655 \cdot 342}{10} = 22,4 \text{ атм.}$$

Осмотическое давление играет исключительно важную роль в жизни растений и животных. Обнаружено, что растительная клетка очень чувствительна к изменению осмотического давления раствора,

в который она помещена. Сама клетка состоит из наружной плотной целлюлозной оболочки, внутри которой находится слой протоплазмы, содержащей ядро, а вся остальная часть клетки заполнена клеточным соком. Протоплазма обладает свойством полупроницаемой перепонки. Если свежеприготовленный срез растения поместить в раствор соли и наблюдать за состоянием клетки в микроскоп, то возможны три случая.

Первый случай. В клетке будет происходить отставание протоплазмы от стенки, и она соберётся в виде комочка. Происходит своего рода высушивание клетки. Вода из клеточного сока проникает в наружную среду, состоящую из более концентрированного раствора. Изменения в клетке можно видеть на рисунке 62.

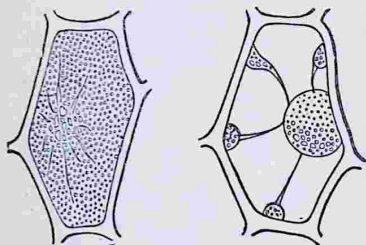


Рис. 62. Изменение растительной клетки под влиянием концентрированного раствора соли.

Наблюдаемое явление носит название *плазмолиза*. Раствор, в который погружена клетка, имеет большое осмотическое давление и по отношению к клетке является *гипертоническим*.

Второй случай. Если поместить клетку в очень разбавленный раствор с меньшим осмотическим давлением, то будет происходить проникновение воды внутрь клетки, и она будет набухать, увеличиваясь в объёме. Такое явление носит название клеточного *тургора*. Внешний раствор по отношению к клетке будет *гипотоническим*. Внутриклеточный тургор придаёт травянистым частям растений устойчивость и эластичность. Он даёт возможность растению шире расправлять свои листья и побеги, что способствует лучшему углеродистому питанию и улавливанию солнечной энергии.

Третий случай. Может оказаться и такое положение: внешний раствор не окажет никакого действия на клетку. Это будет в том случае, если осмотическое давление раствора будет точно соответствовать осмотическому давлению внутри клетки. Такие растворы называются *изотоническими*. Было найдено, что осмотическое давление в клетках различных растений, а также в различных частях одного и того же растения сильно колеблется.

Установлено, что осмотическое давление в красных кровяных шариках у различных животных также неодинаково. У человека это давление изотонично 0,9-процентному раствору хлорида натрия. Раствор такой концентрации называется *физиологической жидкостью*; он вливается в кровеносные сосуды при большой потере крови во время операции или ранения, чтобы поддержать нормальную работу сердца. Если в кровь ввести раствор меньшей концентрации, это привело бы к набуханию кровяных телец и раз-

рушению их оболочек. В этом случае гемоглобин (красящие вещества крови) выступит наружу, произойдёт явление гемолиза. В больших масштабах гемолиз может повлечь гибель организма.

Осмотические процессы лежат в основе хорошо всем известных явлений: ощущение боли в глазах, если их открыть в пресной воде, чувство жажды после солёной или сладкой пищи. Если радикальным образом изменить среду, в которой живут пресноводные и морские обитатели, вряд ли они смогут существовать дальше.

Вторым очень важным свойством растворов является пониженное давление — *упругость* их паров по сравнению с чистым растворителем. Это обстоятельство легко понять, если обратиться к рисунку 63.

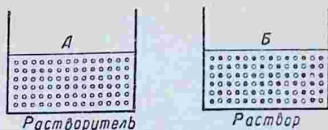


Рис. 63. Распределение частиц в растворе.

Поверхность чистого растворителя воды А образована только молекулами воды, которые при данных температурных условиях, отрываясь от общей массы воды, переходят в парообразное состояние.

В другом сосуде (Б) в связи с наличием растворённых молекул твёрдого вещества на поверхности окажется меньшее число молекул воды, а следовательно, и отрываться их будет меньше. Если заключить эти сосуды под стеклянный колокол с манометром, как это показано на рисунке 64, то можно убедиться, что давление во-

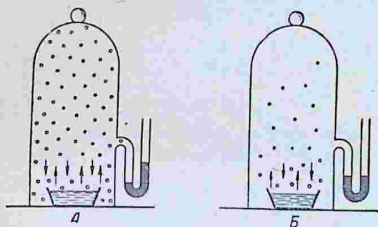


Рис. 64. Испарение:
А — воды; Б — раствора.

данных паров в сосуде А больше, чем в сосуде Б.

Детальные исследования этого явления были выполнены Раулем (в 1882 г.). Сформулированный им закон гласит: *отношение понижения упругости пара раствора к упругости пара чистого растворителя пропорционально числу молекул растворённого вещества.*

Этот закон применим только к таким веществам, упругость пара которых значительно меньше упругости пара чистого растворителя. Из исследований Рауля вытекает очень важное следствие: *грамм-молекула вещества (сахара, спирта и др.) в 1000 г растворителя понижает температуру замерзания и повышает температуру кипения раствора на определённое число градусов.*

Молярное понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения для некоторых жидкостей приводятся в таблице.

Таблица 22

Растворитель	Молярное понижение температуры замерзания	Молярное повышение температуры кипения
Вода	1,86°	0,51°
Бензол	5,12°	2,57°
Анилин	5,87°	3,69°

Понижение температуры замерзания раствора используется в холодильной промышленности. В холодильных камерах охлаждение создается рассолами, протекающими по трубам. Температура этих рассолов достигает -20°C . Чтобы вода не замерзала в автомобильных радиаторах в сильные зимние морозы, добавляют к воде глицерин. Посыпание солью тротуаров зимой исключает образование на них ледяной корки вследствие того, что образовавшийся на поверхности раствор соли не замерзает при температуре замерзания чистой воды.

Явления понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения положены в основу методов определения молекулярного веса растворимых веществ.

§ 6. Определение молекулярного веса по понижению температуры замерзания (криоскопический метод)

Этим методом определяется молекулярный вес огромного числа веществ. Он пригоден особенно в тех случаях, когда исключено определение молекулярного веса по плотности пара вследствие того, что вещество нелетуче или при нагревании сравнительно легко разрушается.

Зная, что 1 грамм-молекула любого вещества (неэлектролита) в 1 л воды понижает температуру замерзания воды на $1,86^{\circ}$, мы можем по понижению температуры замерзания раствора известной концентрации рассчитать молекулярный вес взятого вещества.

Например, раствор 0,3668 г перекиси водорода в 35,214 г воды замерзает при $-0,571^{\circ}$. На 1 л воды приходилось бы 10,4 г перекиси водорода:

$$\frac{35,214 - 0,3668}{1000 - x} \cdot x = \frac{1000 \cdot 0,3668}{35,214} = 10,4 \text{ г (H}_2\text{O}_2\text{)}.$$

Отсюда можно установить, какое количество H_2O_2 следовало бы взять, чтобы раствор замерзал при $-1,86^{\circ}$.

Это количество соответствовало бы грамм-молекуле H_2O_2 :

$$\frac{0,571 - 10,4}{1,86 - y} \cdot y = \frac{1,86 \cdot 10,4}{0,571} = 33,88 \text{ г.}$$

Молекулярный вес H_2O_2 получается равным 33,88, что очень близко к теоретическому (молекулярный вес H_2O_2 равен 34).

Вычисление молекулярного веса на основании данных опыта производят по такой формуле:

$$M = \frac{a \cdot k \cdot 1000}{b \cdot c}, \text{ где}$$

M — молекулярный вес испытуемого вещества, a — навеска испытуемого вещества (в граммах) k — криоскопическая константа (из таблицы), b — навеска растворителя (в граммах), c — понижение температуры замерзания, которая находится на опыте и составляет разность между температурой замерзания чистого растворителя и температурой замерзания раствора.

Определение молекулярного веса вещества фактически сводится к определению понижения температуры замерзания его раствора. Выполняется это в приборе Бекмана, показанном на рисунке 65.

Основной частью прибора является термометр Бекмана a . Благодаря наличию второго резервуара для ртути в верхней части термометра его можно отрегулировать на любой интервал температур от 0 до 100°C . Это даёт возможность достигать большой точности отсчёта: $0,01^\circ$ и даже $0,001^\circ\text{C}$.

Термометр Бекмана вставляется в пробирку b , в которую наливается сначала растворитель (чаще вода или бензол). Эта широкая пробирка помещается во вторую пробирку большего диаметра v и вместе погружается в банку с охлаждающей смесью z . В качестве охлаждающей смеси служит вода с кусками льда, для понижения температуры добавляется поваренная соль. За температурой смеси наблюдают при помощи обыкновенного термометра d . Чтобы температура смеси была во всех частях равномерна, смесь перемешивают при помощи мешалки e . В средней пробирке также важно соблюдать равномерное охлаждение, и для этого жидкость в ней перемешивается при помощи маленькой мешалки $ж$.

Сначала определяют температуру замерзания определённого количества растворителя. Затем через боковое отверстие вводится испытуемое вещество в точно отвешенном количестве; после его растворения измеряется температура замерзания раствора. Полу-

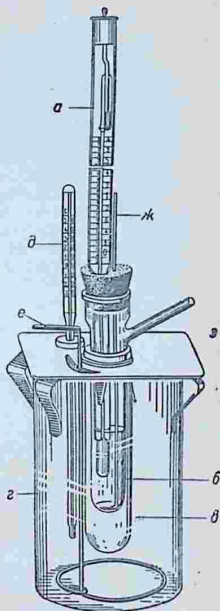


Рис. 65. Прибор Бекмана.

ченные количественные данные подставляются в формулу, и в результате расчёта находится молекулярный вес испытуемого вещества.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. Что такое дисперсные системы и как они подразделяются?
2. Как изменяются свойства вещества с увеличением степени его дисперсности?
3. Что собою представляют растворы?
4. Как изменяется растворимость в воде: а) газов? б) жидкостей? в) твёрдых веществ?
5. Какими особенностями обладают пересыщенные растворы?
6. Сколько граммов нужно взять H_3PO_4 , KOH , $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, чтобы при приготовить 4 М; М; 0,1 М и 0,01 М их растворы?
7. Чем характеризуются кристаллическое и аморфное состояния вещества?
8. Какие существуют основные кристаллические системы и чем характеризуется каждая из них?
9. Как определить твёрдость минерала, например горного хрусталя?
10. Чем характеризуется внутренняя структура кристалла?
11. Какие вещества называются коллоидами?
12. Укажите на различие в свойствах коллоидных и истинных растворов
13. На какие классы делятся коллоидные системы в зависимости от отношения диспергированной фазы к растворителю?
14. Чем обуславливается электрический заряд коллоидных частиц?
15. В чём состоит процесс коагуляции?
16. Какие факторы влияют на величину осмотического давления?
17. Вычислите величину осмотического давления 4-процентного раствора сахара.
18. Сформулируйте закон осмотического давления Вант-Гоффа.
19. Как влияет концентрация растворённых веществ на температуру кипения и замерзания растворов?

ГЛАВА VI

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

§ 1. Электролитическая диссоциация веществ

Законы Рауля и Вант-Гоффа оказались справедливыми только для тех случаев, когда в воде растворены органические вещества, например сахар, глицерин, спирт и пр., или некоторые неорганические вещества, например перекись водорода. При исследовании же растворов таких веществ, как NaCl , KNO_3 , NaOH , HCl , H_2SO_4 и пр., было установлено заметное отступление от этих законов.

Истинную причину этих явлений удалось установить шведскому химику С. Аррениусу (в 1887 г.). Согласно развитой им теории, все вещества, растворы которых проводят электрический ток, в водном растворе распадаются — *диссоциируют* на составные части — *ионы*. К числу таких веществ, названных *электролитами*, относятся соли, кислоты и основания. Процесс распада молекул электролитов на ионы получил название *электролитической диссоциации*, или *ионизации*.

Диссоциация некоторых веществ может быть выражена следующим образом:



Подобные уравнения называются уравнениями диссоциации.

В водном растворе поваренной соли имеются ионы натрия (Na^+) и ионы хлора (Cl^-), а в растворе калийной селитры — ионы K^+ и NO_3^- .

Свойства ионов, например, Na^+ и Cl^- совершенно непохожи на свойства атомов Na и Cl . Ионы натрия (Na^+) или калия (K^+) не разлагают воду, как металлические натрий или калий, а ионы хлора (Cl^-) не обладают свойствами газообразного хлора. Такие ионы, как SO_4^{--} и OH^- , могут существовать только в растворе.

Ионы несут электрический заряд. При пропускании через раствор электрического тока положительно заряженные ионы (H^+ , K^+ , Na^+ и ионы других металлов) движутся к отрицательному электроду — катоду, поэтому такие ионы называются *катионами*. Отрицательно заряженные ионы (OH^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{--} и др.)

движутся к положительно заряженному электроду — аноду, поэтому такие ионы называются *анионами*.

Распад веществ на ионы выражается степенью диссоциации, обозначаемой буквой α (альфа).

Степенью диссоциации вещества называется отношение количества распавшихся на ионы молекул к общему их количеству, определяемому молекулярной концентрацией.

Степень диссоциации выражают в процентах.

Обозначив молекулярную концентрацию вещества через N , количество распавшихся молекул через n , выражение степени диссоциации можно записать так:

$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

При увеличении диссоциации вещества число n растёт и становится равным N , когда все молекулы распались на ионы ($n = N$); формула тогда принимает такой вид:

$$\alpha = \frac{N}{N} = 1.$$

Следовательно, $\alpha = 1$ является предельным значением степени диссоциации.

Приводим степень диссоциации различных электролитов в 0,1N водном растворе при 20°.

Таблица 23

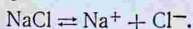
Название электролита	Формула	Образующиеся ионы	Степень диссоциации в %
1. Соли			
Хлорид натрия	NaCl	Na ⁺ и Cl ⁻	85
Хлорид кальция	CaCl ₂	Ca ⁺⁺ и 2Cl ⁻	73
Сульфат калия	K ₂ SO ₄	2K ⁺ и SO ₄ ⁻	70
Сульфат меди	CuSO ₄	Cu ⁺⁺ и SO ₄ ⁻	40
2. Кислоты			
Соляная кислота	HCl	H ⁺ и Cl ⁻	92
Серная кислота	H ₂ SO ₄	2H ⁺ и SO ₄ ⁻	60
Фосфорная кислота	H ₃ PO ₄	H ⁺ и H ₂ PO ₄ ⁻	27
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	H ⁺ и CH ₃ COO ⁻	1,3
Угльная кислота	H ₂ CO ₃	H ⁺ и HCO ₃ ⁻	0,17
Борная кислота	H ₃ BO ₃	H ⁺ и H ₂ BO ₃ ⁻	0,01
3. Основания			
Едкий натр	NaOH	Na ⁺ и OH ⁻	91
Гидроксид бария	Ba(OH) ₂	Ba ⁺⁺ и 2OH ⁻	77
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	NH ₄ ⁺ и OH ⁻	1,3

Способность веществ распадаться на ионы с разбавлением раствора, как правило, несколько увеличивается.

По величине степени диссоциации все электролиты принято называть: *сильными*, если степень диссоциации достигает 30%

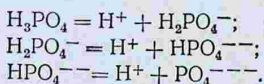
и выше; *средними* — от 30% до 1—2%; *слабыми* — от 1—2% и ниже. Почти все соли, а также кислоты HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и щёлочи NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ являются сильными электролитами. Такие кислоты, как H_2SO_3 , H_3PO_4 , могут служить примером средней силы электролитов. К слабым электролитам относятся NH_4OH , H_2CO_3 , H_3BO_3 и др.

Причину неполного распада электролитов на ионы Аррениус объяснил тем, что в растворе происходит не только распад молекул на ионы, но и обратный процесс соединения ионов в молекулы, процесс, называемый *моляризацией*. Принимая во внимание это обстоятельство, мы должны рассматривать электролитическую диссоциацию любого вещества как обратимый процесс. Например, уравнение диссоциации поваренной соли имеет такой вид:



У сильных электролитов равновесие сдвинуто *вправо*, преобладает реакция прямого направления, т. е. распад молекул на ионы. Наоборот, у слабых электролитов равновесие сдвинуто *влево*, преобладает реакция обратного направления — соединения в молекулу.

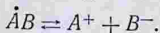
У многоионных электролитов диссоциация происходит по отдельным стадиям, ступенчато, между всеми частицами в растворе устанавливается сложное равновесное состояние. Показательным в этом отношении является процесс диссоциации фосфорной кислоты:



Из всех трёх стадий распада фосфорной кислоты преобладающей является первая стадия, последняя же выражена в минимальной степени.

Так как электролитическая диссоциация является обратимой реакцией, она подчиняется закону действующих масс, а следовательно, для неё, как и для всякой обратимой реакции, можно вывести константу равновесия, которая в этом случае будет называться *константой диссоциации*.

Для общего случая уравнение диссоциации можно выразить так:



Обозначив концентрации и применив ход рассуждения, аналогичный тому, который приводился в § 2 главы IV, будем иметь:

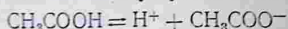
$$K = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}.$$

Константа диссоциации характеризует способность электролита диссоциировать на ионы. Следовательно, чем больше константа диссоциации, тем больше и ионизация данного электролита.

В отличие от степени диссоциации (α), константа диссоциации электролита (K) не зависит от концентрации вещества. *Константа*

диссоциации будет одна и та же для всех случаев разбавления данного вещества. Поэтому она даёт более общую характеристику, чем степень диссоциации. Однако это справедливо лишь для слабых электролитов, т. е. таких, у которых в растворах значительная часть молекул остаётся недиссоциированной, как, например, у уксусной кислоты.

Для уравнения диссоциации уксусной кислоты



можно записать её константу диссоциации:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Численно величина константы диссоциации CH_3COOH при 18° равна $1,8 \cdot 10^{-5}$.

В таблице 24 приводятся константы диссоциации для некоторых слабых электролитов.

Т а б л и ц а 24

№	Название электролита	Схема диссоциации	Константы диссоциации (K)
1	Сероводород	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$8 \cdot 10^{-8}$
2	Ион гидросульфида	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{--}$	$2 \cdot 10^{-15}$
3	Фосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
4	Ион дигидрофосфата	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{--}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$
5	Ион моногидрофосфата	$\text{HPO}_4^{--} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{---}$	$3,5 \cdot 10^{-13}$
6	Угольная кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
7	Ион гидрокарбоната	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{--}$	$4,6 \cdot 10^{-11}$
8	Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
9	Синильная кислота	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$7 \cdot 10^{-10}$
10	Борная кислота	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$	$6 \cdot 10^{-10}$

Из данных таблицы 24 видно, как резко уменьшается ионизация второго атома водорода у двухосновных кислот и ещё в большей степени третьего атома водорода у трёхосновной фосфорной кислоты.

Ионная теория удовлетворительно разрешила многие вопросы химии, которые до того не были понятны.

Константа диссоциации независимо от концентрации вещества сохраняется только у слабых электролитов. Сильные же электролиты ведут себя по-иному. Значение величины K для сильных электролитов не остаётся постоянным, а возрастает с увеличением концентрации раствора. Изменение величины K и степени диссоциации, например, для хлорида калия приводится в таблице.

Таблица 25

Величина	0,01 N	0,1 N	0,5 N	1 N	2 N
K	0,15	0,54	1,46	2,34	3,52
α	0,94	0,86	0,79	0,76	0,71

Особенность поведения сильных электролитов теперь объясняется тем, что в растворе образующиеся при диссоциации ионы, вследствие электростатического притяжения, группируются между собой особым образом. Так, например, в растворе хлорида калия каждый положительно заряженный ион калия окружён со всех сторон отрицательно заряженными ионами хлора, образуя вокруг себя как бы «ионную атмосферу».

У сильных электролитов, вследствие тормозящего действия ионной атмосферы, наблюдается замедленное прохождение электрического тока. Создаётся впечатление, что с увеличением концентрации вещества количество ионов в растворе как бы уменьшается. Поэтому при измерении электропроводности раствора сильных электролитов определяется только «кажущаяся степень диссоциации», так как в действительности (ср. в таблице 25 значения α и K) степень диссоциации с концентрацией мало изменяется.

Отклонения от законов Вант-Гоффа и Рауля в растворах электролитов легко объяснить способностью подобных веществ распадаться на ионы. В самом деле, если мы растворим в литре воды одну грамм-молекулу сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ (М. в. = 342), то в таком молярном растворе будет содержаться $6,024 \cdot 10^{23}$ частиц (молекул). В молярном же растворе поваренной соли NaCl (М. в. = 58,5), если принять, что каждая молекула NaCl диссоциирует на два иона: $NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$, окажется число частиц вдвое больше, а именно: $6,024 \cdot 10^{23} \cdot 2$. Следовательно, раствор поваренной соли по сравнению с равным по молярности раствором сахара будет обладать вдвое большим числом частиц, а следовательно, и вдвое большим осмотическим давлением. Если молярный раствор сахара замерзает при $-1,86^\circ$, то раствор поваренной соли равной концентрации замёрзнет примерно при вдвое более низкой температуре.

Теория электролитической диссоциации разработана, главным образом, для водных растворов.

И. А. Каблуков, рассматривая процесс диссоциации на основе гидратной теории Менделеева, первый подметил её ограниченность только областью водных растворов. Он пришёл к заключению, что вещества нельзя делить на электролиты и неэлектролиты, так как стоит только подыскать для тела соответствующий растворитель, как мы сможем получить раствор, обладающий электропроводностью.

Механизм электролитической диссоциации стал понятным лишь после того, как было установлено внутреннее строение вещества.

Мы уже знаем, что многие твёрдые вещества, такие, как поваренная соль, сами построены из положительных и отрицательных ионов, закономерно расположенных в узлах кристаллической решётки. При растворении таких веществ в воде в раствор будут переходить ионы. Этому будет способствовать особенность водной среды. Как известно, молекулы воды имеют дипольное строение.

Принимая во внимание отмеченные особенности растворяющегося вещества NaCl и растворителя H_2O , легко можно представить себе процесс распада на отдельные ионы, например, поваренной соли.

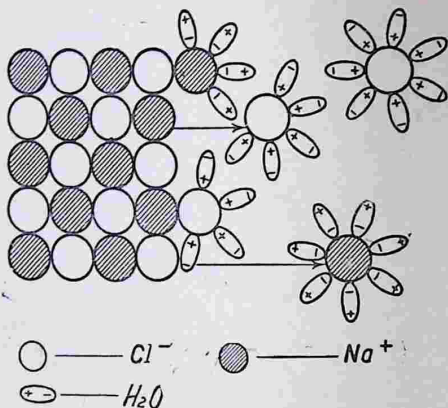


Рис. 66. Механизм распада кристалла соли на ионы.

Обратимся к рисунку 66, где схематически представлен механизм распада соли на ионы.

Как только кристалл соли попадает в воду, частицы его поверхностного слоя, вследствие электростатического притяжения их зарядов, начинают взаимодействовать с молекулами воды. Вокруг отрицательных ионов хлора диполи воды ориентируются своими положительными концами, и, наоборот, у положительных ионов натрия присоединение диполей воды происходит отрицательными концами. Так как молекулы воды находятся в непрерывном движении, то толчки, испытываемые притянутыми молекулами воды со стороны других молекул, приводят в конце концов к отрыву с поверхности кристалла отдельных ионов и даже молекул. Этот процесс отрыва частиц молекулами воды будет совершаться непрерывно до тех пор, пока всё вещество не перейдёт в состояние раствора. Оказавшись в растворе, ионы со всех сторон окружаются молекулами воды.

Схема такого гидратированного иона показана на рисунке 67.

Число молекул воды, окружающих ион, и прочность их связи зависят от размера иона и величины его заряда. Чем меньше размер иона и чем больше его заряд, тем большее число молекул растворителя он сможет вокруг себя объединить.

В растворе такие гидратированные ионы находятся в состоянии непрерывного, беспорядочного движения; при столкновении их друг с другом может произойти их объединение в молекулы, которые затем снова распадутся на самостоятельные ионы. Понятно, что в более концентрированном растворе столкновений будет

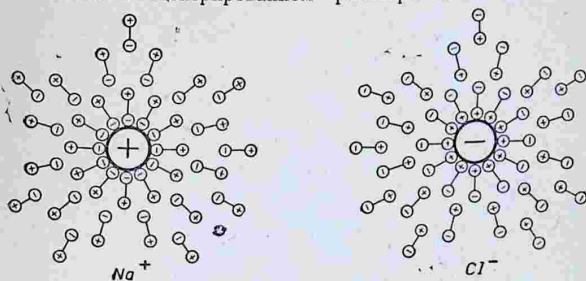


Рис. 67. Гидратированные ионы Na^+Cl^- .

больше и ионы чаще будут оказываться объединёнными в молекулы; следовательно, их диссоциация в этом случае будет уменьшаться. Наоборот, добавление к раствору воды, его разбавление, повлечёт за собой обратное явление: будет происходить распад молекул на ионы.

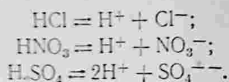
Всё сказанное здесь о диссоциации поваренной соли, взятой в виде кристаллов, относится и к другим электролитам, например к галогеноводородным кислотам. В последнем случае положение упрощается, и разбавление кислот водой приводит к окончательному их распаду на отдельные ионы.

§ 2. Ионные реакции в растворах

Рассмотрим в свете теории электролитической диссоциации свойства электролитов: кислот, солей и оснований.

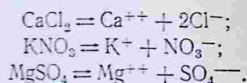
Нам уже известно, что кислоты обладают рядом общих свойств: все они кислого вкуса, окрашивают лакмус в красный цвет, растворяют некоторые металлы с выделением газообразного водорода. Отмеченные свойства кислот проявляются лишь в случае их растворения в воде. Хлористый водород в газообразном состоянии или растворённый в некоторых органических растворителях, например в бензоле, не проявляет тех характерных свойств кислоты, которые мы обнаруживаем при его растворении в воде. Концентрированная серная кислота не растворяет цинка, железа и других металлов.

Присущие всем кислотам свойства являются результатом того, что в водных растворах все они распадаются с образованием свободных ионов водорода:



Исходя из этого, *кислотами* называют такие химические соединения, которые в водном растворе распадаются с образованием свободных ионов водорода и кислотного остатка.

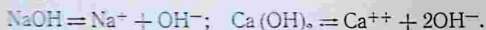
Соли, как продукты полного замещения водорода кислоты металлом, в водном растворе распадаются на ионы металлов и кислотный остаток:



Поэтому *солями* называют такие химические соединения, которые в водном растворе дают ионы металла и кислотного остатка.

Кислые соли в этом отношении занимают промежуточное положение: в водных растворах они распадаются с образованием ионов металла, водорода и кислотного остатка.

Основания также обладают рядом характерных общих свойств: их водные растворы изменяют окраску индикаторов иначе, чем кислоты; с кислотами основания дают соли. В водных растворах растворимые основания диссоциируют с образованием гидроксильных ионов (OH^-):

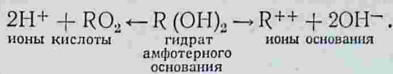


Поэтому *основаниями* называют такие химические соединения, которые в водных растворах диссоциируют с образованием ионов гидроксила.

У большинства соединений распад на ионы обычно происходит по тому месту в молекуле, где атомы соединены друг с другом ионной или резко выраженной полярной связью. В сложных кислотных остатках связь кислорода с неметаллом неполярна, поэтому данная группа атомов (NO_3^- , SO_4^{2-} и др.) в водном растворе сохраняет свою целостность и не подвергается диссоциации.

Несколько иначе обстоит дело с основаниями. В соединениях типа (ROH) центральный атом кислорода является химически связанным с атомами металла и водорода. Вопрос о том, с каким из атомов (металла или водорода) будет оставаться связанный кислород, может решаться по-разному. Это будет зависеть от прочности связи атома кислорода с одним из соседних атомов. В таких соединениях, как NaOH и KOH , связь металла с кислородом имеет ионный характер, связь кислорода с водородом — малополярна, и при диссоциации последняя пара атомов сохраняется как самостоятельная (гидроксильная) группа OH^- . Довольно часто бывает

так, что связь кислорода с металлом и водородом по прочности близка, как, например, у $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и др. У таких соединений диссоциация возможна в обоих направлениях и может быть представлена схемой:

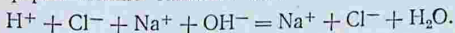


Соединения подобного рода, которые в водных растворах, в зависимости от условий, отщепляют ионы водорода и ионы гидроксила, называются *амфотерными*. Все гидраты амфотерных окислов в воде трудно растворимы, поэтому в очень разведённых растворах можно обнаружить все четыре вида ионов. При добавлении кислоты ион водорода соединяется с гидроксильным ионом гидрата амфотерного окисла, образуя воду, т. е. $R(OH)_2$ ведёт себя как основание. При добавлении щёлочи гидроксильный ион соединяется с ионом водорода гидрата амфотерного окисла с образованием воды, и в этом случае $R(OH)_2$ ведёт себя как кислота.

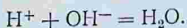
Амфотерность — широко распространённое явление среди химических соединений. Понятия «кислота» и «основание» не являются чем-то абсолютным. В зависимости от условий данное соединение сможет проявлять и те, и другие свойства. В этом отношении характерным примером может служить *вода, являющаяся амфотерным соединением*, так как она диссоциирует с образованием ионов водорода (H^+) и гидроксила (OH^-).

Взаимодействие электролитов в водном растворе всегда происходит между их ионами. Рассмотрим четыре наиболее характерных случая, имеющих очень важное значение для химии.

1. Реакция нейтрализации протекает при действии кислоты на основание. В разбавленных растворах едкого натра и соляной кислоты их молекулы являются полностью диссоциированными на ионы. Уравнение взаимодействия этих веществ в ионной форме можно записать так:

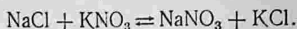


В результате этой реакции оказывается, что ионы натрия и хлора не претерпели никаких изменений. Если бы мы испарили воду, то они, соединившись вместе, образовали бы поваренную соль. Другие ионы левой части уравнения H^+ и OH^- соединились между собой с образованием мало диссоциированного вещества воды:

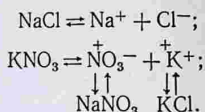


Можно было бы взять любое другое основание и другую кислоту — всё равно взаимодействие между ними сводилось бы к образованию молекул воды из ионов H^+ кислоты и ионов OH^- основания. Этот вывод подтверждается тем, что при нейтрализации грамм-эквивалентных количеств кислоты и оснований всегда выделяется одно и то же количество тепла (137 ккал), соответствующее теплоты образования воды из ионов.

2. Обратимые реакции. Вопрос о том, какие соли окажутся в растворе, если растворить, например, эквивалентные количества NaCl и KNO_3 , возник давно. При смешении растворов этих солей протекает обратимая реакция:



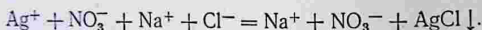
Так как все соли, участвующие в этой реакции, будучи сильными электролитами, полностью распадаются на ионы, то в растворе создаётся сложный равновесный процесс, который может быть представлен такой схемой:



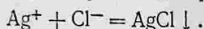
Практически в растворе оказываются только свободные ионы; тепловой эффект такой реакции равен нулю. Если из такого раствора выпарить всю воду, то останется смесь всех четырёх солей.

В частности, в морской воде все растворённые в ней соли полностью ионизированы. В морской воде бром не связан ни с каким металлом, а представляет собой свободный ион брома Br^- . Также свободными являются ионы всех солей, входящих в состав морской воды.

3. Реакции осаждения играют чрезвычайно важную роль в аналитической химии. Типичным примером в этом отношении может служить реакция между нитратом серебра AgNO_3 и хлоридом натрия NaCl :



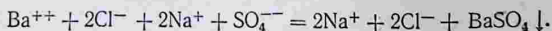
Равновесие этой реакции полностью сдвинуто вправо, так как происходит образование практически нерастворимой соли AgCl , которая выделяется в осадок (это показано знаком $\downarrow$). Ионы Na^+ и NO_3^- остаются при реакции неизменёнными, и их можно бы было исключить из уравнения, которое тогда примет такой вид:



Любые соединения, содержащие ионы Ag^+ и Cl^- , при взаимодействии друг с другом дают трудно растворимый, творожистый осадок белого цвета — хлорид серебра AgCl .

В аналитической практике раствор AgNO_3 является реактивом на ион Cl^- . Наоборот, растворы поваренной соли или соляной кислоты, содержащие ионы Cl^- , являются реактивом на ион Ag^+ .

Другим примером подобной реакции является взаимодействие хлорида бария BaCl_2 с любой солью, содержащей в своём составе кислотный остаток серной кислоты, т. е. ион SO_4^{--} , например, с сульфатом натрия (Na_2SO_4):



Образуется мелкокристаллический осадок белого цвета сульфата бария BaSO_4 , чрезвычайно трудно растворимого в воде. Хлорид бария BaCl_2 является реактивом на ион SO_4^{2-} .

Обе эти реакции широко применяются для количественного определения ионов Cl^- и SO_4^{2-} при анализе кислот и солей. Из испытуемого раствора определяемый ион осаждается в виде трудно растворимого соединения. Осадок отделяется фильтрованием и после просушивания взвешивается. Путём соответствующего пересчёта узнаётся содержание определяемого иона.

Хорошо растворимые в воде химические соединения характеризуются величиной своей растворимости (см. гл. V, § 2). Растворимость трудно растворимых солей принято выражать при помощи *произведения растворимости*, т. е. произведения концентрации ионов данного электролита в насыщенном растворе. Концентрацию ионов выражают в грамм-ионах, содержащихся в литре насыщенного раствора.

Понятие о произведении растворимости легко можно получить из рассмотрения приведённой на рисунке 68 схемы равновесия в насыщенном растворе хлорида серебра. В водном растворе между осадком и растворённой частью AgCl создаётся равновесное состояние. Так как масса осадка по сравнению с растворённой частью соли очень велика, то раствор всегда будет насыщенным. Молекулы AgCl , находящиеся в растворённом состоянии, являются частично диссоциированными, а поэтому в растворе создаётся ещё и второе равновесие:

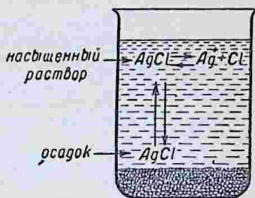
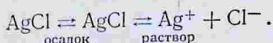


Рис. 68. Равновесие в насыщенном растворе.



Согласно закону действующих масс, уравнение константы диссоциации в данном случае записывается так:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}.$$

В насыщенном растворе концентрация недиссоциированных молекул хлорида серебра $[\text{AgCl}]$ сохраняется постоянной, и поэтому возможно объединить обе постоянные величины уравнения:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K[\text{AgCl}].$$

Произведение правой части уравнения является постоянной величиной, и его можно обозначить знаком Пр :

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K[\text{AgCl}] = \text{Пр}.$$

Произведения растворимости трудно растворимых электролитов численно различны.

Таблица 26

Произведение растворимости	Численные значения Пр выражены в грамм-ионах в литре насыщенного раствора	Произведение растворимости	Численные значения Пр выражены в грамм-ионах в литре насыщенного раствора
$[Ca^{++}] [SO_4^{--}]$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$[Fe^{++}] [S^{--}]$	$1,5 \cdot 10^{-19}$
$[Ca^{++}] [CO_3^{--}]$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$[Fe^{++}] [OH^-]^3$	$1,1 \cdot 10^{-36}$
$[Ba^{++}] [SO_4^{--}]$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$[Ag^+]^2 [S^{--}]$	$1,6 \cdot 10^{-49}$
$[Ag^+] [Cl^-]$	$1 \cdot 10^{-10}$	$[Hg^{++}] [S^{--}]$	$4,0 \cdot 10^{-53}$

Концентрация ионов серебра и хлора может быть вычислена таким образом:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{Pr_{AgCl}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 10^{-5} \text{ грамм-иона в литре.}$$

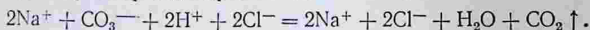
Увеличивая в растворе концентрацию ионов Cl^- , например, до 0,001 грамм-иона в литре, получим резкое уменьшение концентрации ионов Ag^+ , что следует из равенства:

$$[Ag^+] = \frac{Pr_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7} \text{ грамм-иона в литре. Это произойдет}$$

вследствие дополнительного выпадения в осадок $AgCl$.

В аналитической химии всегда пользуются этим обстоятельством. Желая добиться наиболее полного осаждения какого-нибудь иона, добавляют избыток соответствующего осадителя.

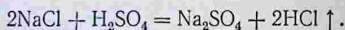
4. Реакции, протекающие с образованием газа, являются примером равновесия, практически нацело сдвинутого вправо. Этот случай будет иметь место, если, например, в водный раствор соды прилить соляной кислоты:



В обеих частях уравнения отбросим одинаковые ионы, и тогда будем иметь:



Из рассмотрения последнего уравнения следует, что при действии на карбонаты любой кислоты всегда выделяется углекислый газ (что показано знаком $\uparrow$). Если нагревать раствор $NaCl$ с концентрированной серной кислотой, выделяется хлористый водород:



Эта реакция находит применение для получения соляной кислоты.

§ 3. Диссоциация воды и водородный показатель

Как выяснилось, даже самая чистая вода, не содержащая примеси каких-либо солей, оказывается способной, правда, в очень незначительной степени, проводить электрический ток. Это показывает на наличие в воде её свободных ионов H^+ и OH^- , которые и делают воду электропроводящей.

На основании данных электропроводности установлено, что степень диссоциации воды чрезвычайно мала. При температуре 22° в каждых 10 000 000 л воды, полностью диссоциированной на ионы, оказывается лишь 1 грамм-молекула (т. е. 18 г) воды.

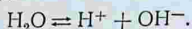
Из этих данных можно вычислить концентрацию ионов воды: H^+ и OH^- . Как известно, концентрация ионов выражается числом их грамм-ионов в литре. Следовательно, если бы оказалось, что вода содержит в литре 1 г водородных и 17 г гидроксильных ионов, то такой раствор был бы нормальным (N), т. е. содержал бы грамм-ион в литре. В действительности это количество H^+ и OH^- содержится в 10 000 000 л воды, и поэтому концентрация ионов будет в соответствующее число раз меньше, а именно:

$$[H^+] = [OH^-] = \frac{1}{10\,000\,000} = \frac{1}{10^7} = 10^{-7} \text{ грамм-иона в литре.}$$

Соответствующими вычислениями можно показать, что из каждых 546 млн. молекул воды, распавшейся на ионы, оказывается только одна молекула. Это нам кажется ничтожно малой величиной. Но если принять во внимание абсолютное количество молекул воды, например, в одном кубическом миллиметре, то число распавшихся молекул возрастёт до грандиозных размеров и составит приблизительно 60 миллиардов.

Несмотря на то, что в составе воды находятся ионы H^+ и OH^- , она является нейтральной и не меняет окраску лакмуса. Это объясняется тем, что концентрации этих ионов одинаковы, и их индивидуальные качества взаимно уничтожаются.

Процесс диссоциации воды представляет собой подвижное равновесие между практически недиссоциированными молекулами воды и продуктами её распада:



Для константы диссоциации воды получается следующее выражение:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}.$$

В выражении константы диссоциации воды в знаменателе имеем концентрацию недиссоциированных молекул воды $[H_2O]$. Во всех случаях добавления к воде кислоты или щёлочи образующееся вновь количество недиссоциированных молекул воды ничтожно мало отразится на изменении её первоначальной концентрации. На этом основании выражение константы диссоциации можно несколько видоизменить:

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O].$$

При неизменной температуре произведение сомножителей в правой части равенства оказывается постоянным и заменяется знаком K_w . Тогда уравнение примет такой вид:

$$[H^+][OH^-] = K_w.$$

Это последнее уравнение является ионным произведением воды. Оно показывает, что как бы ни менялась в растворе концентрация ионов H^+ и OH^- , их произведение при данной температуре всегда останется постоянным.

Численное значение K_w можно получить, если в уравнение подставить значения концентрации отдельных ионов:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Вне зависимости от характера среды (нейтральная, кислая или щелочная реакция раствора) $K_w = 10^{-14}$.

В нейтральной воде добавлением щёлочи можно концентрацию OH^- повысить в 100 раз, и тогда окажется:

$$[OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-2} = 10^{-9}.$$

Но так как численное значение K_w остаётся неизменным, то в этих условиях концентрация ионов H^+ уменьшится во столько же (100) раз:

$$[H^+] = 10^{-7} : 10^{-2} = 10^{-9}.$$

Для рассматриваемого случая ионное произведение раствора останется неизменным:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-9} \cdot 10^{-5} = 10^{-14}.$$

Пользуясь постоянством ионного произведения воды, легко можно вычислить неизвестную концентрацию одного из ионов. Для этого нужно знать концентрацию другого из следующих выражений:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad \text{и} \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}.$$

Пусть в испытуемом растворе $[H^+] = 10^{-4}$; тогда концентрация гидроксильных ионов составит:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}.$$

Ионное произведение воды зависит от температуры (см. табл. 27).

Таблица 27

Температура	$K_w \cdot 10^{-14}$
0°	0,12
22°	1,00
50°	5,66
100°	58,20

Практически при разнообразных исследованиях приходится иметь дело с изменением концентрации H^+ в интервале от 1 до 10^{-14} . Пользоваться численным значением $[H^+]$ неудобно, так как приходится оперировать десятичной дробью со многими нулями. Положение ещё более осложняется, когда оказывается дробным отрицательный показатель степени. Все эти неудобства отпадают, если воспользоваться способом выражать концентрацию H^+ через водородный показатель pH (произносится пэ-аш).

Водородный показатель (pH) — это отрицательный логарифм концентрации ионов H^+ :

$$pH = -\lg [H^+].$$

Иначе pH можно рассматривать как показатель степени концентрации H^+ с обратным знаком.

Для раствора с $[H^+] = 10^{-6}$, прологарифмировав это значение, получим уравнение:

$$pH = -\lg 10^{-6} = 6.$$

Выражение ионного произведения воды можно упростить, и тогда оно примет такой вид:

$$pK_w = pH + pOH,$$

откуда

$$pH = 14 - pOH, \quad \text{а} \quad pOH = 14 - pH.$$

При помощи последнего уравнения легко можно вычислять водородный и гидроксильный показатели растворов. Например, требуется найти pH раствора 0,01N NaOH. Если считать, что молекулы NaOH полностью диссоциированы, концентрация OH^- в растворе будет:

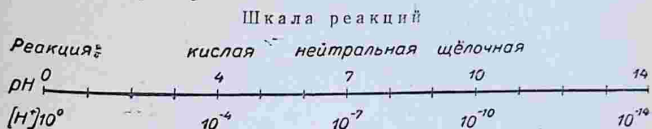
$$[NaOH] = [OH^-] = 0,01 = 10^{-2},$$

тогда $pOH = 2$.

Искомая нами величина получится из разности $pH = 14 - 2 = 12$.

Следует помнить, что водородный показатель является обратным логарифмом концентрации H^+ , и поэтому численный рост pH в действительности будет соответствовать уменьшению концентрации H^+ .

В зависимости от концентрации H^+ реакция среды может иметь различный характер.



В нейтральных растворах pH равен 7. В молярном растворе сильной одноосновной кислоты $pH = 0$. В растворах с ещё большей концентрацией кислоты pH может принять отрицательное значение. Однако в этих областях не пользуются значением pH .

С разведением в 10 раз одномолярного раствора кислоты $pH = 1$, с каждым последующим разбавлением в 10 раз pH будет возрастать на единицу. Растворы с значением pH от 0 до 4 называют *сильно кислыми*, а от 4 до 7 *слабо кислыми*. В щелочных растворах pH больше 7, в молярном растворе $pH = 14$. Область с величиной pH от 7 до 10 называют *слабо щелочной*, а от 10 до 14 *сильно щелочной*.

Концентрация водородных ионов в растворах играет чрезвычайно важную роль в биологии, сельском хозяйстве и технике. Большинство биохимических процессов протекает при определённых значениях pH . Например, наибольшая активность фермента пепсина, играющего важнейшую роль в процессе пищеварения, соответствует условиям $pH = 2$. Слюна имеет слабо кислую или нейтральную реакцию $pH = 6$ и 7. Кровь здорового организма имеет слегка щелочную реакцию $pH = 7,4$, а при острых воспалительных процессах pH падает до 5,9, т. е. происходит накопление в крови ионов водорода. Наибольшая концентрация H^+ в организме человека содержится в желудочном соке: $pH = 1$. Избыток или недостаток кислотности желудочного сока резко сказывается на пищеварении и может повлечь к серьёзным последствиям.

В сельском хозяйстве приходится считаться с характером реакции почвы. Не всякие культуры можно выращивать на «кислых» почвах. Внесение в такие почвы извести имеет целью уменьшение кислотности.

Активная кислотность растворов определяется различными способами. Для этой цели существуют разнообразные приборы,

которые дают возможность быстро и с большой степенью точности определить значение pH . Для грубых определений очень удобно пользоваться так называемым «универсальным индикатором», представляющим собой смесь нескольких индикаторов.

Ниже приводится состав универсального индикатора и область перемены его окраски.

Таблица 28

Состав универсального индикатора	Количество граммов индикатора в 1 л спирта	pH	Соответствующая окраска
Фенолфталеин	0,2	2	красная
Метиловый красный . .	0,4	4	оранжевая
Диметиламиноазобензол	0,6	6	жёлтая
Бромтимоловый синий .	0,8	8	зелёная
Тимоловый синий . . .	1,0	10	синяя

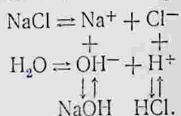
Испытуемая жидкость в очень небольшом количестве наливается на дно фарфоровой чашечки и к ней добавляется несколько капель универсального индикатора; по характеру окраски можно судить о величине pH .

§ 4. Гидролиз солей

В растворе многих солей можно обнаружить различную реакцию. Например, раствор хлорида натрия $NaCl$ оказывается нейтральным, раствор хлорида аммония NH_4Cl — кислым, а раствор карбоната натрия Na_2CO_3 — щелочным. Изменение реакции происходит вследствие взаимодействия ионов растворённых солей с H^+ и OH^- ионами воды; этот процесс называется *гидролитическим расщеплением солей*, или просто *гидролизом*.

Для уяснения механизма гидролиза солей рассмотрим несколько случаев.

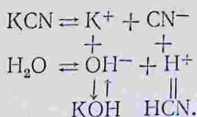
1. Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой, например $NaCl$, не подвержена гидролитическому расщеплению, так как все образующиеся соединения ионов Na^+ и Cl^- с ионами H^+ и OH^- воды являются веществами хорошо диссоциированными:



Реакция раствора $NaCl$ нейтральна, так же как и реакция других солей, образованных сильным основанием и сильной кислотой, например KCl , KNO_3 , Na_2SO_4 , $BaCl_2$ и др.

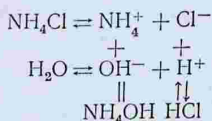
2. Соль KCN образована сильным основанием, но слабой кислотой. В одном растворе этой соли имеются ионы K^+ , CN^- , H^+ и OH^- :

ионы H^+ и CN^- связываются в мало диссоциированные молекулы синильной кислоты HCN ; ионы K^+ и OH^- остаются свободными, что видно из схемы реакции:



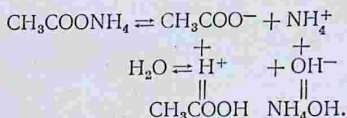
Реакция раствора обусловлена избытком свободных ионов OH^- , т. е. раствор KCN имеет щелочной характер. Щелочную же реакцию имеют и растворы солей Na_2CO_3 , CH_3COONa и др.

3. Соль NH_4Cl образована слабым основанием и сильной кислотой. В водном растворе ионы NH_4^+ и OH^- связываются в мало диссоциированное соединение:



и накапливаются ионы H^+ и Cl^- . Избыток ионов H^+ создаёт кислый характер реакции. Такую же реакцию имеют соли CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 и др.

4. Последний из возможных случаев представляет соль ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), которая образована слабым основанием и слабой кислотой. Такие соли подвергаются гидролизу в наибольшей степени. При взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются мало диссоциированные продукты:



Наличие в таком растворе в свободном состоянии уксусной кислоты CH_3COOH и гидрата окиси аммония NH_4OH легко обнаруживается по характерному для них запаху. Характер реакции раствора зависит от степени диссоциации того или другого продукта гидролиза. В рассмотренном примере степени диссоциации основания и кислоты одинаковы, и реакция раствора остаётся нейтральной.

Отношение числа молекул, подвергшихся гидролитическому расщеплению, к общему числу растворённых молекул называют *степенью гидролиза*. Степень гидролиза обозначают знаком h и выражают в процентах.

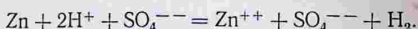
Гидролиз прежде всего зависит от химической природы образующихся в водном растворе ионов. Степень гидролиза в достаточно концентрированных растворах невелика. У NH_4Cl и CH_3COONa (0,1N) она составляет при 25° около 0,01%. При тех же условиях у $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ она несколько больше: 0,4%. Степень гидролиза резко увеличивается с разбавлением раствора и с повышением температуры.

§ 5. Химические реакции и электрический ток

От рассмотренных выше реакций обменного разложения существенно отличается *реакция вытеснения*. Примером последней может служить реакция, которой пользуются для получения водорода:



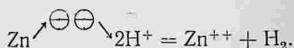
Учитывая, что H_2SO_4 и ZnSO_4 как сильные электролиты, распадаются в воде на ионы, уравнение можно переписать в таком виде:



В обеих частях уравнения можно вычеркнуть одинаковые ионы, не претерпевающие изменения, и тогда получим:



Механизм реакции вытеснения заключается в том, что нейтральные атомы (в данном случае Zn) превращаются в положительно заряженные ионы, а ионы H^+ разряжаются и становятся нейтральными атомами, а затем молекулами. Электроны Zn переходят к ионам H^+ . Это можно показать схемой:



Способностью вытеснять водород из кислоты обладают далеко не все металлы; такие, как Cu, Hg, Ag, Au, Pt, этой способностью не обладают. Другие металлы, вытесняющие водород, делают это с различной степенью химической активности. В то время как щелочно-земельные (Ca, Ba), а в особенности щелочные металлы (Li, Na, K) бурно реагируют с разбавленной кислотой, металлы Fe, Sn и особенно Pb взаимодействуют значительно менее энергично, выделяя водород. Такая разница между металлами объясняется особенностью в строении их электронных оболочек, что и обуславливает различную степень лёгкости передачи ими своих электронов. Как уже указывалось, по лёгкости, с какой металлы отдают свои электроны, их можно расположить в последовательности, называемой *рядом напряжений*.

Относительная тенденция металлов ряда напряжений к отдаче электронов и превращению в ионы, а также обратная способность их ионов к приобретению электронов показана на таблице 29 относительной длиной стрелок:

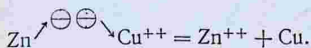
Таблица 29

K	_____→	K ⁺ + 1⊖
Na	_____→	Na ⁺ + 1⊖
Ca	_____→	Ca ⁺⁺ + 2⊖
Mg	_____→	Mg ⁺⁺ + 2⊖
Al	_____→	Al ⁺⁺⁺ + 3⊖
Zn	_____→	Zn ⁺⁺ + 2⊖
Fe	_____→	Fe ⁺⁺ + 2⊖
Sn	_____→	Sn ⁺⁺ + 2⊖
Pb	_____→	Pb ⁺⁺ + 2⊖
H ₂	_____→	2H ⁺ + 2⊖
Cu	_____→	Cu ⁺⁺ + 2⊖
Hg	_____→	Hg ⁺⁺ + 2⊖
Ag	_____→	Ag ⁺ + 1⊖
Au	_____→	Au ⁺ + 1⊖

В этом ряду металлов каждый элемент, стоящий выше, вытесняет стоящий ниже из раствора его соли. Все металлы, стоящие выше водорода, вытесняют водород из разбавленных кислот.

Так, например, если в синий раствор медного купороса внести отполированную железную пластинку, то постепенно раствор приобретает зеленоватую окраску, свойственную ионам Fe⁺⁺, а железная пластинка покрывается тонким слоем меди.

Важное практическое значение получила реакция взаимодействия меди с цинком:



Вольт (в 1800 г.) открыл простейший источник электрического тока. В разбавленный раствор серной кислоты он поместил соединённые медной проволокой пластинки из меди и цинка (рис. 69). Внешне при этом наблюдается не совсем обычная картина: цинковая пластинка растворяется, а пузырьки водорода выделяются с поверхности медной пластинки. Если включить в цепь гальванометр, то по отклонению стрелки можно обнаружить прохождение электрического тока. Такие приборы, в которых в результате использования химических реакций получается электрический ток, называются *гальваническими элементами*.

В элементе Вольта осуществляется такая химическая реакция:

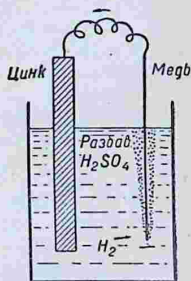
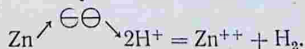


Рис. 69. Гальванический элемент Вольта.

При этом происходит передача атомом цинка своих электронов ионам водорода. На медной пластинке происходит выделение водорода. Обнаруживаемый нами электрический ток представляет собой поток свободных электронов внутри металлического проводника. Электрический ток в гальваническом элементе имеет всегда постоянное направление, поэтому он называется *постоянным током*.

Условно принято называть цинковую пластинку *отрицательным полюсом* элемента, и она обозначается знаком минус (—). Медная пластинка, на которой выделяется водород, называется *положительным полюсом* элемента и обозначается знаком плюс (+).

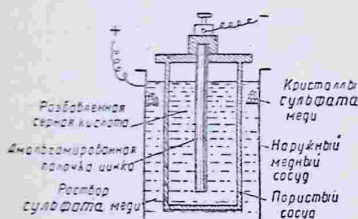


Рис. 70. Элемент Даниэля.

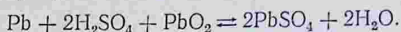
Элемент Вольта даёт небольшое напряжение—всего 0,74 V. Большое число таких элементов, соединённых в батарею последовательно (т. е. отрицательный полюс одного элемента с положительным полюсом другого и т. д.), дают возможность получить ток значительного напряжения. Такие батареи были первыми источниками электрического тока.

Более совершенным оказался элемент, предложенный Даниэлем (в 1836 г.). Он состоит из двух сосудов; меньший из них, пористый (изготовлен из неглазированной глины), вставляется в середину большого медного сосуда, как это показано на рисунке 70. В середину пористого сосуда наливается разбавленная серная кислота и погружается цинковый стержень (отрицательный полюс). Стенки большого медного сосуда являются другим (положительным) полюсом. Внутри этого последнего сосуда наливают насыщенный раствор медного купороса с кристаллами этой соли. Благодаря тому, что растворы в обоих сосудах разделены пористой перегородкой, жидкости в них не смешиваются. Работа элемента заключается в том, что цинк растворяется в разбавленной серной кислоте, а медь выделяется в виде металла на стенках сосуда. В этом элементе не происходит выделения водорода, так как последний связывается с ионами SO_4^{--} , освободившимися после осаждения меди. Элемент работает без перерыва при постоянном напряжении в 1,09 V до тех пор, пока не израсходуется весь цинк или медный купорос. Существуют элементы и других систем.

В настоящее время исключительно важное значение имеют *аккумуляторы*. Свинцовые аккумуляторы являются неотъемлемой частью каждого автомобиля и самолёта, где они используются для зажигания газовой смеси в моторе. Движение подводной лодки в погружённом состоянии происходит за счёт электрической энергии аккумуляторных батарей.

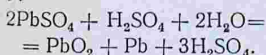
В свинцовом аккумуляторе (рис. 71) отрицательным электродом служит свинец Pb , а положительным — перекись свинца PbO_2 . Оба электрода заключены в решётки из металлического свинца, а в качестве электролита служит серная кислота.

При работе аккумулятора протекает реакция в направлении образования сульфата свинца:



В продолжение работы аккумулятора сохраняется напряжение на уровне 2,2—2 В, падение напряжения до 1,8 В указывает на то, что аккумулятор разрядился.

Для зарядки аккумуляторов пропускают постоянный ток в направлении, противоположном тому, в каком даёт ток сам аккумулятор. При зарядке происходит превращение $PbSO_4$ снова в свинец и двуокись свинца. Реакция в общем виде протекает по такому уравнению:



Свинцовый аккумулятор при умелом пользовании им может работать несколько лет; он прост и является незаменимым прибором в любой химической лаборатории.

Если полюсы гальванического элемента соединить при помощи проводов с двумя платиновыми пластинками, погружёнными в раствор медного купороса, то на пластинке, которая соединена с отрицательным полюсом (Zn), будет отлагаться металлическая медь. Платиновые пластинки в этом случае называются *электродами*. Электрод, соединённый с положительным полюсом источника электрического тока, является положительным электродом и называется *анодом*. Другой электрод, который соединён с отрицательным полюсом, является отрицательным электродом и называется *катодом*.

При прохождении тока через раствор электролита электричество переносится свободными ионами. При этом отрицательно заряженные ионы направляются к положительно заряженному электроду — аноду и поэтому они называются *анионами*; положительно заряженные ионы направляются к отрицательно заряженному электроду — катоду и поэтому они называются *катионами*.

В качестве иллюстрации на рисунке 72 показана схема прохождения электрического тока с указанием применяемых терминов.

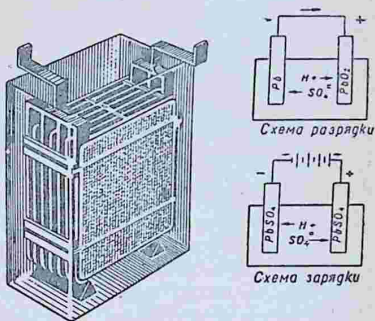


Рис. 71. Свинцовый аккумулятор.

Мы уже имели случай убедиться в том, что электрический ток отлагает на электродах составные части многих химических соединений. Явление это носит название *электролиза*. Электролитическое разложение воды, с целью получения водорода и кислорода,

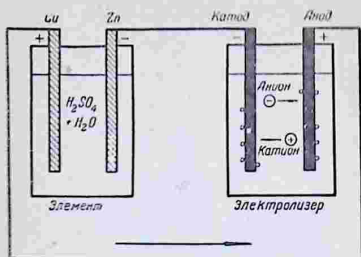


Рис. 72. Схема прохождения электрического тока.

осуществляется в больших промышленных масштабах при наличии дешёвой электроэнергии. Электрический ток из раствора медного купороса выделяет на катоде металлическую медь; этим способом производится рафинирование (очистка) добываемой меди. На рисунке 73 показана схема процесса электролиза хлористой меди. Электрический ток подобным же образом дей-

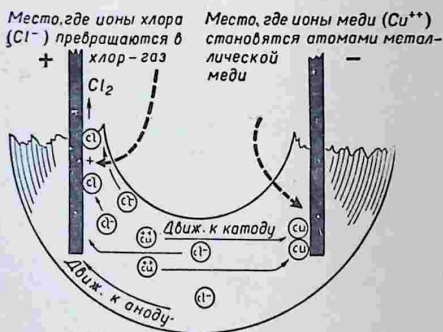


Рис. 73. Электролиз хлорной меди.

Электролиз является одним из основных процессов современной индустрии.

Основные законы электролиза были открыты Фарадеем в 1832 г. При выполнении своих опытов Фарадей соединял последовательно несколько гальванических элементов в батарею, которая и служила

источником электрического тока. Несколько электролитических ванн (электролизеров), содержащих различные электролиты, последовательно приключались к источнику тока. Схема расположения приборов показана на рисунке 74.

При прохождении электрического тока через растворы солей и кислот на катодах (отрицательных электродах) выделяется H_2 и металлы Cu , Ag , а на анодах (положительных электродах) выделяется Cl_2 или O_2 .

В результате точного количественного учёта всех наблюдающихся при электролизе явлений Фарадей установил, что водород

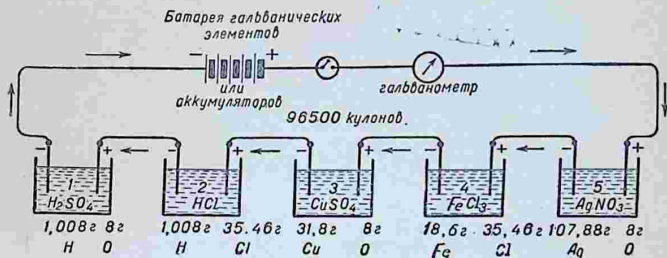


Рис. 74. Иллюстрация первого закона Фарадея.

выделяется в количестве 1 г, если через электролизер проходит 96 500 кулонов. Результат получается один и тот же, проходит ли это количество электричества в более короткий промежуток времени, но при большей силе тока (10 ампер в течение 9650 секунд), или в больший промежуток времени с малой силой тока (0,1 ампера в течение 965 000 секунд). Из этого наблюдения Фарадей вывел свой *первый закон*, который гласит: *весовое количество вещества, выделившегося на электроде, пропорционально количеству протекающего через раствор электричества*.

За то же время, за какое в первом электролизере выделился 1 г водорода, в других электролизерах на катодах выделилось: 31,8 г Cu^{II} , 107,88 г Ag , а на анодах 8 г O_2 , 35,46 г Cl_2 .

Таким образом, 96 500 кулонов выделяют один грамм-эквивалент любого иона. В этом и состоит смысл второго закона Фарадея, который иначе формулируется так: *весовые количества различных веществ, выделившихся при прохождении одинакового количества электричества, пропорциональны их эквивалентным весам*.

Эти численные закономерности могут быть получены, исходя из таких соображений. Электролиз заключается в передаче электронов от одного электрода к другому при помощи ионов раствора, каждый одновалентный ион переносит один электрон, каждый двухвалентный — два электрона и т. д. Каждый грамм-атом содержит $6,024 \cdot 10^{23}$ атомов, и, следовательно, $6,024 \cdot 10^{23}$ электронов участвуют в его электролизе. Заряд электрона $1,60 \cdot 10^{-19}$ кулонов;

таким образом, при электролизе одного грамм-атома одновалентного иона затрачивается:

$$6,024 \cdot 10^{23} \times 1,60 \cdot 10^{-19} = 9,65 \cdot 10^4 = 96\,500 \text{ кулонов.}$$

Пользуясь законами Фарадея, можно производить различные расчёты, связанные с процессом электролиза.

Например, требуется определить, какое количество металлической меди выделится на катоде, если через раствор медного купороса пройдёт электрический ток с силой в 5 ампер в течение 1 часа.

Как известно, 1 ампер — это 1 кулон в 1 секунду, следовательно, за время опыта затрачено количество электричества, равное $5 \cdot 60 \cdot 60 = 18\,000$ кулонов. Если 96 500 кулонов выделяют 1 грамм-эквивалент меди (31,8 г), то в нашем опыте выделится:

$$x = \frac{\begin{array}{r} 96\,500 - 31,8 \\ 18\,000 - x \\ 18\,000 \cdot 31,8 \end{array}}{96\,500} = 6 \text{ г меди.}$$

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. Какие вещества называются электролитами и неэлектролитами?
2. В чём смысл теории электролитической диссоциации?
3. Напишите уравнение реакции диссоциации для веществ: KCl , Na_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
4. Объясните, чем отличается степень диссоциации данного электролита от его константы диссоциации.
5. Как с точки зрения теории электролитической диссоциации определить понятия: соль, кислота, основание?
6. При каких условиях равновесие реакции будет практически нацело смещено вправо, т. е. реакция будет протекать до конца?
7. Напишите ионное уравнение реакции нейтрализации едкого калия серной кислотой.
8. Напишите в ионной форме следующие уравнения реакций:
а) $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl}$; в) $\text{NaNO}_3 + \text{KCl}$;
б) $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$; г) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$;
9. При какой концентрации водородных ионов реакция раствора будет кислая, нейтральная и щелочная?
10. Какова будет концентрация H^+ раствора, если концентрация OH^- этого раствора составляет 10^{-9} ?
11. Какова будет нормальность кислоты, $p\text{OH}$ раствора которой равен 11?
12. В чём заключается процесс гидролиза соли?
13. В каких случаях растворы соли будут иметь реакцию нейтральную, кислую и щелочную?
14. Почему железо вытесняет медь из раствора её соли, а серебро нет?
15. Сформулируйте законы Фарадея.
16. Рассчитайте, какое количество серебра выделится, если через раствор его соли пройдёт ток силой в 3 ампера в течение 2 часов.

ГЛАВА VII

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 1. Попытки классификации элементов до Менделеева

Учёных издавна интересовал вопрос: существует ли между отдельными элементами внутренняя генетическая связь? Этот вопрос на различных этапах научного развития решался по-разному.

Первой приобретшей широкую известность попыткой объяснить генетическую связь между элементами была гипотеза Проута (в 1815 г.). Смысл этой гипотезы сводился к тому, что все элементы образовались путём уплотнения самого лёгкого из них — водорода, поэтому атомные веса элементов должны быть кратными атомному весу водорода. Простота такого подхода в гипотезе Проута нашла большой круг последователей. Однако с усовершенствованием техники взвешивания атомные веса элементов в своём большинстве оказались дробными. Объяснить этот факт гипотеза Проута оказалась не в состоянии.

Дёберейнер (в 1829 г.) обратил внимание на то, что некоторые элементы, сходные по своим химическим свойствам, образуют тройки: хлор, бром, йод; литий, натрий, калий; кальций, стронций, барий и др. В то же время атомные веса их показывают для каждой тройки известную правильность: атомный вес среднего члена тройки равен приблизительно половине суммы атомных весов крайних членов. Это так называемые *триады Дёберейнера*. Например, для триады Cl, Br, J атомный вес среднего члена — брома — равен 81: $\frac{35,451 + 126,92}{2} = 81,18$.

Атомный вес брома 79,916 близок к найденному.

Дальнейшее развитие классификации элементов связано с именами ряда учёных: Одлинга, Шанкуртуа, Ньюлендса и др.

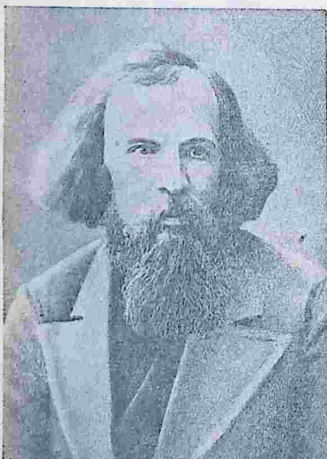
Некоторый интерес в этом отношении представляет исследование Ньюлендса. Ньюлендс (в 1865 г.) открыл так называемый закон *октав*, смысл которого следующий: *среди элементов, расположенных в последовательном порядке их эквивалентов, каждый восьмой элемент является в известном смысле повторением первого, подобно восьмой ноте (октаве) в музыке*. Составленная им таблица элементов имела такой вид:

H 1	F 8	Cl 15	Co и Ni 22	Br 29	Pd 36	II 42	Pt, Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Tl 53
Be 3	Mg 10	Ca 17	Zn 24	Sr 31	Cd 38	Ba и V 45	Pb 54
B 4	Al 11	Cr 18	J 25	Ce и La 32	U 40	Ta 46	Th 56
C 5	Si 12	Ti 19	In 26	Zr 33	Sn 39	W 47	Hg 52
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Dy и Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Rh и Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51

Эта система оказалась весьма несовершенной: Ньюлендс принуждён был ставить два элемента на одно место (№ 22, 23, 34, 35, 45, 50), во многих случаях произвольно, не считаясь с атомными весами, переставлять элементы (№ 19, 25, 33, 39, 42, 51, 52, 55).

В таком виде система Ньюлендса, таящая в себе зародыш истины, всё же была ещё далека от общего решения вопроса о генетической связи между всеми химическими элементами. Этот вопрос гениально разрешил в 1869 г. Д. И. Менделеев.

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ



*Дмитрий Иванович Менделеев
(1834—1907).*

Дмитрий Иванович Менделеев открыл периодический закон и периодическую систему элементов — сделал самое широкое и плодотворное обобщение химии. На основе периодического закона он предсказал свойства ряда неизвестных элементов и указал на существование многих ещё не открытых в его время элементов.

Менделеев — автор замечательного труда «Основы химии», создавшего эпоху в развитии химии.

В результате глубоких физико-химических исследований растворов он предложил гидратную теорию

растворов, которая послужила фундаментом учения о растворах.

Важные исследования Д. И. посвящены кинетической теории газов, строению кремнезёмистых соединений и др. В частности, он предложил теорию неорганического происхождения нефти.

Большое внимание Менделеев уделял развитию отечественной промышленности. Он выдвинул целый ряд важнейших идей: подземной газификации угля, сооружения нефтепровода Баку — Батуми, постройки Волго-Донского канала, осушения Полесских болот, освоения Арктики и др. Он же изобрёл русский бездымный порох.

Исключительное значение имеют исследования по метрологии, которыми Д. И. занимался в конце своей жизни. Это упорядочивало весоизмерительное дело в торговле и промышленности и вместе с тем способствовало подготовке введения в нашей стране метрической реформы.

Д. И. Менделеев не только гениальный учёный — он крупнейший общественный деятель и великий патриот своей родины.

Чтобы лучше понять всю глубину менделеевского предвидения, следует обратить внимание на то обстоятельство, что во время открытия им периодической системы многие элементы ещё не были известны. Неизвестно было больше 30 элементов: все инертные газы и радиоактивные элементы, большая часть элементов редкоземельной группы и некоторые другие.

§ 2. Периодический закон Д. И. Менделеева

При внимательном изучении элементов Менделеев установил, что, несмотря на всё различие, у элементов имеется общее свойство — их масса, выражающаяся в атомном весе. Он писал: «У элементов есть точное, измеримое и никакому сомнению не подлежащее то свойство, которое выражается в их атомном весе. Величина его показывает относительную массу атома... А по смыслу всех точных сведений о явлениях природы масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства». Таким образом, оказалось возможным сравнивать все элементы между собой по их атомному весу.

Менделеев проделал огромную работу по систематизации свойств известных в его время элементов и образованных ими соединений. Расположив все элементы в порядке возрастания их атомного веса, он обнаружил замечательное явление: элементы с близкими химическими свойствами периодически, через 7 или 17 мест, повторяются.

Li—7, Be—9,4, B—11, C—12, N—14, O—16, F—19;
Na—23, Mg—24, Al—27,4, Si—28, P—31, S—32, Cl—35,5 и т. д.

Химические свойства элементов от лития до фтора постепенно изменяются, и фтор уже резко отличается от лития. В ряду элементов, расположенных по возрастанию их атомного веса, после щелочного металла лития через семь элементов оказывался натрий, а ещё через семь — калий. Натрий и калий по химическим свойствам очень близки к литию. Затем период становится длиннее: следующие щелочные металлы — рубидий и цезий — в ряду располагаются уже через семнадцать элементов. Та же правильность наблюдается и для других элементов, близких по своим химическим свойствам. Так, например, в ряду после фтора — типичного неметалла — через семь элементов оказывается хлор, через семнадцать элементов — бром, а ещё через семнадцать — йод.

В пределах каждого периода у элементов совершается переход от металлических свойств к неметаллическим. Натрий — щелочной металл; магний — тоже щелочной металл, но у него щелочное свойство выражено более слабо; алюминий — элемент с промежуточными свойствами: его окись по отношению к сильным щелочам ведёт себя как слабая кислота, а по отношению к сильным кислотам

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

		Г Р У П П Ы							
периоды	ряды	I	II	III	IV	V	VI		
1	I	H ¹ Водород 1,0080							
2	II	Li ³ Литий 6,940	Be ⁴ Бериллий 9,02	B ⁵ Бор 10,82	C ⁶ Углерод 12,010	N ⁷ Азот 14,008	O ⁸ Кислород 16,000		
3	III	Na ¹¹ Натрий 22,997	Mg ¹² Магний 24,32	Al ¹³ Алюминий 26,97	Si ¹⁴ Кремний 28,06	P ¹⁵ Фосфор 30,98	S ¹⁶ Сера 32,066		
4	IV	K ¹⁹ Калий 39,096	Ca ²⁰ Кальций 40,08	Sc ²¹ Скандий 45,10	Ti ²² Титан 47,90	V ²³ Ванадий 50,95	Cr ²⁴ Хром 52,01		
	V	Cu ²⁹ Медь 63,54	Zn ³⁰ Цинк 65,38	Ga ³¹ Галлий 69,72	Ge ³² Германий 72,60	As ³³ Мышьяк 74,91	Se ³⁴ Селен 78,96		
5	VI	Rb ³⁷ Рубидий 85,48	Sr ³⁸ Стронций 87,63	Y ³⁹ Иттрий 88,92	Zr ⁴⁰ Цирконий 91,22	Nb ⁴¹ Ниобий 92,91	Mo ⁴² Молибден 95,95		
	VII	Ag ⁴⁷ Серебро 107,88	Cd ⁴⁸ Кадмий 112,41	In ⁴⁹ Индий 114,76	Sn ⁵⁰ Олово 118,70	Sb ⁵¹ Сурьма 121,76	Te ⁵² Теллур 127,61		
6	VIII	Cs ⁵⁵ Цезий 132,91	Ba ⁵⁶ Барий 137,36	La ^{57*} Лантан 138,92	Hf ⁷² Гафний 178,6	Ta ⁷³ Тантал 180,88	W ⁷⁴ Вольфрам 183,92		
	IX	Au ⁷⁹ Золото 197,2	Hg ⁸⁰ Ртуть 200,61	Tl ⁸¹ Таллий 204,39	Pb ⁸² Свинец 207,21	Bi ⁸³ Висмут 209,00	Po ⁸⁴ Полоний 210		
7	X	Fr ⁸⁷ Франций (223)	Ra ⁸⁸ Радий 226,05	Ac ^{89**} Актиний 227,05	Th ⁹⁰ Торий 232,12	Pa ⁹¹ Протактиний 231	U ⁹² Уран 238,07		
высшие соединяющие окислы		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃		
высшие газообразные водородные соединения					RH ₄	RH ₃	RH ₂		
* 58-71 Лантаниды:		Ce ⁵⁸ Церий 140,13	Pr ⁵⁹ Прометий 140,92	Nd ⁶⁰ Неодим 144,27	Pm ⁶¹ Прометий 147	Sm ⁶² Самарий 150,43	Eu ⁶³ Европий 152,0	Gd ⁶⁴ Гадолиний 156,9	Tb ⁶⁵ Тербий 159,2
** 90-98 Актиниды:		Th ⁹⁰ Торий 232,12	Pa ⁹¹ Протактиний 231	U ⁹² Уран 238,07	Np ⁹³ Нептуний (237)	Pu ⁹⁴ Плутоний (239)	Am ⁹⁵ Америций (241)	Cm ⁹⁶ Кюрий (242)	Bk ⁹⁷ Берклий (243)

ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

ЭЛЕМЕНТОВ

VII		VIII		O	
				He ² Гелий 4,003	
9 F Фтор 19,00				Ne ¹⁰ Неон 20,163	
17 Cl Хлор 35,457				Ar ¹⁸ Аргон 39,944	
Mn ²⁵ Марганец 54,93	Fe ²⁶ Железо 55,85	Co ²⁷ Кобальт 58,94	Ni ²⁸ Никель 58,69		
35 Br Бром 79,916				Kr ³⁶ Криптон 83,7	
Tc ⁴³ Технеций (99)	Ru ⁴⁴ Рутений 101,7	Rh ⁴⁵ Родий 102,91	Pd ⁴⁶ Палладий 106,7		
53 J Иод 126,92				Xe ⁵⁴ Ксенон 131,3	
Re ⁷⁵ Рений 186,21	Os ⁷⁶ Осмий 190,2	Ir ⁷⁷ Иридий 193,1	Pt ⁷⁸ Платина 195,23		
85 At Астатий (211)				Rn ⁸⁶ Радон 222	
R ₂ O ₇		RO ₄			
RH					

РАСПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ
ПО ОРБИТАМ
В АТОМАХ ИЗЛЕВОЙ ГРУППЫ:
СЛОИ ПО ПОРЯДКУ УДАЛЕНИЯ
ОТ ЯДРА

K	L	M	N	O	P	Q
2	-	-	-	-	-	-
2	8					
2	8	8				
2	8	18	8			
2	8	18	18	8		
2	8	18	32	18	8	

ПОРЯДКОВЫЙ
НОМЕР

СИМВОЛ

17	Cl
Хлор	35,457

НАЗВАНИЕ

АТОМНЫЙ
ВЕС

А.т. веса 1950г.

Dy ⁶⁶ Диспрозий 162,46	Ho ⁶⁷ Гольмий 164,94	Er ⁶⁸ Эрбий 167,2	Tu ⁶⁹ Тулий 169,4	Yb ⁷⁰ Иттербий 173,04	Lu ⁷¹ Лютеций 174,99
Cf ⁹⁸ Калифорний (244)	An ⁹⁹ Афиний 248	Ct ¹⁰⁰ Центурий 248			

как слабое основание; кремний — слабый неметалл, у которого исчезли ещё металлические свойства; фосфор — неметалл, дающий уже кислоты средней силы; сера — с ещё более сильно выраженными свойствами неметалла, даёт сильную кислоту; хлор — один из наиболее ярких неметаллов, его водородное соединение при растворении в воде даёт самую сильную кислоту.

В пределах каждого периода слева направо химический характер элементов постепенно меняется: в начале периода располагаются щелочные металлы с резко выраженными металлическими свойствами, затем постепенно металлический характер ослабевает, но зато нарастают неметаллические свойства. У галогенов неметаллические свойства выражены наиболее резко.

Таким образом, химические свойства элементов находятся в *периодической зависимости* от их атомного веса. От водорода до центурия атомные веса элементов непрерывно растут. В связи с этим все другие свойства элементов в пределах периода изменяются постепенно, а переход к каждому следующему периоду происходит резким скачком. Менделеев открытый им (в 1869 г.) *периодический закон* формулирует следующим образом: «*Свойства простых тел (элементов), а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов*».

§ 3. Периодическая система элементов

В работе над периодической системой Менделееву пришлось преодолеть очень большие трудности: в то время было известно лишь 64 элемента, очень многие элементы имели неточные веса, сильно отличающиеся от действительных, при размещении элементов в пределах некоторых периодов обнаруживались пропуски. Всё это чрезвычайно осложняло решение поставленного вопроса.

На основании периодической повторяемости свойств элементов Менделеев создал **периодическую систему**. Периодическая система является *естественной классификацией* химических элементов. Такая периодическая система химических элементов для всех элементов, в том числе открытых и после смерти Менделеева, в современном её оформлении приводится в конце учебника.

В периодической системе химические элементы расположены в порядке увеличивающегося атомного веса. Каждый элемент имеет порядковое число, которое в таблице поставлено выше символа данного элемента. Все элементы расположены в десяти горизонтальных рядов *а* и *х*. Ряды элементов, в пределах которых их свойства, изменяясь последовательно, переходят от щелочных металлов к типичным неметаллам (галогенам) и заканчиваются инертными газами, называются *периодами*. Периодов всего семь. Они обозначены в таблице арабскими цифрами.

Первый период начинается с водорода, а каждый последующий — с химического элемента, по свойствам сходного с водородом, т. е.

с лития, натрия, калия, рубидия, цезия. Заканчивается каждый из шести периодов инертным газом: гелием, неоном, аргоном, криптоном, ксеноном, радоном. Последний, седьмой период начинается с искусственно полученного элемента — франция и обрывается на четырнадцатом месте также искусственно полученным элементом — центурием.

Периоды имеют разное количество элементов: 1—2; 2 и 3 по 8; 4 и 5 по 18; 6—32, а 7—10. Периоды с большим числом элементов (18 и 32) делятся каждый на два ряда.

Самый большой 6-й период включает группу так называемых «редких земель», состоящую из 15 элементов (от лантана до лютеция). Вследствие того что свойства всех этих элементов похожи на свойства лантана — первого представителя этой группы, всю эту группу элементов называют ещё *лантанидами*. Так как химические свойства у всей группы редкоземельных элементов с порядковыми числами 57—71 очень сходны, то размещение их по рядам периодической системы представило большие трудности: все редкоземельные элементы условно помещены в одну клетку периодической системы. Общепринятые обозначения лантанидов показаны отдельным рядом внизу периодической системы.

Элементы, расположенные по горизонтальным рядам, сгруппированы таким образом, что сходные по свойствам элементы приходятся друг под другом, образуя *группы* периодической системы. Групп всего девять, их обозначения римскими цифрами показаны в таблице сверху. В группы с первой по восьмую входят все химически активные элементы, а в нулевую группу — инертные газы.

В пределах каждой группы элементов различают основную и побочную подгруппы. Так, в составе I группы имеется побочная подгруппа меди (Cu, Ag, Au); в составе других групп — соответственно подгруппы: цинка, скандия, титана, ванадия, хрома и марганца.

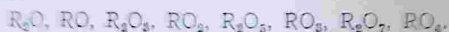
Как уже отмечалось, химически деятельные элементы располагаются в восьми вертикальных группах от I до VIII. В такой же последовательности происходит изменение валентности элементов в пределах от 1 до 8.

Между группами периодической системы и валентностью элементов имеется самая тесная связь. Рассматривая элементы каждой из восьми групп, можно легко заметить, что в каждой из них находятся элементы одной и той же максимальной положительной валентности. В первой группе находятся элементы одновалентные, во второй — двухвалентные, в третьей — трёхвалентные и т. д. Элементы этих первых трёх групп отрицательных ионов не образуют и с водородом не дают прочных соединений, но зато они соединяются с кислородом, образуя по группам одинаковой формы кислородные соединения. Аналогичным образом ведут себя элементы восьмой группы, с той только разницей, что высшая валентность, равная восьми, не для всех из них является характерной. Все элементы этих четырёх групп (I, II, III и VIII) обладают ярко выраженными металлическими свойствами.

У элементов IV—VII группы наряду с положительной валентностью проявляется и отрицательная, поэтому они образуют как кислородные, так и водородные соединения.

Элементы IX, W, VI и VII групп, в свою очередь, обладают целым рядом или присущих свойств, отличающих их от металлов; они называются неметаллами. Как уже указывалось, между металлами и неметаллами резко очерченной границы не существует. Элементы IV группы в этом отношении занимают среднее положение: слева от них свойства, характерные для металлов, усиливаются, достигая предельного значения у элементов I группы, а справа — свойства, характерные для металлов, наоборот, ослабевают; у галогенов неметаллические свойства выражены особенно ярко.

В периодической системе элементов аналогичные кислородные и водородные соединения выражены общими формулами. Окислы элементов по группам стоят в строгом порядке увеличивающейся валентности:



Начиная с IV группы, находятся типичные для IV, V, VI и VII групп водородные соединения в порядке уменьшающейся валентности:



Во всех случаях R обозначает элемент данной группы.

§ 4. Значение периодической системы элементов

Периодическая система элементов вскрывает сокровенные тайны природы, и в этом бесценно её значение для химии, для всего естествознания.

Мы знаем теперь, что свойства элементов (атомный вес, валентность, кислотность, форма высшего кислородного, водородного и других соединений) не случайны, а закономерно изменяются в пределах данного ряда и группы. Из рассмотрения периодической системы можно убедиться, что местонахождение каждого элемента в таблице определяется совокупностью его свойств. Это обстоятельство даёт возможность охарактеризовать элемент в зависимости от того, какое место он занимает в системе элементов.

Таблица 31

Данные характеристики	Атомный вес	Удельный вес	Удельный объём	ρ в г/см ³
Рассчитано по формуле $\rho = \frac{1}{4}(A + B + C + D)$	78,62	4,28	18,50	245,30
Найден опытным путём	78,76	4,30	16,60	220,20

Обозначим буквами любые из пяти элементов периодической системы; тогда свойства неизвестного нам центрального из них — элемента B — определяются как среднее значение свойств элементов: A, B, Γ, D , расположенных со всех четырёх сторон этого элемента. Атомный вес элемента B равен примерно четверти суммы атомных весов элементов A, B, Γ, D , или $B = \frac{1}{4}(A + B + \Gamma + D)$. Например, магний находится во II группе вместе с бериллием ($\text{Be} = 9,02$) и кальцием ($\text{Ca} = 40,08$), в 3-м ряду после натрия ($\text{Na} = 22,99$), перед алюминием ($\text{Al} = 26,97$); отсюда величина атомного веса магния определится примерно так:

$$A_{\text{Mg}} = \frac{9,02 + 40,08 + 22,99 + 26,97}{4} = 24,76$$

Найденное значение атомного веса очень близко к действительному $M_{\text{g}} = 24,32$.

Тип химических соединений, например, селена, определится из следующих рассуждений: мышьяк образует кислородные и водородные соединения такого состава: As_2O_5 и AsH_3 , а бром соответственно: Br_2O_7 и BrH , следовательно, находящийся между этими элементами селен образует соединения среднего состава, а именно SeO_3 и SeH_2 . Так можно определить и другие свойства селена

Некоторые свойства, установленные на основе периодической системы для селена, сопоставляются с фактически найденными (см. табл. 31). Как мы видим, наблюдается весьма близкое совпадение. Этим способом Менделеев при создании им периодической системы даже исправил атомные веса ряда элементов: титана, индия, торня, урана и др. Это было вызвано тем, что, согласно существовавшим тогда данным об атомных весах элементов, одни из них попадали в группы с несходными с ними элементами, а другие вовсе не находили места в системе элементов. Насколько велика оказалась поправка, можно видеть из следующих данных:

Таблица 32

Атомный вес	Ti	In	Th	U
До исправления	52	75,4	118	120
После исправления Д. И. Менделеевым .	48	114	236	240
По последним опы- тным данным	47,9	114,76	232,12	238,07

О значении периодического закона в своих «Основах химии» Д. И. Менделеев писал: «Так истинный закон природы предупреждает факт, угадывает число, даёт обладание природою, заставляет улучшать методы наблюдения и т. п.».

До периодического закона были известны только 64 элемента. Тогда никто ещё не решался высказать мысль о существовании

найти-то неизвестный элемент, в том более предсказать свойства этого неизвестного элемента и его соединений. В периодической системе между элементами оказались пустые места — обнаружилась нарушение закономерности в возрастании атомного веса. Это имело место, например, в IV ряду между кадмием и ртутью, что можно видеть из таблицы:

Таблица 33

Характеристики элемента	I	II	III	IV	V	VI	VII
IV ряд	K	Ca		Ti	V	Cr	Mn
Атомный вес	39,10	40,08		47,88	50,94	52,01	54,94
Разность между атомными весами соседних элементов		1,98	7,82	3,05	1,96	1,90	

В V ряду также обнаружилась странность некоторых элементов.

Менделеев, основываясь на периодическом законе, предсказал в 1869 г. существование неизвестных тогда элементов, в том числе трёх недостающих в IV и V рядах элементов, теоретически вывел их основные важнейшие свойства и назвал их соответственно: эка-бором, эка-алюминием и эка-кальцием.

Прошло немного времени, и предсказания его сбылись. Во Франции Леона де Буабодран (в 1875 г.) открыл новый элемент — галлий. Он по своим свойствам в точности соответствовал тем, которые были предсказаны Менделеевым для эка-алюминия. В Швеции Нильсон (в 1879 г.) открыл новый элемент — скандий, который оказался по свойствам родственником с эка-бором. В Германии Визслер (в 1886 г.) открыл новый элемент — германий, который по свойствам точно соответствовал тем, которые были предсказаны для эка-кальция.

Совпадение предсказанных Менделеевым свойств для новых открытых элементов с фактически найденными на опыте было поразительное. Для германия такое сопоставление даётся в таблице 34.

Не менее точно совпадают свойства и других элементов: эка-бора и скандия, эка-алюминия и галлия.

Кроме галлия, скандия и германия, Менделеев предсказал существование и других элементов, которых не хватало в периодической системе: полония (Po), рения (Re), прометассия (Pa) и других.

Периодический закон послужил основой для открытия также элементов нулевой группы и редкоземельных элементов.

Огромное значение периодического закона в познании ещё не открытых элементов может быть лучше всего охарактеризовано словами самого Д. И. Менделеева: «... мы не имели до сих пор никакой возможности предвидеть отсутствие тех или других элементов, потому именно, что не имели никакой строгой для них системы,

Таблица 34

Свойства эка-силиция (германия)	Предсказаны Д. И. Менделеевым в 1871 г.	В действительности оказалось после от- крытия Винклером в 1886 г.
1. Химический эле- мент	Es	Ge
Атомный вес	72,00	72,06
Удельный вес	5,50	5,47
Атомный объём	13,00	13,40
2. Высшая окись . . .	EsO ₂	GeO ₂
Удельный вес	4,70	4,703
Удельная теплота	0,073	0,076
3. Хлористое соеди- нение	EsCl ₄ (жидкость)	GeCl ₄ (жидкость)
Температура кипения . . .	90°	86,5°
Удельный вес	1,90	1,887
4. Водородное соеди- нение	EsH ₄ (газообр.)	GeH ₄ (газообр.)

а тем более не имели поводов предсказывать свойства таких элементов... если их открывали, то только путём непосредственного наблюдения... до периодического закона простые тела представляли лишь отрывочные, случайные явления природы: не было поводов ждать каких-либо новых, а вновь находимые в своих свойствах были полной неожиданной новинкой. Периодическая законность первая дала возможность видеть не открытые ещё элементы в такой дали, до которой невооружённое (этой закономерностью) химическое зрение до тех пор не достигало».

Замечательно, что предсказания о существовании ещё неизвестных элементов не только будили теоретическую мысль учёных, но и давали в их руки практические указания для поисков этих элементов и о путях их выделения.

§ 5. Дальнейшее развитие периодической системы элементов

Периодическая система элементов была открыта больше 75 лет назад, когда в химии ещё господствовали представления об атоме как неизменяемой частице, а элемент считался совокупностью однородных атомов.

Теперь мы знаем, что атом — не элементарная частичка, а сложное образование, состоящее из более простых частиц: протонов, нейтронов, электронов и др. Почти все элементы представляют

собой совокупность атомов, отличающихся по своему весу — *изотопов*; кроме того, существуют атомы разных элементов, которые обладают одинаковым весом, — *изобары*. Все эти открытия в корне изменили прежние положения в науке.

Периодическая же система элементов не только пережила эту ломку научных основ, но сама явилась мощным орудием в перестройке науки, оказалась опорой современной физики и химии. Именно в свете новейших научных данных раскрывается сущность и всё богатство содержания, которое заложено в периодическом законе.

Менделеев прекрасно сознавал исключительное значение открытого им закона и настоятельную необходимость дальнейшей работы, направленной на выяснение его сущности. По этому поводу Менделеев писал: «Он рисуется ныне в виде новой, отчасти только раскрытой, глубокой тайны природы, в которой нам дана возможность постигать законы... и я, как русский, горжусь тем, что участвовал в его установлении».

В свете новых научных данных изменилась прежняя точка зрения на сущность химического элемента, а вместе с этим и на атомный вес, как основную константу химического элемента. Ещё сам Менделеев обратил внимание на то, что некоторые элементы в периодической системе расположены не в порядке возрастания их атомного веса.

17	18	19	26	27	28	51	52	53
Cl	Ar	K	Fe	Co	Ni	Sb	Te	J
35,45	39,94	39,09	55,85	58,94	58,69	121,76	127,61	126,92

Но, как известно, Менделеев при открытии периодической системы руководствовался не только атомным весом, а всей совокупностью индивидуальных свойств элементов. Поэтому, вопреки наблюдающемуся несоответствию, эти элементы всё-таки были расположены правильно. Позднейшие исследования эту правильность полностью подтвердили.

Внутренняя сущность периодического закона во времена Менделеева оставалась ещё непонятной, но он её предугадывал, указывая на то, что *периодический закон «подготавливает почву для построения атомной и частичной механики»*. Однако объяснить самую сущность периодического закона стало возможно лишь в свете новейших достижений физики, когда новые методы исследования позволили заглянуть внутрь атома. Большую роль здесь сыграл рентгеновский метод исследования.

§ 6. Рентгеновские спектры и атомный номер элемента

Исследуя свойства катодных лучей, Рентген (в 1895 г.) обнаружил, что от тех мест стеклянной трубки, которые подвержены воздействию этих лучей, испускается новое излучение, которое сильно действует на фотографическую пластинку и обладает способностью проникать сквозь толщу тела, дерева, стекла и даже металла.

Установки, служащие для получения рентгеновских лучей, состоят из двух частей: рентгеновской трубки и схемы питания этой трубки, т. е. электрической установки, дающей выпрямленное напряжение в несколько десятков или даже сотен тысяч вольт.

На рисунке 75 показана одна из первых моделей рентгеновских трубок. Как видно из чертежа, в стеклянную колбу впаяны два электрода: *K* — катод и *A* — анод. Специальным насосом трубка разряжается до остаточного давления в ней, равного долям миллиметра ртутного столба (10^{-3} — 10^{-6} мм). Катод *K*, дающий начало катодным лучам (потoku электронов), сделан вогнутым, и катодные лучи, распространяясь нормально к антикатоду *AK*, концентрируются в одной точке; в этой точке помещается металлическая поверхность *a*, которая и излучает лучи Рентгена.

Процесс возникновения лучей Рентгена состоит в следующем: электроны, вырывающиеся из катода под влиянием наложенного электрического поля, с огромной силой притягиваются положительным антикатодом; при этом они приобретают скорость до 250 000 км/сек. Ударяясь о поверхность вещества положительного электрода, эти электроны тормозятся; появляются лучи, по своей физической природе вполне аналогичные лучам видимого света, но обладающие значительно более короткой длиной волны.

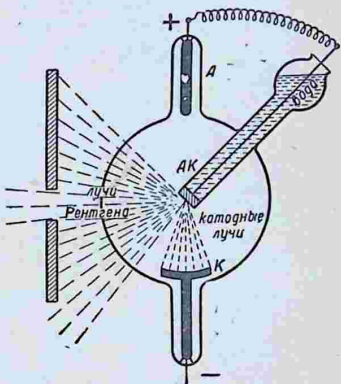


Рис. 75. Рентгеновская трубка.

Рентгеновские лучи нашли исключительно широкое применение в медицине, технике и научных исследованиях. Для рентгеновских лучей ткани и органы человека оказываются прозрачными. Это даёт возможность врачу заглянуть внутрь организма. При помощи рентгеновского снимка хирург безошибочно может обнаружить опухоли, характер повреждения кости, местонахождение осколка, пули и т. д. в теле раненого.

Лучи Рентгена применяют также для просвечивания металлических изделий — для обнаруживания в них трещин, пустот и других недостатков. В области научных исследований эти лучи нашли также исключительно широкое научное применение: при их помощи стало возможным установить строение атома, молекулы, кристалла.

Лучи Рентгена, видимый свет и другие виды лучистой энергии являются электромагнитными колебаниями, распространяющимися в пространстве. Различные виды этой энергии отличаются друг от друга только частотой колебания, т. е. числом колебаний в течение одной секунды. В пустоте все формы лучистой энергии распространяются с одинаковой скоростью, обычно называемой скоростью

света. Скорость света равна $300\,000\text{ км/сек} = 3 \cdot 10^{10}\text{ см/сек}$. Характер излучения определяется также длиной волны — это тот путь, на который колебательное движение успевает распространиться за время одного колебания. Очевидно, что с уменьшением частоты увеличивается длина волны, величина которой получается, если мы скорость света разделим на частоту колебаний. Таким образом, оказывается, что *длина волны обратно пропорциональна частоте колебаний.*

Скорость света (C), частота колебаний (ν — ню) и длина волны (λ — ламбда) связаны между собой следующим образом:

$$\nu \cdot \lambda = C.$$

Диапазон электромагнитных колебаний чрезвычайно велик, и длина их волн колеблется от нескольких километров до размеров атома; последние короткие волны обычно измеряются ангстремами ($\text{\AA}$).

Наш глаз воспринимает только ничтожную часть таких колебаний, ограничиваясь областью *видимого света*, длина волн которого составляет $3600\text{—}7600\text{ \AA}$. По обе стороны от него располагаются невидимые лучи меньшей и большей длины волн.

Действие лучей определяется не их длиной волны, а их энергией, которая обратна длине волны. Следовательно, *чем меньше длина волны излучения, тем больше энергия излучения.* В этом легко убедиться. Все хорошо знают, что фотографирование производится при ярком свете, богатом ультрафиолетовыми лучами ($\lambda = 2000\text{ \AA}$). Нужно всего мгновение, чтобы сделать снимок; за это время произойдёт химическая реакция и частично разложится AgBr , находящийся на фотопластинке. При дальнейшей обработке — при проявлении фотопластинки в тёмной комнате — пользуются красным светом ($\lambda = 7000\text{ \AA}$), энергия которого столь мала, что она почти не вызывает дальнейшего разложения оставшегося AgBr на фотопластинке.

Исключительная проникаемость лучей Рентгена и обусловливается их малыми длинами волн, а следовательно, огромной энергией.

Т а б л и ц а 35

Название излучения	Длина волн в $\text{\AA}$ (10^{-8} см)
γ -лучи радия	1
Рентгеновские лучи . . .	1—510
Ультрафиолетовые лучи	510—3600
Видимый свет	3600—7600
Инфракрасные лучи . .	7600—3 000 000

Из таблицы 35 видно, что длины волн рентгеновских лучей сильно колеблются, а это зависит от степени разряжённости трубки с одной стороны, и напряжения на электродах A и K , с другой. С увеличением разряжения в рентгеновских трубках и усилением напряжения получаются более *жёсткие* лучи с меньшей длиной волн, но с большей проникающей способностью.

Пропусканием излучаемых антикатодом рентгеновских лучей через кристаллы, играющие в этом случае роль призмы, удалось их разложить на составляющие лучи с определённой длиной волны и получить *рентгеновские спектры*.

Рентгеновский спектр состоит из нескольких групп (серий) близко расположенных друг к другу спектральных линий. Особенностью рентгеновского спектра, в отличие от спектра лучей, испускаемых светящимися газами и парами, является то, что в рентгеновском спектре число, относительное расположение и яркость линий не зависят от лучеиспускающего вещества, как это имеет место в спектре газов и паров. В рентгеновском спектре влияние лучеиспускающего вещества сказывается на том положении, которое занимает вся совокупность спектральных линий на общей спектральной шкале лучистой энергии, или иначе говоря, *длины волн спектральных линий зависят от природы вещества*.

При этом наблюдается простая зависимость, открытая Мозли (в 1913 г.): *чем больше порядковое число (Z) элемента, тем больше весь рентгеновский спектр отодвинут в сторону уменьшающихся длин волн*, тем более жёсткие лучи, которые дают рентгеновский спектр. Следовательно, зависимость рентгеновского спектра от вещества выражается не структурой спектра, а его положением.

При переходе от одного вещества к другому весь спектр передвигается в ту или другую сторону. Так как порядковое число Z меняется параллельно атомному весу A , то можно сказать, что рентгеновские лучи более жёсткие, чем тяжелее атомы, испускающие эти лучи.

На рисунке 76 показаны спектры линии K для ряда элементов. Из рисунка видно, что линии рентгеновских спектров отдельных элементов перемещаются справа налево в сторону меньших длин волн с увеличением порядкового номера.

Наблюдается строгая закономерность в смещении спектра при увеличении порядкового номера элемента. У первых трёх элементов: 33 As, 34 Se, 35 Br — приблизительно одинаковое смещение на единицу длины. При переходе от 35 Br и 37 Rb наблюдается двой-

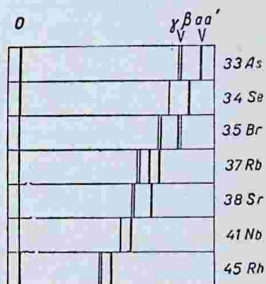


Рис. 76. Спектры линии K для ряда элементов.

ное смещение и снова одинарное от 37 Rb к 38 Sr. Затем смещение тройное от 38 Sr к 41 Nb и четверное от 41 Nb к 45 Rh.

Эта наблюдающаяся зависимость может быть выражена законом Мозли, гласящим: *корень квадратный из частоты колебаний обратных значений длины волн $\sqrt{\nu}$ почти линейно зависит от порядкового номера элемента Z.*

Если нанести порядковые числа по оси абсцисс, а корни квадратные из частот колебаний по оси ординат, то получится прямая линия, как это показано на рисунке 77.

Частота колебаний ν и атомный номер Z находятся в такой математической зависимости: $\sqrt{\nu} = a(Z - b)$, где a и b — постоянные величины, одинаковые для всех элементов, но отличные для различных спектральных линий. Константы a и b могут быть подобраны таким образом, что Z выразится для водорода числом, равным 1, а для центурия равным 100. Все остальные элементы расположатся в промежутке между ними. Особенно важно отметить, что все изотопы данного элемента будут иметь одно и то же атомное число.

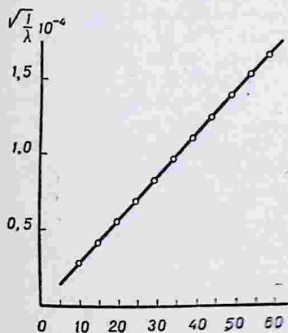


Рис. 77. Зависимость длины волны лучей Рентгена от атомного номера элемента.

Порядковый номер элемента приобрёл теперь совершенно иной смысл. Он был назван *атомным номером элемента*. Теперь установлено, что в атоме имеется основное свойство, которое увеличивается на известную величину при переходе от одного элемента к следующему;

это свойство — заряд положительного ядра атома. Установлено также, что число элементарных положительных зарядов ядра атома равняется его порядковому номеру.

Теперь считают, что *положительный заряд ядра атома элемента или атомный номер элемента численно равен его порядковому номеру в периодической системе*. А так как атомы всех элементов являются нейтральными, то отсюда определяют и *число электронов каждого атома: оно равно атомному номеру элемента*.

Атомный номер элемента равен: 1 — для водорода, 2 — для гелия, 3 — для лития, 4 — для бора, 5 — для углерода, ..., 8 — для кислорода, ..., 17 — для хлора и т. д. и 100 — для центурия.

Открытие Мозли имеет большое научное и практическое значение. Оно дало возможность экспериментально доказать правильность расположения элементов в периодической системе и объяснить допущенные Менделеевым отступления в расположении некоторых элементов. На основании исследования рентгеновских спек-

тров представилось возможным подтвердить предсказанные Менделеевым недостающие элементы.

Система Менделеева допускала возможность существования ряда элементов между водородом и гелием. Исследования Мозли со всей убедительностью показали, что в этом интервале новых элементов не может быть. Исследование рентгеновских спектров элементов нашло важное практическое применение как специальный, очень чувствительный метод анализа веществ.

§ 7. Периодический закон в свете современных представлений

Исследования рентгеновских спектров явились дальнейшим этапом в развитии периодического закона элементов. Мы теперь знаем, что основной характерной чертой атомов каждого элемента является не атомный вес, а их *атомный номер*, определяющийся числом положительных зарядов ядра атома.

В свете современных данных периодический закон формулируется так:

Свойства простых веществ (элементов), а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины положительного заряда ядра их атомов.

В направлении от водорода к последующим химическим элементам положительный заряд ядра увеличивается на единицу, и к оболочке предыдущего атома прибавляется один электрон. В ближайшем к ядру атома *K*-слое заполнение ограничивается всего двумя электронами. У гелия эта оболочка, состоящая из двух электронов, чрезвычайно устойчива; она называется *гелиевой* и встречается у всех стоящих после гелия атомов элементов. Затем, начиная с лития, заполняется *L*-слоем; у самого лития в этом втором слое размещается только один электрон; вместе с 2 электронами *K*-слоя литий имеет всего 3 электрона. У следующего за литием бериллия в *L*-слое 2 электрона. Так происходит добавление по одному электрону при переходе к каждому следующему элементу до неона, у которого во внешнем *L*-слое разместится *предельное число* — 8 электронов. Неон, как и другие атомы с 8 электронами во внешнем слое, является очень устойчивым, неспособным ни к каким химическим превращениям. Все такие элементы называют инертными. Они составляют нулевую группу элементов периодической системы.

Следующий *M*-слой начинает заполняться с натрия, у которого в *M*-слое только один электрон; дальнейшее заполнение оказавшегося внешним *M*-слоя происходит так же, как и в *L*-слое, до 8 электронов у аргона. Таким образом, у первых 20 элементов электроны присоединяются с правильной последовательностью, становясь в крайнюю внешнюю оболочку, или по заполнении её (*K*-2, *L*-8, *M*-8) начинают новую оболочку.

Длина периода в системе элементов соответствует полному заполнению электронами внешнего валентного слоя: *K*-слоя у 1 пе-

риода, L -слоя у 2 и M -слоя у 3 периода. Начиная с 4 периода, эта последовательность нарушается: у калия новый электрон поступает во внешний N -слой, у соседнего кальция в этом слое получается 2 электрона, но уже дальше, начиная со скандия, происходит заполнение предыдущего M -слоя до 18 у меди. Лишь после этого начинает заполняться внешний N -слой с галлия, у которого в этом слое 3 электрона и т. д., до 8 электронов в N -слое у криптона.

Аналогичным образом происходит заполнение во втором большом периоде, начинающемся с рубидия, у которого в новом O -слое размещается опять только 1 электрон, у следующего стронция 2 электрона, а затем начинается заполнение предыдущего внутреннего N -слоя до 18 у кадмия и только после этого, начиная с индия, происходит заполнение внешнего O -слоя до 8 электронов у ксенона.

Положение ещё более осложняется у третьего, самого большого периода: у начального — цезия — на внешнем P -слое 1 электрон, у следующего за ним бария 2 электрона. Начиная с лантана, происходит заполнение внутренних слоёв: у лантана новый электрон размещается в O -слое, дополняя его до 9; у следующего редкоземельного элемента — церия — достройка происходит в ещё более глубоком N -слое, третьем снаружи, в котором уже находятся 18 электронов, затем у всех 14 редкоземельных элементов происходит достройка N -слоя до 32 электронов. С гафния снова начинает достраиваться O -слой до 18 у ртути, и лишь после этого с таллия происходит достройка внешнего P -слоя до 8 электронов у радона. Последний незаконченный период начинается с франция, у которого в самом удалённом от ядра атома Q -слое размещается 1 электрон, у радия 2, а у последующих элементов (актиния, тория, протактиния, урана, нептуна, плутония, америция, кюрия, берклия, калифорния, афиния и центурия) начинают достраиваться внутренние слои так же, как у лантанидов.

Начиная с актиния, в P -слое размещается по одному электрону. У тория один электрон разместится в P -слое, а другой в O -слое. Дальнейшее накопление электронов у 91—100 элементов происходит в O -слое. Поэтому ряд элементов, начинающийся с актиния, называют «актинидами». Актиниды, так же как и лантаниды, не находят себе аналогов среди элементов соответствующих групп периодической системы, поэтому их размещают отдельно в конце таблицы. Подробнее об этом будет в главе XVIII, § 2.

В приводимой таблице показан общий характер изменения электронных структур (см. табл., стр. 171).

Более полное распределение электронов по орбитам атомов даётся в приложении 4.

Рассматривая отдельные элементы в периодической системе, мы видим, что расположенные по группам химические аналоги являются как раз теми элементами, которые имеют одинаковую электронную структуру во внешних слоях.

Все элементы O -группы, так называемые *инертные газы*, имеют устойчивую восьмиелектронную оболочку. Элементы I группы

Периоды	Начальные и конечные элементы в периодах и их атомные номера	Число электронов в слоях						
		K	L	M	N	O	P	Q
I	1H → 2He	1 → 2						
II	3Li → 10Ne	2	1 → 8					
III	11Na → 18Ar	2	8	1 → 8				
IV	19K → 36Kr	2	8	8 → 18	1 → 8			
V	37Rb → 54Xe	2	8	18	8 → 18	1 → 8		
VI	55Cs → 86Rn	2	8	18	18 → 32	8 → 18	1 → 8	
VII	87Fr → 100Ct	2	8	18	32	18 → 29	8 → 9	1 → 2

во внешнем слое имеют только по одному электрону, причём сходные друг с другом щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) имеют в предыдущем слое 8 электронов, элементы же подгруппы меди (Cu, Ag, Au) в предыдущем слое имеют 18 электронов. Именно в этом и заключается отличие элементов в подгруппах.

1		2																																	
H		He																																	
3	4	5	6	7	8	9	10																												
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne																												
11	12	13	14	15	16	17	18																												
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																		
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86				
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100																						
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mn	Uu	Uub																			

Рис. 78. Таблица Бора.

Аналогичную картину наблюдаем у элементов II группы, которые имеют по 2 электрона во внешнем слое. Галогены (элементы VII группы) во внешнем слое имеют 7 электронов.

Из этих сопоставлений мы можем заключить, что *сходные в химическом отношении элементы обладают одинаковым строением внешнего и отчасти следующего за ним электронного слоя.*

Таким образом, оказывается, что лежащая в основе естественной системы элементов Менделеева периодичность *кроется в слоистой*

структуре электронных оболочек атома и в ограничении числа электронов, размещающихся в каждом слое. Из этого видно, какую огромную роль в раскрытии тайн периодического закона сыграло последующее развитие науки, связанной с установлением строения атома.

Представляет интерес предложенная Н. Бором несколько видоизменённая таблица, оформляющая периодический закон Д. И. Менделеева. Она показана на рисунке 78.

В этой таблице аналогичные элементы соединены друг с другом линиями, а каждая строка соответствует одному периоду. В очерченных группах элементов происходит дополнение второго снаружи электронного слоя, а в дважды очерченных — третьего снаружи слоя.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. Какие принципы были положены в основу классификации элементов до Д. И. Менделеева?

2. Сформулируйте периодический закон Д. И. Менделеева.

3. Из какого числа групп, периодов и рядов состоит система элементов Менделеева?

4. Что такое период и как изменяются свойства элементов в пределах периода?

5. Каким образом происходит изменение свойств элементов в пределах данного ряда и группы?

6. Какая связь между номером группы и валентностью элемента?

7. Вычислите атомный вес Mg и P, основываясь на атомных весах их соседей по группе и ряду; сравните их с действительными.

8. В чём сходство и отличие между элементами главной и побочной подгрупп данной группы?

9. Что такое «атомный номер элемента» и каково его значение в современной классификации элементов?

10. Каковы причины появления периодических свойств в системе элементов?

11. Укажите, какое научное значение имеет периодическая система элементов Менделеева.

ГЛАВА VIII

ГАЛОГЕНЫ

§ 1. Общая характеристика галогенов

Галогенами называют фтор, хлор, бром и йод по их способности непосредственно соединяться с металлами с образованием солей. (Слово «галогены» означает буквально «солероды».)

Галогены образуют главную подгруппу VII группы элементов и являются предпоследними элементами в периодах. Во внешнем электронном слое у этих элементов имеется семь электронов, поэтому их атомы склонны преимущественно к приобретению одного электрона, недостающего для создания устойчивой конфигурации. Атомы галогенов, присоединяя по одному электрону, превращаются в отрицательно заряженные ионы — анионы (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) и являются типичными неметаллами. Эта особенность у галогенов выражена в неодинаковой степени. Более энергично электрон присоединяет фтор, затем хлор, бром и йод. Такая последовательность находится в зависимости от размеров ионов этих элементов, что видно из таблицы.

Таблица 37

Характеристика элементов	Фтор	Хлор	Бром	Йод
Радиус иона галогена (в Å) . .	1,33	1,81	1,96	2,20
Сродство к электрону (в ккал) .	95	87	82	74

Значительно в меньшей степени у атомов галогенов выражена способность к отдаче электронов. Хлор и йод отдают все семь имеющихся у них на внешней орбите электронов и достигают максимальной положительной валентности, равной семи в их кислородных соединениях.

Высшая положительная валентность брома пять. Фтор же проявляет только одну положительную валентность. Такое резкое отличие фтора от остальных галогенов объясняется отличием его электронной структуры: предпоследний слой у него имеет два электрона, тогда как у других галогенов этот слой имеет по восьми электронов. Все соединения, в которых галогены оказываются положительно заряженными ионами, недостаточно устойчивы.

В свободном состоянии все галогены — вещества легко летучие. Фтор и хлор — газы, окрашенные в жёлто-зелёный цвет; бром — темнобурая жидкость; йод — темносерое, почти чёрное, кристаллическое вещество. Пар йода окрашен в фиолетовый цвет. Пары всех этих веществ обладают удушающим запахом, разъедающе действуют на слизистые оболочки глаз и носоглотки.

При обычных условиях молекулы всех галогенов состоят из двух атомов. При высокой температуре пары йода диссоциируют на атомы; в меньшей степени и при более высокой температуре молекулы хлора и брома также распадаются на отдельные атомы.

В химическом отношении фтор очень активен, с водородом он соединяется со взрывом даже при охлаждении в темноте, выделяя значительное количество тепла:



Хлор менее активен, его взаимодействие с водородом на рассеянном свете происходит медленно, и лишь при ярком свете реакция протекает со взрывом:

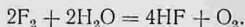


Ещё менее энергичны бром и йод; последний соединяется с водородом только при нагревании выше 200° , реакция является эндотермической:

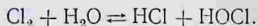


Соединения галогенов с водородом (HF, HCl, HBr, HI) — бесцветные газы, дымящие во влажном воздухе и жадно растворяющиеся в воде с образованием сильных кислот. Соли этих кислот NaF, NaCl, NaBr, NaI также сходны: они все бесцветны, кристаллизуются в кубической системе, легко растворяются в воде, внешне почти не отличаются друг от друга.

Отношение фтора и других галогенов к воде показывает существенное различие между ними. Фтор вследствие большого сродства к водороду отнимает его от воды:



Другие галогены — хлор, бром и йод — также взаимодействуют с водой по такой обратимой реакции:



В растворе получается две кислоты — соляная HCl и хлорноватистая HOCl. Равновесие этой реакции у брома и йода сдвинуто влево более значительно, чем у хлора.

Наблюдающееся на примере рассмотренных реакций различие у галогенов объясняется различной способностью их атомов притягивать электрон. Чем меньше радиус атома галогена, тем более сильно проявляется действие положительно заряженного ядра на электронную оболочку соседнего атома.

§ 2. Нахождение галогенов в природе

Ввиду химической активности галогены в природе в свободном состоянии не встречаются; они находятся только в виде солей. Наиболее распространён в природе хлор, на долю которого приходится около 0,05% всей доступной нашему исследованию земной коры. Фтора содержится меньше — около 0,03%, а брома ещё меньше — около 0,0002%. Наименее распространён из галогенов йод, который составляет всего лишь около 0,00003%. Хлор, бром и йод в природе обычно встречаются вместе, главным образом в растворённом состоянии в воде морей и океанов.

Фтор находится обособленно от остальных галогенов и встречается преимущественно на суше в виде трудно растворимых соединений — *плавикового шпата* CaF_2 и *криолита* Na_3AlF_6 . Плавиковый шпат — минерал весьма распространённый, нередко образующий мощные залежи; он служит источником для получения фтора. Криолит мало распространён в природе; он находит важное применение при получении алюминия. Фтор содержится также в живом организме в составе различных тканей. Больше всего его содержится в пассивных тканях (костях, зубах и др.) и придаточных образованиях (в волосах, чешуе, перьях и др.).

Бром вместе с другими галогенами входит в состав морской воды, но содержание его там незначительно. Некоторые минерализованные водоёмы, например Мёртвое море, озёра Эльтон и Индер, содержат повышенное количество брома и могут служить источником для его получения. Карналитовые пласты Соликамского и Стассфуртского месторождений содержат в небольших количествах бром в виде бромистого карналита $\text{MgBr}_2 \cdot \text{KBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Буровые воды некоторых нефтяных месторождений также содержат бром в ощутимых количествах.

Йод обычно находится там же, где и бром. Значительные количества йода сосредоточены в залежах чилийской селитры, где некоторые её пласты содержат до 0,1% NaJO_3 . До недавнего времени это был основной источник для получения йода. Другого такого скопления йода на земном шаре не имеется. Зато йод очень широко распространён в малых количествах, являясь одним из рассеянных элементов. Соединения йода с многими металлами входят в состав разнообразных горных пород. Его находят в цинковых и железных рудах, фосфоритах, каменной соли, каменном угле, в почвах, во многих источниках, в проточной и дождевой воде, в газах вулканов и в воздухе. Такое повсеместное распространение йода в природе очень важно, так как он входит в состав живого организма и играет там исключительную роль. В организме человека йод сосредоточен, главным образом, в щитовидной железе; соединения йода играют важную роль при регулировании обмена веществ. Недостаток йода в организме вызывает очень серьёзное заболевание, называемое *эндемическим зобом*. Острые формы заболевания могут привести к явлениям кретинизма. Жители горных

местностей обычно подвержены такого рода заболеваниям. Найдено простое и доступное средство его лечения, основанное на применении небольших количеств йода вместе с пищей.

В морской воде йод содержится в очень незначительных количествах, но некоторые морские водоросли концентрируют в себе соли йода. После бури на берег выбрасываются эти бурые водоросли; их сушат и сжигают. В их золе содержится до 2% солей йода. До недавнего времени это был один из самых распространённых способов получения йода. Сравнительно значительные количества йода (0,2—0,5 г в литре) содержатся в буровых водах некоторых нефтяных месторождений, а также в некоторых минерализованных озёрах, например озере Беюк-Шор, близ Баку.

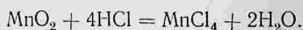
Следует заметить, что галогены вообще играют очень важную роль в организме человека. Как уже отмечалось, йод содержится в щитовидной железе. Кроме того, йод находится также в печени, желудке, почках и роговом веществе. Фтор входит в состав костей и зубной ткани, особенно эмали зубов. Хлор в виде HCl содержится в количестве около 0,5% в составе желудочного сока, где соляная кислота, с одной стороны, способствует перевариванию пищи, а с другой — служит дезинфицирующим средством, т. е. убивает различные микроорганизмы, в том числе болезнетворные бактерии, которые с пищей, а особенно с сырой водой, могут быть введены в организм.

§ 3. Хлор

Хлор — типичный представитель группы галогенов. В свободном состоянии хлор встречается только в вулканических газах.

Впервые в свободном состоянии хлор был получен при действии на соляную кислоту двуокиси марганца MnO_2 . С тех пор этот способ является наиболее распространённым в лаборатории.

При взаимодействии соляной кислоты с двуокисью марганца сначала получается $MnCl_4$:



Соединение $MnCl_4$ непрочное, при нагревании оно распадается с выделением свободного хлора:



В целом уравнение этой реакции имеет следующий вид:



На рисунке 79 показан прибор для получения хлора.

В круглодонную колбу 1, подогреваемую на пламени газовой горелки, помещается небольшое количество чёрного порошка — двуокиси марганца — и приливается соляная кислота, по мере её расходования при реакции, она добавляется из делительной воронки 2. На пути следования газа ставится склянка 3 с водой для улавливания паров HCl и другая склянка 4 с крепкой H_2SO_4 для поглощения паров воды. Высушенный таким образом газообразный хлор собирается в банку 5.

В лаборатории хлор получают также и другими способами:

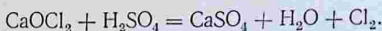
1. Действием перманганата калия KMnO_4 на концентрированную соляную кислоту:



2. Нагреванием соляной кислоты с бихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



3. Действием какой-либо сильной кислоты на хлорную известь:



В технике хлор получается преимущественно при электролизе водных растворов поваренной соли. Этот процесс в больших масштабах ведётся с целью получения так называемой *каустической соды* NaOH , а образующийся при этом хлор является *побочным продуктом*.

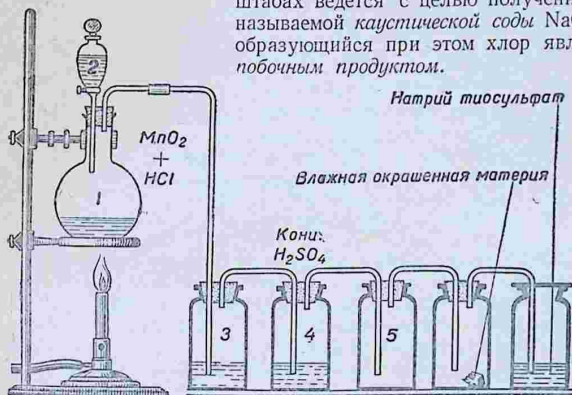


Рис. 79. Получение хлора окислением соляной кислоты.

Хлор представляет собой газ жёлто-зеленоватого цвета с удушливым резким запахом. При вдыхании хлор раздражающе действует на слизистые оболочки, вызывает кашель и воспаление дыхательных путей. Вследствие этого хлор в прошлую мировую войну был использован немцами как отравляющее вещество. Хлор в 2,5 раза тяжелее воздуха, и поэтому им можно наполнять открытые сосуды.

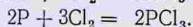
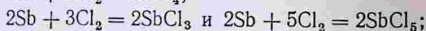
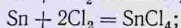
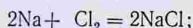
В воде хлор довольно хорошо растворим: при 0° 1 объём воды растворяет 4,5 объёма хлора. Зеленовато-жёлтый водный раствор хлора, в котором содержится соляная кислота вместе с хлорноватистой кислотой, называется *хлорной водой*; он применяется в лабораториях в качестве окислителя.

При охлаждении насыщенной хлором воды ниже 0° из неё выделяется кристаллический продукт — гидрат хлора $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

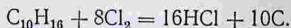
Газообразный хлор при охлаждении до 0° и увеличении давления до 37 атмосфер сжижается в жидкость оранжево-жёлтого цвета, удельного веса 1,55. Жидким хлором наполняют стальные баллоны «бомбы» и специальные железнодорожные цистерны, и в таком виде он может транспортироваться на любые расстояния. Жидкий хлор кипит при -34° , а замерзает при -102° .

Сухой хлор на металлы, так же как и на другие вещества, почти не действует, в этом состоянии он очень мало активен. Небольшие количества влаги делают газообразный хлор чрезвычайно активным элементом.

Многие вещества (натрий, олово, сурьма, фосфор и др.) при внесении их в атмосферу хлора сгорают с выделением большого количества тепла и света:



Хлор разрушает органические соединения, отнимая от них водород; при этом углерод остаётся в свободном состоянии. Вследствие этого органические вещества горят в атмосфере хлора с выделением большого количества копоти. Горение скипидара в хлоре можно выразить уравнением:



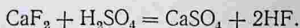
Труднее хлор взаимодействует с кремнием, серой, мышьяком; на кислород, азот, уголь он непосредственно не действует.

Хлор применяется для хлорирования водопроводной воды с целью её обезвреживания от всякого рода болезнетворных простейших организмов. Однако главная масса хлора идёт на приготовление всевозможных химических соединений, содержащих хлор.

§ 4. Фтор, бром и йод

Среди галогенов фтор, как уже указывалось, занимает несколько особое положение. С него мы и начнём рассмотрение остальных членов этой группы.

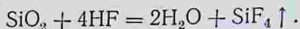
Фтор и его соединения. При нагревании плавикового шпата CaF_2 с крепкой серной кислотой получается газообразный фтористый водород HF:



Эта реакция ведётся в особой аппаратуре, так как изделия из глины и стекла легко разрушаются раствором HF в воде, называемом *плавиковой кислотой*. Для её получения в чистом виде газообразный HF поглощают водой в деревянных освинцованных баках. Плавиковая кислота перевозится и хранится в сосудах, изготовленных из гуттаперчи или парафина, так как на эти вещества она не действует.

Плавиковая кислота, в отличие от других галогеноводородных кислот, ядовита. При действии её на кожу получают долго не заживающие раны, а вдыхание её может повлечь смерть.

Разрушение плавиковой кислотой стекла связано с тем, что она взаимодействует с составной частью стекла — окисью кремния SiO_2 и образует летучее соединение — фтористый кремний SiF_4 :



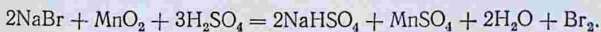
Плавиковая кислота применяется для гравирования по стеклу. Для этого стекло предварительно покрывают слоем воска или парафина. На этот слой остриём ножа наносят рисунок. Непокрытые парафином места вследствие разъедания стекла становятся матовыми.

Большие количества плавиковой кислоты расходуются на получение фторида алюминия AlF_3 и искусственного криолита Na_3AlF_6 , применяемых при выплавке алюминия.

В отличие от других галогеноводородных соединений, фтористый водород при температуре ниже 80° представляет ассоциированную жидкость, поэтому ей придают формулу $(\text{HF})_n$. Плавиковая кислота может образовать не только нормальные, но и кислые соли. Нормальные соли фтористоводородной кислоты отличаются от подобных солей других галогенов. Например, фтористые соли кальция и бария CaF_2 и BaF_2 в воде почти нерастворимы, в то время как соли этих металлов галогеноводородных кислот в воде очень хорошо растворимы. Подобное же различие наблюдается и для солей серебра. Так, AgF в воде очень хорошо растворима. Соли же AgCl , AgBr и AgI чрезвычайно плохо растворимы.

Получить фтор в свободном состоянии очень трудно вследствие того, что он очень энергичен и разрушает вещество необходимых для его получения приборов. Фтор можно получить электролизом безводной плавиковой кислоты, в которой растворена её соль KF . HF . Практического значения газообразный фтор ещё не нашёл.

Бром и его соединения. Бром может быть получен из бромида натрия NaBr нагреванием его концентрированного раствора с крепкой серной кислотой и двуокисью марганца:



Получение брома в лабораторных условиях показано на рисунке 80.

В промышленности бром получается из концентрированных морских рассолов или рассолов некоторых минерализованных озёр. Такие рассолы иногда достигают значительной концентрации брома: 5 г в литре. У нас в Союзе бром в достаточном количестве получается из рассолов Сакских промыслов в Крыму.

Получение брома основано на том, что хлор вытесняет бром из водных растворов его солей:



Практически это осуществляется в обогреваемых баках (рис. 81), наполненных кусками из керамического материала. Нагретый до 80° рассол поступает через верхнюю трубу 1 и, разбрызгиваясь, попадает на керамику. Снизу из трубы 2 входит в бак газообразный хлор. В результате реакции выделившийся бром оказывается в газообразном состоянии и отводится через трубу 3. Отработанные рассолы собираются на дне бака и удаляются через отверстие 4.

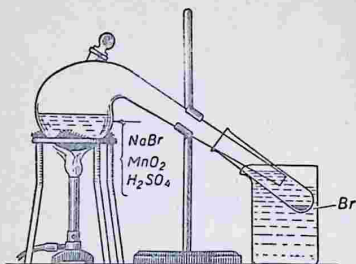
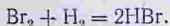


Рис. 80. Получение брома.

сероводородной кислотой содержится ещё бромноватистая кислота. Бром хорошо растворяется в органических растворителях—спирте, бензоле, хлороформе, сероуглероде. Этим свойством пользуются для открытия брома, добавляя к испытуемому раствору немного хлорной воды и несмешивающейся с водой жидкости, например хлороформа. После встряхивания бром, если он присутствует, переходит в слой хлороформа, окрашивая последний в буроватый цвет.

Для брома в газообразном состоянии, так же как и для хлора, характерны многие реакции присоединения, хотя они идут с бромом менее энергично. Водород соединяется с бромом лишь при некотором нагревании. Получается газообразный бромистый водород HBr :



Существуют и другие способы получения бромистого водорода.

Бромистый водород представляет собой бесцветный газ, который очень энергично растворяется в воде, образуя сильную бромистоводородную кислоту HBr . Соли этой кислоты—*бромиды*—могут

Бром представляет собой при обыкновенных условиях тяжёлую (уд. вес 3,14) красно-бурю жидкость. При охлаждении ниже 7° бром застывает в кристаллическую массу. Даже при комнатной температуре бром испаряется, превращаясь в бурые удушливые пары.

В воде бром растворяется несколько лучше хлора, образуя *бромную воду*, в которой наряду с бромом

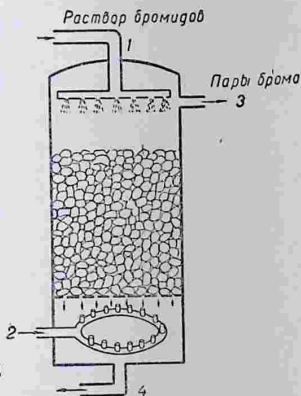
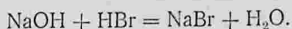


Рис. 81. Получение брома в промышленности.

получиться при её взаимодействии с металлами или их основаниями, например:



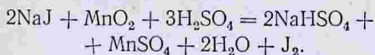
При нагревании концентрированного раствора едкого кали с избытком брома получается смесь солей:



Соль KBrO_3 называется *броматом* калия.

Бром находит довольно широкое применение. Его соли — бромид и бромат натрия — применяются как лечебное средство в медицине. Бромид серебра является светочувствительным составом в фотографических пластинках и плёнках. Бром также применяется при производстве некоторых красок и многих химических препаратов. В частности, он применяется при производстве тетраэтилсвинца, служащего в качестве «антидетонатора» для некоторых сортов бензина (уменьшает силу взрыва газовой смеси в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания).

Йод и его соединения. В лабораторных условиях йод, как и бром, можно получить из его соли при нагревании её раствора с крепкой серной кислотой и двуокисью марганца:



В результате реакции выделяются фиолетовые пары йода, которые, по охлаждении, закристаллизовываются в виде ромбических табличек тёмной окраски с характерным блеском (рис. 82).

При получении йода из золы морских водорослей йод в них оказывается в виде NaJ , поэтому эта же реакция осуществляется и при промышленном способе его получения.

Из концентратов чилийской селитры, где йод содержится в виде йодата натрия NaJO_3 , последний извлекается путём восстановления его сернистой кислотой H_2SO_3 или растворами её солей:



Йод, будучи трудно растворимым в воде, осаждается и удаляется фильтрованием.

Существуют различные способы извлечения йода из буровых вод нефтяных месторождений.

Йод, выделенный в производственных условиях, недостаточно чист, и потому он подвергается очистке. Очистка йода основана

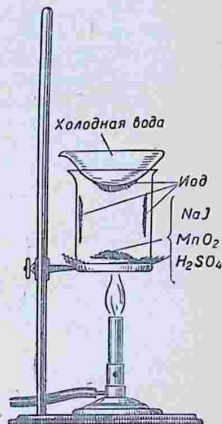


Рис. 82. Получение йода.

на его характерной особенности: йод при нагревании из твёрдого состояния прямо переходит в пар, минуя жидкое состояние. Такое явление носит название *сублимации*. Пары йода путём возгонки очищаются от примесей, и сублимат конденсируется на холодных частях прибора.

При обыкновенных условиях йод — твёрдое кристаллическое вещество. В воде йод растворяется очень плохо, зато в органических растворителях, так же как и бром, он растворяется хорошо. Его 10-процентный раствор в спирте и в йодиде калия применяется под названием «йодной настойки» в медицине, в качестве антисептика для стерилизации ран.

Очень чувствительной реакцией, позволяющей открыть незначительные количества йода, является действие его на растворимый крахмал, с которым йод даёт темносинее окрашивание. Окраска исчезает с нагреванием, но вновь появляется при охлаждении.

Йод, так же как хлор и бром, является активным элементом и вступает со многими веществами в химические соединения. Однако в этом отношении йод уступает бром, а тем более хлору. Соединение йода с водородом происходит при ещё более высокой температуре:



Йодистый водород, как и остальные галогеноводороды, является бесцветным газом, сильно дымит на воздухе и хорошо растворяется в воде. Раствор HJ является сильной кислотой — *йодистоводородной*. Путём замещения водорода кислоты на металл получают соли *йодиды*. Наибольшее значение имеют йодиды натрия и калия KJ и NaJ.

В тех же условиях, что и для брома, может быть получена соль йода — *йодат калия* KJO₃. Многие препараты йода: йодные настойки, йодоформ CHJ₃, йодиды и йодаты — применяются в медицине. Йодистые соли серебра находят применение в фотографии.

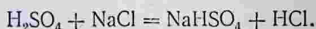
§ 5. Водородные и кислородные соединения хлора

Хлор с водородом даёт только одно соединение — *хлористый водород* HCl. Струя зажжённого водорода горит в хлоре:

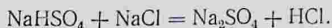


Хлористый водород, как уже отмечалось раньше, получается и в результате непосредственного взаимодействия равных объёмов составляющих его газов на рассеянном дневном свете. В темноте реакции не происходит, а прямой солнечный свет, богатый ультрафиолетовыми лучами, или иной источник яркого света вызывают взрыв смеси этих газов.

Хлористый водород получают (рис. 83) взаимодействием концентрированной серной кислоты с поваренной солью:



При обыкновенной температуре эта реакция не доходит до конца, образуется кислая соль — *бисульфат натрия* NaHSO_4 . Но при нагревании бисульфат взаимодействует со второй молекулой NaCl , получается средняя соль — *сульфат натрия* Na_2SO_4 .



В промышленности в настоящее время HCl получается сжиганием водорода в хлоре.

Хлористый водород — бесцветный газ, с чрезвычайно резким запахом, сильно действующим на слизистые оболочки носоглотки.

Газ этот не горит и не поддерживает горения; на влажном воздухе дымит. Так же как и остальные галогеноводороды, хлористый водород чрезвычайно энергично растворяется в воде. При обыкновенных условиях в 1 объёме воды может раствориться до 500 объёмов HCl .

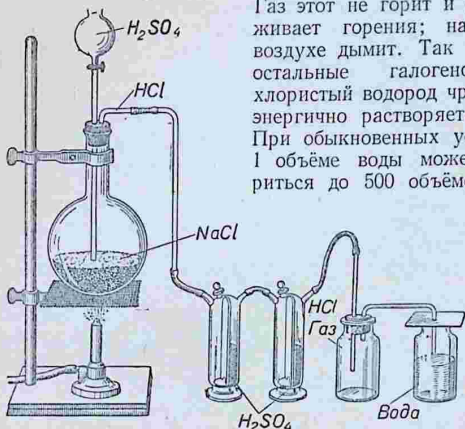


Рис. 83. Получение хлористого водорода.

Раствор хлористого водорода в воде называется *соляной кислотой*. Продажная соляная кислота имеет удельный вес 1,19 и содержит около 37% растворённого хлористого водорода. Из неё хлористый водород может выделяться и растворяться в парах воздуха. Такая кислота, как говорят, «дымит» на воздухе.

Соляная кислота — одна из самых сильных кислот. Она находит широкое применение в различных отраслях промышленности и в лабораторной практике. В больших количествах она идёт для получения солей соляной кислоты, называемых *хлоридами*. Среди хлоридов имеется много природных соединений — минералов.

Наиболее важный хлорид — поваренная соль NaCl . Она — необходимый продукт питания человека и животных, употребляется как консервант в пищевой промышленности.

Пища, не содержащая солей, не в состоянии поддерживать питание тела даже при обильном содержании других питательных

веществ — белков, жиров, углеводов. Отсутствие солей в пище вызывает расстройство функций в организме: слабость мускулатуры, ослабление кровообращения, судороги и смерть.

Поваренная соль является также важным фактором для поддержания диффузии и осмоса тканевых жидкостей. Кроме того, поваренная соль служит материалом для образования соляной кислоты желудочного сока, без которого невозможно усвоение организмом питательных веществ. Хлорид натрия является одним из главных видов сырья в химической промышленности, служит для получения каустической соды и хлора, а также многих химических препаратов, содержащих элементы натрия и хлор.

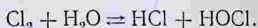
Хлорид калия KCl является одним из главных видов минерального удобрения, широко применяется в сельском хозяйстве.

Добывается хлорид калия в больших количествах из природных минералов *сильвина* KCl или *сильвинита* KCl · NaCl, являющегося двойной солью хлоридов калия и натрия. Сильвинит, наряду с другим минералом *карналитом* MgCl₂ · KCl · 6H₂O, практически в неограниченном количестве находится в Соликамском соляном месторождении.

Хлорид кальция CaCl₂ сильно гигроскопичен; он с жадностью поглощает воду, поэтому в лаборатории применяется как водоотнимающее средство.

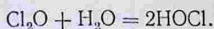
Соляная кислота с ртутью образует два вида солей: трудно растворимую — *каломель* Hg₂Cl₂, которая применяется в медицине при желудочных заболеваниях, и хорошо растворимую соль — *сулему* HgCl₂. Эта соль является сильным ядом, её растворы очень слабой концентрации применяются для дезинфекции.

Кислородные соединения хлора. Хлор с водой вступает в химическое взаимодействие, образуя соляную и хлорноватистую кислоты:

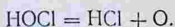


Как указывалось раньше, эта реакция обратима.

Хлорноватистая кислота HOCl почти не диссоциирует в водном растворе и поэтому является кислотой слабой. Этой кислоте соответствует низшее кислородное соединение хлора — закись хлора Cl₂O, получающаяся при действии хлора на некоторые основные окислы: HgO, Ag₂O. Хлор с кислородом непосредственно не соединяется. Закись хлора — газ, жадно растворяющийся в воде с образованием хлорноватистой кислоты:



Особенностью хлорноватистой кислоты является то, что она очень неустойчива и распадается:



В результате такого распада получается атомарный кислород, который, как известно, является сильным окислителем. Он спосо-

бен убивать различного рода микроорганизмы. Именно это обстоятельство является основой хлорирования питьевой воды.

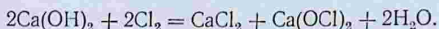
Хлорноватистая кислота, будучи непрочной, известна только в водном растворе, соли же её — *гипохлориты* — обладают теми же окислительными свойствами, но являются довольно прочными соединениями. При пропускании тока хлора через холодный раствор едкого кали или натра наряду с хлоридом получается соответствующая соль хлорноватистой кислоты:



Раствор смеси этих солей обладает белящими свойствами и под названием «*жавелевой воды*» применяется в текстильном и бумажном производстве. В сухом виде смесь этих солей поступает в продажу для бытовых нужд. «Жавелевую воду» получают путём электролиза поваренной соли, не применяя диафрагмы, чтобы образующиеся хлор и едкая щёлочь реагировали между собой.

В результате поглощения газообразного хлора сухой гашёной известью получается продукт, содержащий около 36% хлора. Этот продукт обладает белящими свойствами и поэтому называется *белильной* или *хлорной известью*.

При растворении белильной извести в воде образуется, собственно, белящая соль — *гипохлорит* кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Процесс взаимодействия хлора с гашёной известью протекает так:



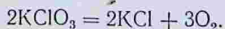
Белящее действие $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ основывается на том, что эта соль при растворении в воде распадается с отщеплением атомарного кислорода. Последний, обладая сильным окислительным действием, изменяет состав молекулы красителя и этим его обесцвечивает.

Хлорная известь широко применяется для целей дезинфекции мусорных ям, уборных и других сильно загрязнённых мест. В больших количествах она употребляется как белящее средство в текстильном и бумажном производстве. Хлорная известь в условиях газовой войны является лучшим средством дегазации заражённых отравляющими веществами участков.

Если пропускать хлор через нагретый раствор КОН, получается KClO_3 — соль, которая не обладает белящими свойствами. Реакция протекает по следующему уравнению:



Получается соль хлорноватой кислоты — *хлорат калия* KClO_3 , называемая *бертолетовой солью*. По охлаждении раствора она вследствие плохой растворимости выделяется в осадок в виде кристаллического продукта. Бертолетова соль при нагревании разлагается с выделением газообразного кислорода. В присутствии небольшого количества MnO_2 реакция эта сильно ускоряется:



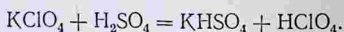
Хлорноватая кислота HClO_3 является энергичным окислителем и такой же сильной кислотой, как соляная и азотная кислоты. Существует HClO_3 только в растворе и практического значения не имеет, соль же этой кислоты находит широкое применение. Смесь её с легко окисляющимися веществами (фосфором, серой, углем, сахаром и др.) взрывается от удара. Это свойство используется в артиллерийском деле (орудийные запалы) и пиротехнике (сигнальные ракеты). Главная же масса бертолетовой соли находит применение в спичечном производстве. Наиболее крупным спичечным производством в мире обладает Советский Союз.

При нагревании бертолетовой соли выше 300° , в отсутствие катализатора, её распад протекает иначе:



Соль KClO_4 называется *перхлоратом калия*. В технике она получается электролизом бертолетовой соли. Применяется KClO_4 для приготовления взрывчатых веществ.

При действии на перхлорат концентрированной серной кислоты выделяется свободная хлорная кислота:



Хлорная кислота HClO_4 может быть отогнана под уменьшенным давлением. Она представляет собой бесцветную дымящуюся на воздухе жидкость. Хлорная кислота — сильная кислота. В безводном состоянии хлорная кислота мало устойчива и может распасться со взрывом при ударе или нагревании. Безводный перхлорат магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ называется *ангидроном* и является лучшим лабораторным осушительным средством.

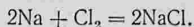
У рассмотренных кислородных кислот хлора окислительная активность уменьшается в следующей последовательности: HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 ; кислотные же свойства в этой последовательности, наоборот, увеличиваются.

§ 6. Окислительно-восстановительные реакции

Было время, когда реакции окисления и восстановления рассматривались как самостоятельные; первые из них связывались с присоединением, а вторые — с отнятием кислорода. Позднее подробное рассмотрение существа этих реакций привело к заключению, что они являются только частным случаем более общих процессов, протекающих сопряжённо. В широком смысле к *окислительно-восстановительным относятся такие реакции, которые протекают с изменением валентности реагирующих элементов*.

Мы знаем, что в основе изменения валентности элементов лежит изменение числа их внешних электронов: при взаимодействиях у одних элементов число электронов уменьшается, у других на та-

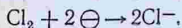
кое же число электронов увеличивается. Для примера рассмотрим реакцию горения натрия в хлоре:



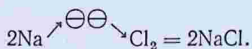
Электронейтральный атом Na в этом процессе стал одновалентным электроположительным ионом Na^+ . Это оказалось возможным в результате *потери* каждым атомом натрия одного электрона:



Одновременно с этим электронейтральная молекула хлора превратилась в два одновалентных электроотрицательных иона — 2Cl^- , потому что каждый атом хлора *приобрёл* по одному электрону:



Такого рода валентные изменения могли произойти с атомами натрия и хлора при условии их взаимодействия. Электроны, потерянные атомами натрия, были присоединены к атомам хлора. Условно это можно выразить так:



Из этого следует, что окисление связано неразрывно с восстановлением.

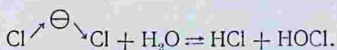
Механизм реакции горения серы в кислороде аналогичен предыдущей реакции:



Окисление—это процесс *потери*, а **восстановление**—процесс *приобретения электронов*; окисление и восстановление протекают одновременно.

Окислителями называются вещества, атомы которых способны *получать электроны*.

Кислород всегда только приобретает электроны, поэтому он всегда является окислителем. Хлор в рассмотренной реакции тоже приобретает электроны, следовательно, он также является окислителем. Но в реакции взаимодействия хлора с водой один атом хлора ведёт себя иначе — он, наоборот, теряет один электрон, передавая его второму атому хлора, а сам становится электроположительным ионом, что видно из схемы:

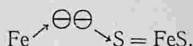


Поэтому первый атом хлора, теряющий электрон, является восстановителем, а второй, приобретающий электрон,— окислителем.

Восстановителями называются вещества, атомы которых способны *отдавать свои электроны*.

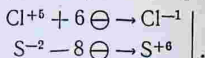
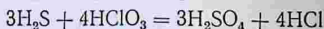
Типичные металлы, в том числе натрий, всегда являются только восстановителями. В рассмотренной выше реакции сера является

также восстановителем. Однако сера может быть не только восстановителем, но и окислителем, т. е. она может и присоединять электроны, как это имеет место при реакции соединения серы с железом:

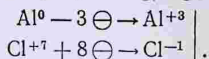
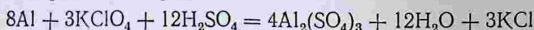


Разберём несколько более сложных окислительно-восстановительных реакций и выделим из состава веществ атомы, в которых происходит изменение валентности, т. е. изменение количества электронов.

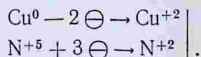
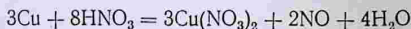
1. Окисление сероводорода хлорноватой кислотой:



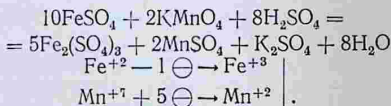
2. Взаимодействие металлического алюминия с перхлоратом калия в сернокислой среде:



3. Взаимодействие меди с азотной кислотой:



4. Окисление сульфата железа перманганатом калия KMnO_4 в сернокислой среде:



Рассмотренные реакции и огромное количество других, как мы видим, протекают с изменением валентности у некоторых атомов взаимодействующих веществ, поэтому они являются *окислительно-восстановительными реакциями*. Реакции обменного разложения, рассмотренные в предыдущей главе, не относятся к этой категории. Реакции присоединения воды к кристаллогидратам и в комплексных соединениях, а также присоединение воды к окислам протекают тоже без изменения валентности.

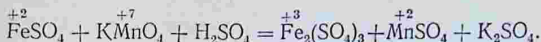
Уравнения окислительно-восстановительных реакций составляются в определённой последовательности.

Разберём по отдельным стадиям, например, реакцию окисления сульфата железа перманганатом калия.

1. Записываем в левой части уравнения формулы всех взаимодействующих, а в правой — формулы получающихся веществ:

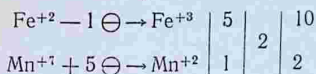


2. Находим элементы, атомы которых изменяют свою валентность, и над ними ставим соответствующие обозначения:

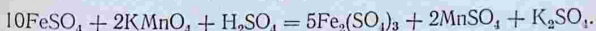


Из последнего уравнения видно, что валентность атома железа повысилась с двух до трёх вследствие потери электрона атомом железа (восстановитель), а валентность атома марганца понизилась с семи до двух в результате присоединения электронов (окислитель).

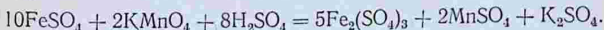
3. Все потерянные железом электроны приобретает марганец. Сбалансируем количество электронов в виде такой схемы:



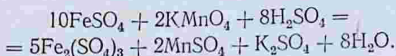
4. Полученные числа (5 у железа и 1 у марганца) могли бы явиться коэффициентами в формулах соединений, содержащих элементы, атомы которых меняют свою валентность; но для того чтобы и в правой части уравнения коэффициенты выражались целыми числами, первоначальные числа удваиваем и расставляем их перед соответствующими формулами:



5. Определяем количество необходимых для реакции молекул серной кислоты; их оказывается 8. Это число и записываем как коэффициент.



6. При подсчёте количества атомов в обеих частях уравнения обнаруживаем в левой части 8 атомов кислорода и 16 атомов водорода в избытке. Очевидно, что при взаимодействии они образовали 8 молекул воды, что и записываем в правой части уравнения:



Было бы слишком утомительным при написании каждой окислительно-восстановительной реакции выписывать подробно все показанные здесь в качестве примера этапы. Достаточно запомнить последовательность схемы для осмысливания процесса. Запись же на бумаге рекомендуется ограничить первоначально первым и третьим этапом и вслед за тем переходить к заключительному этапу — шестому: к расстановке коэффициентов перед формулами, как это показано в рассмотренных выше уравнениях.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. Какими свойствами характеризуется группа галогенов?
 2. Как в лаборатории и в промышленности получается хлор?
 3. Каковы свойства хлора?
 4. Почему фтор по своим свойствам несколько отличается от остальных галогенов?
 5. Какое применение имеют соединения фтора, брома и йода?
 6. В чём особенность процесса сублимации йода?
 7. Как получается хлористый водород и какими свойствами он обладает?
 8. В чём суть процесса хлорирования питьевой воды?
 9. Как называются соли кислородных кислот хлора и какими свойствами они обладают?
 10. Какие реакции являются окислительно-восстановительными?
 11. В чём заключается механизм процесса окисления и восстановления?
 12. Какие вещества называются окислителями и восстановителями?
 13. Закончить уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:
 - а) $\text{HJ} + \text{FeCl}_3 = \text{J}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl}$
 - б) $\text{HNO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO}$
 - в) $\text{HClO}_4 + \text{SO}_2 = \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
-

ГЛАВА IX

ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ

§ 1. Общая характеристика

К главной подгруппе VI группы элементов относятся: кислород, сера, селен и теллур. Кислород был уже нами рассмотрен раньше. В настоящей главе мы остановимся только на сере.

Кислород, сера, селен и теллур во внешнем электронном слое своих атомов имеют 6 валентных электронов, и вследствие этого они преимущественно принимают недостающие им два электрона для образования устойчивой восьмизлектронной оболочки. При этом они превращаются в дважды отрицательно заряженные ионы-анионы, т. е. проявляют неметаллический характер.

Однако атомы большинства элементов этой подгруппы могут не только принимать, но и отдавать свои валентные электроны. Эта способность отдавать валентные электроны выражена у них в неодинаковой степени.

Кислород, как мы видели, при всех обстоятельствах только приобретает электроны и проявляет только неметаллические свойства.

Сера и её аналоги селен и теллур способны не только принимать, но и терять свои электроны, т. е. проявлять положительную валентность. В частности, с кислородом сера даёт два очень стойких и характерных для неё соединения: SO_2 и SO_3 , в которых она проявляет положительную валентность (4 и 6). В последнем случае (SO_3) это соответствует потере атомом серы всех её внешних электронов.

Такое резкое отличие в химических свойствах кислорода от остальных элементов подгруппы объясняется особенностью строения их электронных оболочек. Кислород в следующем за валентным слоем имеет оболочку из двух электронов. У остальных элементов этой подгруппы под валентным слоем располагаются по восьми электронов.

§ 2. Сера

В природе сера встречается как в свободном состоянии, так и в виде соединений с другими элементами. В свободном состоянии (самородная) сера встречается в больших залежах. У нас в пустыне Кара-Кум, в Шорс-Су (Средняя Азия), на Курильских островах

и близ г. Куйбышева находится значительное количество самородной серы.

Чаще же всего в природе сера встречается в связанном состоянии. Будучи довольно распространённым элементом (её содержится около 0,05% веса земной коры), сера входит в состав многих минералов. Природные соединения серы встречаются в виде двух больших групп, так называемых *сульфидов*, общего состава MeS и *сульфатов* $MeSO_4$. В сульфидах сера проявляет свою низшую отрицательную, а в сульфатах — высшую положительную валентность.

Сульфиды отдельных металлов часто образуют значительные скопления и являются рудами, из которых добываются эти металлы. Таковы сульфиды свинца PbS , сурьмы Sb_2S_3 и др., которые называются «блесками». Обычно эти сульфиды содержат в небольшом количестве ещё кадмий, серебро, а иногда и золото. Такими рудами богат наш Союз (Кавказ, Урал, Алтай, Средняя Азия и другие районы). Сульфид меди CuS и медный колчедан $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ являются источником для получения меди. Пирит FeS_2 служит основным сырьём серноокислотной промышленности.

Из сульфатов прежде всего следует отметить ангидрид $CaSO_4$, образующий мощные пласты (100 и больше метров), которые покрывают отложения солей в Соликамске, и солянокупольные структуры в Прикаспийской низменности. Сюда же относится гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, тяжёлый шпат $BaSO_4$. Как указывалось, в заливе Кара-Богаз-Гол и во многих минеральных озёрах содержится в больших количествах мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. В минеральном остатке морской воды анион SO_4 занимает второе место, отсюда следует, что в морях и океанах сконцентрировано огромное количество серы.

Сера входит в состав белковых веществ тканей живых организмов. Шерсть животных и волосы человека, а также ногти, рога, копыта содержат в своём составе серу. В яичном альбумине содержится сера; соединение серы с водородом (H_2S) и сообщает тошнотворный запах тухлым яйцам. Сера входит в состав и растительной ткани. Острый вкус и запах чеснока, лука, горчицы, хрена и других специй объясняется присутствием в них сложных органических соединений, содержащих серу.

Сера добывается из её природных самородных месторождений. Существующие способы добычи связаны с условиями её залегания. В отечественных месторождениях пласты самородной серы залегают на небольшой глубине, поэтому эксплуатация таких месторождений не требует специальных приспособлений и осуществляется путём открытой выломки породы. Почти 80% всей мировой добычи серы приходится на долю США. Сера там залегает на глубине нескольких сот метров (250—400). Сооружение шахт в этом случае невозможно, так как над серой располагается мощный слой песка. Эксплуатация этих месторождений стала возможна только после изобретения способа её добычи.

Добыча серы показана на рисунке 84. В пробурленную скважину устанавливаются четыре concentric трубы. Во внешние трубы нагнетается перегретый пар, который на глубине расплавляет серу. По внутренней трубе подается сжатый воздух. Расплавленная сера выбрасывается на земную поверхность по оставшейся свободной трубе и наполняет специально заготовленные огромные «ящики». После того как такой «ящик» наполнен, опалубка переносится на свободное место, а гора серы разбирается и транспортируется к месту переработки и потребления.

Обычно добытая непосредственно из месторождения сера недостаточно чиста. Очистка такой серы производится в особых аппаратах (рис. 85). Сера расплавляется в котле 1 и в жидком виде сливается в железные реторты 2, обогреваемые снизу точечными газами. Образующиеся при этом пары серы отводятся в большие кирпичные камеры 3. На холодных стенках камеры сера кристаллизуется в виде мелкого светложелтого порошка, называемого *серным цветом*. Основная масса серы в расплавленном состоянии собирается на дне камеры, и оттуда через отверстие 4 сера извлекается и идет в продажу под названием *черенковой серы*.

В чистом состоянии сера расходуется в большом количестве. Мировое потребление серы достигает примерно 2 млн. т ежегодно. В промышленности сера применяется при изготовлении спичек, красок, охотничьего пороха. Употребляется сера в резиновом производстве для вулканизации каучука. Она находит также применение в медицине и



Рис. 84. Схема добычи серы методом плавления на глубине.

пиротехнике. В сельском хозяйстве сера используется как средство для борьбы с вредителями: с филлоксерой — на виноградниках, с тлей и грибковыми заболеваниями — в садах и парниках.

Чистая сера в обыкновенных условиях — твёрдое кристаллическое вещество жёлтого цвета, почти вдвое тяжелее воды. Сера практически нерастворима в воде, но очень хорошо растворяется в сероуглероде CS_2 . Плавится сера при 120° , а точка её кипения $444,5^\circ$. Сера, как и некоторые другие элементы, может существовать в нескольких аллотропических видоизменениях: кристаллическая

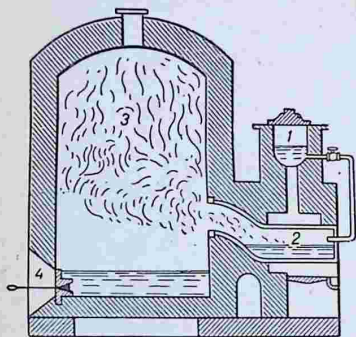


Рис. 85. Очистка серы перегонкой.

сера (ромбическая и моноклиническая) и аморфная сера (пластическая и коллоидальная). Природная сера кристаллизуется в кристаллах ромбической формы. Кристаллы этой же формы получаются при медленном испарении растворителя из раствора черенковой серы в сероуглероде.

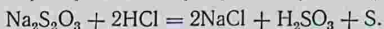
Ромбическая сера плавится при $112,8^\circ$ и имеет удельный вес 2,06. Она растворяется в сероуглероде и является устойчивой формой, в которую переходят все остальные. Моноклиническая сера получается при

кристаллизации расплавленной черенковой серы. Она несколько более тёмной окраски, плавится при 119° и имеет удельный вес 1,96. При обычной температуре эта форма неустойчива и переходит в ромбическую. Температура 96° является точкой перехода обеих кристаллических модификаций:



Пластическая сера получается в том случае, если серу нагреть до температуры кипения и получившуюся почти чёрного цвета жидкость вылить в холодную воду. При этом сера превращается в походящие на резину нити жёлтого цвета. Они настолько эластичны, что их можно растягивать и, собрав в комок, придавать любую форму. Пластическая сера имеет удельный вес 1,92 и, в отличие от кристаллических модификаций, не растворяется в сероуглероде. Свойство эластичности сера сохраняет недолго; через некоторое время она делается непрозрачной, приобретает более светлую окраску и в конце концов превращается в ромбическую серу. Коллоидная сера получается при действии кислот на многосернистые

соединения, например на тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:



При этом сера выделяется в виде бледножёлтой, устойчивой мути.

В химическом отношении сера является довольно активным элементом. При обычных условиях она непосредственно соединяется почти со всеми галогенами. При нагревании сера соединяется с водородом, кислородом; особенно легко она соединяется с металлами (за исключением благородных); именно этим объясняется большое число сернистых соединений (сульфидов), встречающихся в природе.

Смесь серы и металлов в порошкообразном состоянии при поджигании даёт яркую вспышку с выделением большого количества тепла. Алюминий соединяется с серой с образованием сульфида алюминия:

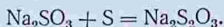


Особенностью серы является её способность в избыточном количестве соединяться с образованием многосернистых веществ. С сульфидом натрия она взаимодействует по уравнению:

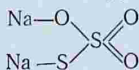


Получается трёхсернистый натрий. С кальцием сера образует CaS_4 , с аммонием — $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$. Эти многосернистые соединения называются *полисульфидами*.

Соли сернистой кислоты (сульфиты) также способны присоединять серу. Например, сульфит натрия Na_2SO_3 с серой даёт такое соединение:



Из водного раствора полученное вещество выделяется в виде кристаллогидрата состава $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Эта соль серноватистой или тиосерной кислоты, не известной в свободном состоянии, называется *гипосульфитом натрия*, точнее её следует называть тиосульфатом натрия. Как видно из структурной формулы соли, оба



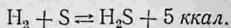
атома серы здесь имеют разную валентность (-2 и $+6$). Соль эта находит различное применение, в частности употребляется в фотографии в качестве фиксажа, в медицине и красильном производстве.

§ 3. Сероводород

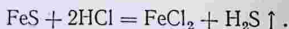
Соединение серы с водородом — сероводород H_2S , как уже указывалось, встречается в воздухе, куда он попадает с вулканическими газами, а также при гниении различных органических веществ и животных отбросов. Кроме того, сероводород, растворён-

ный в воде, выносится на поверхность из глубин земли. Эти серные воды используются как лечебные. У нас в Союзе организованы курорты на местах природных серных источников — Мацеста, Пятигорск и др.

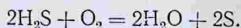
Сероводород получается непосредственно при взаимодействии водорода с расплавленной серой. Однако в этих условиях реакция обратима, образовавшийся H_2S снова разлагается на составляющие его водород и серу:



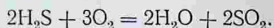
В лаборатории сероводород получается (в аппарате Киппа) действием на сульфид железа FeS разбавленной серной (или соляной) кислоты:



Сероводород — бесцветный газ с резким тошнотворным запахом тухлых яиц. Вдыхание его вызывает головную боль, а в больших количествах он может повлечь серьёзное отравление со смертельным исходом. В воде сероводород растворяется довольно хорошо (в 1 объёме воды около 4 объёмов H_2S), а в спирте ещё лучше. Водные его растворы неустойчивы, так как в результате окисления его растворённым в воде кислородом выделяется свободная сера:

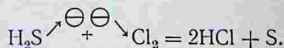


На воздухе сероводород горит голубоватым пламенем; при этом в зависимости от количественного соотношения с кислородом получаются продукты горения различного состава. При недостатке кислорода горение сопровождается выделением свободной серы, но при его избытке происходит образование сернистого газа:



Подобные реакции непрерывно идут в природе и постепенно приводят к накоплению свободной серы, которая и обнаруживается в виде залежей. С другой стороны, сернистый газ в результате последующего окисления и взаимодействия с окислами металлов приводит к образованию природных сульфатов.

Сероводород способен окисляться не только кислородом, но и другими окислителями. Так, например, хлорная вода и хлорная известь также приводят к выделению свободной серы:



Сероводород, содержащий анион S^{--} , способен отдавать свои электроны, а потому является энергичным восстановителем.

Раствор сероводорода в воде представляет собой слабую кислоту; по степени диссоциации она уступает даже угольной. Поскольку в состав сероводородной кислоты H_2S входят два атома водорода, она способна образовать два ряда солей: при полном замещении

атомов водорода металлом получают средние соли, называемые *сульфидами* (Me_2S); при замещении металлом только одного атома водорода образуются кислые соли общего состава ($MeHS$), которые называются *гидросульфидами*. Большая часть гидросульфидов, как, впрочем, и других кислых солей, в воде хорошо растворяется. Из сульфидов же хорошо растворимыми солями являются: K_2S , Na_2S , $(NH_4)_2S$.

Сульфиды других металлов в большинстве своём трудно растворимы в воде.

Сульфиды натрия и кальция находят применение в промышленности, в частности в кожевенном деле — они употребляются для удаления волос с шкур животных. Сульфид аммония $(NH_4)_2S$ широко применяется в качественном анализе.

Сероводород осаждает из растворов многих солей сульфиды соответствующих металлов (рис. 86). Осадки сульфидов имеют характерную окраску. Осадки сульфидов железа FeS ,



Рис. 86. Выделение сульфидов металлов.

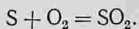
свинца PbS , ртути HgS , серебра Ag_2S , меди CuS и др. — чёрного цвета; сульфид цинка ZnS — белого цвета; сульфид олова SnS_2 — жёлтого; сульфид кадмия CdS — яржёлтого; сульфид марганца MnS — телесного; сульфид сурьмы Sb_2S_3 — оранжевого цвета и т. д.

Сульфиды отдельных металлов сильно отличаются друг от друга по своей растворимости в воде и в различных кислотах. Так, сульфиды щелочных и некоторых щёлочно-земельных металлов (Na_2S , K_2S , BaS , CaS и др.) в воде растворяются хорошо. Сульфиды FeS , MnS , ZnS растворяются в разведённой соляной кислоте; сульфиды Sb_2S_3 , CdS , PbS не растворяются в разбавленной кислоте, но зато растворяются в концентрированной на холоду; Cu_2S растворяется только в кипящей соляной кислоте. Сульфиды кобальта и никеля CoS и NiS в соляной кислоте почти не растворяются, а растворяются в царской водке при нагревании.

Различная окраска сульфидов, а особенно их различная способность растворяться в воде, кислотах или в многосернистом аммонии, широко используется в аналитической химии.

§ 4. Кислородные соединения серы

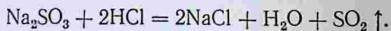
При горении серы в воздухе, а ещё лучше в кислороде, получается её соединение с кислородом, называемое *сернистым газом* SO_2 . Это вещество также называют двуокисью серы или сернистым ангидридом:



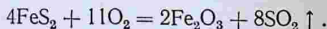
В лабораторных условиях сернистый газ обычно получают при нагревании медных стружек с концентрированной серной кислотой:



или при действии соляной кислоты на раствор сернистых солей (рис. 87):



В производственных условиях сернистый газ получается в огромных количествах обжигом в специальных печах пирита FeS_2 :



Двуокись серы получается при обжиге сульфидных руд на медеплавильных и свинцовых заводах. При сжигании сернистых углей в воздух также выделяются большие количества сернистого газа. Наконец, при вулканических извержениях вместе с сероводородом выделяется сернистый газ. Таким образом, этот газ в небольших количествах во многих местах присутствует в воздухе.

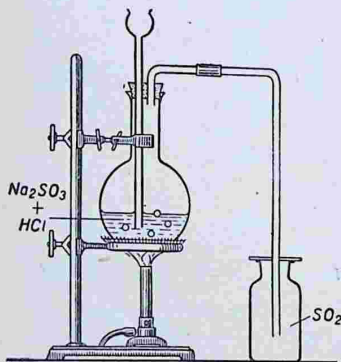


Рис. 87. Получение двуокиси серы.

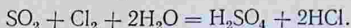
Сернистый ангидрид представляет собой бесцветный газ; он в два раза тяжелее воздуха и имеет характерный удушливый запах. Его легко можно сгустить в прозрачную жидкость, кипящую при -10° . При дальнейшем охлаждении жидкость может быть превращена в белое твёрдое вещество,

плавящееся при $-72,1^\circ$, растворимое в жидком SO_2 .

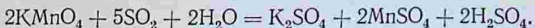
Газообразный SO_2 употребляется для окуливания сушёных фруктов и овощей, что и предохраняет их от порчи различными насекомыми. Сернистый газ применяется для беления шерсти, шёлка, соломы, бумажной массы и др.; он наряду с аммиаком применяется в холодильной технике в качестве хладореагента; применяется также для очистки нефтяных масел.

Растворимость газа в воде довольно велика: при 0° вода растворяет до 80 объёмов газа. Однако с повышением температуры растворимость резко уменьшается, а при кипячении SO₂ нацело выделяется из водного раствора.

Двуокись серы является сильным восстановителем. Галогены (Cl₂, Br₂, J₂) окисляют её до серной кислоты:



Раствор перманганата калия сернистым газом обесцвечивается:

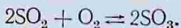


В результате взаимодействия сернистого газа с водой получается *сернистая кислота* H₂SO₃. Эта кислота средней силы, но недостаточно прочна. Вследствие своей неустойчивости сернистая кислота не может быть выделена в безводном состоянии и сама по себе практического значения не имеет.

Соли сернистой кислоты являются прочными образованиями, и многие из них имеют важное практическое значение. Так как H₂SO₃ является кислотой двухосновной, то она даёт два типа солей: средние соли Me₂SO₃, называемые *сульфитами*, и кислые соли MeHSO₃, называемые *бисульфитами*.

Все соли сернистой кислоты бесцветны и имеют кристаллическое строение. Бисульфиты хорошо растворимы в воде. Из сульфитов хорошо растворяются только соли щелочных металлов. Большое количество солей сернистой кислоты применяется при производстве бумажной массы в качестве белящего средства, но главная масса — в виде бисульфата кальция Ca(HSO₃)₂ — расходуется при варке древесины (сосны, ели), так как этот реагент способен переводить в растворимое состояние склеивающие вещества древесины. Сульфит натрия Na₂SO₃, наряду с тиосульфатом Na₂S₂O₃ · 5H₂O, применяется в фотографии в качестве фиксажа. При помощи этих солей удаляется с фотографической пластинки всё неразложившееся бромистое серебро.

Сернистый ангидрид способен окисляться кислородом воздуха с образованием высшего кислородного соединения серы — *трёх-окиси серы* или *серного ангидрида* SO₃. Однако при обыкновенной температуре реакция между SO₂ и кислородом воздуха протекает чрезвычайно медленно. Этот процесс при повышении температуры заметно ускоряется: при 650° в серный ангидрид переходит до 30% реагирующего вещества. Дальнейшее же повышение температуры реакционной смеси не увеличивает выхода вследствие того, что реакция имеет равновесный характер, и при этих условиях начинается обратный процесс — разложения трёхокси серы:



Изучение условий равновесия этой реакции показало, что она практически нацело сдвигается вправо, т. е. в сторону образования SO₃ уже при 450°, если реакция ведётся в присутствии катализатора.

В качестве катализатора при этой реакции употребляется ванадиевый ангидрид V_2O_5 , окислы азота или платина; из них два последних вещества наиболее часто применяются в промышленности. При помощи твёрдых катализаторов осуществляется контактный способ, а окислы азота применяются при камерном и башенном способах производства серной кислоты.

Контактный способ получения серной кислоты в промышленном масштабе стал осуществляться с 1900 г. Этот способ имеет значительное преимущество перед камерным в том отношении, что кислота при контактном способе получается высокой чистоты и высокой концентрации.

Главное внимание при этом способе обращается на очистку сернистого газа, который получается при сжигании пирита в особых

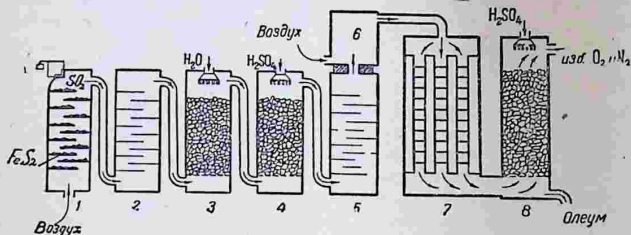


Рис. 88. Схема получения серной кислоты контактным способом.

печах. Как правило, пирит содержит примеси мышьяка, который является ядом для катализатора. Отравленный катализатор перестаёт проявлять свою активность и должен быть заменён новым или же подвергнут специальной обработке (регенерации).

Схема получения серной кислоты контактным способом показана на рисунке 88.

В печи 1 сжигается пирит. Образующийся сернистый газ последовательно проходит несколько очистительных башен, в которых улавливаются твёрдые частички, уносимые током газа 2. Для лучшей очистки от пыли он промывается водой 3, а затем осушается серной кислотой 4. От мышьяковистых соединений сернистый газ очищается в особой камере 5.

Сухой и очищенный от различных примесей газ поступает в подогреватель 6, где он смешивается с поступающим сюда кислородом воздуха. Смесь газов в подогретом состоянии ($400-450^\circ$) затем направляется в контактную камеру 7. В контактной камере происходит окисление SO_2 кислородом воздуха в присутствии катализатора. Пары серного ангидрида улавливаются концентрированной серной кислотой в поглощительной башне 8 и стекают в виде насыщенной серным ангидридом дымящей серной кислоты. Избыточное количество введённого кислорода и азота удаляется через верхнее отверстие этой башни.

При контактном способе производства серной кислоты сернистый газ окисляется кислородом воздуха до серного ангидрида SO_3 в присутствии катализатора. Это вещество представляет собой бесцветные кристаллы удельного веса 1,96. Серный ангидрид чрезвычайно энергично растворяется в воде, иногда со взрывом, с выделением большого количества тепла:



В производстве по контактному способу пары серного ангидрида поглощаются крепкой серной кислотой. Серная кислота, насыщенная серным ангидридом, вследствие выделения паров SO_3 дымит на воздухе, отчего она и называется «дымящей» серной кислотой («олеум»). Состав олеума выражается общей формулой $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{SO}_3)_n$. Разбавлением олеума водой получают серную кислоту любой концентрации. О концентрации кислоты судят по её удельному весу. Зависимость удельного веса от концентрации серной кислоты показана на рисунке 89.

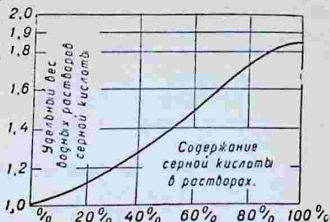


Рис. 89. Зависимость удельного веса серной кислоты от её концентрации.

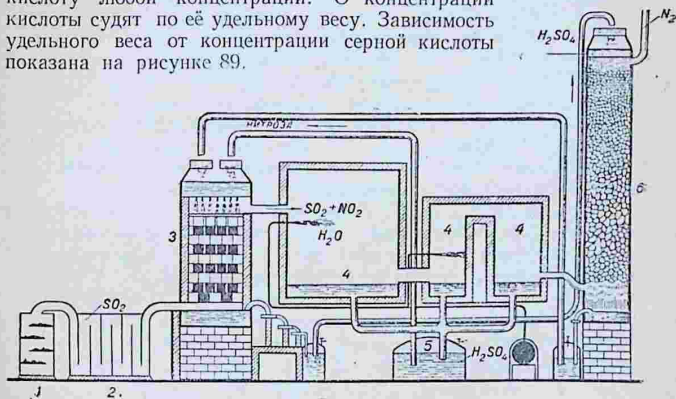


Рис. 90. Схема получения серной кислоты камерным способом.

Продажная серная кислота обычно имеет удельный вес 1,84 и содержит 99% H_2SO_4 .

Камерный способ получения серной кислоты по техническому оформлению проще контактного (рис. 90).

Сернистый газ здесь также получается в специальной печи 1 и поступает в длинную пылеуловительную камеру 2 для очистки от твёрдых частиц пыли и других веществ. В этой же камере про-

исходит смешивание газа с воздухом. Очистка сернистого газа на этом и заканчивается.

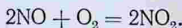
К смеси газов в башне Гловера 3 присоединяются окислы азота, образующиеся из нитрозилсерной кислоты NOHSO_4 , поступающей из башни Гей-Люссака 6. Затем газовая смесь, обеспеченная всеми необходимыми составными частями, поступает в последовательно расположенные огромные свинцовые камеры 4, которые иногда достигают размера 50 000 м³ и больше.

В камерах газы хорошо перемешиваются, к ним добавляется вода в виде водяной пыли. Именно здесь и происходит образование основной массы серной кислоты.

Химизм камерного процесса заключается в окислении сернистого газа двуокисью азота в присутствии воды:



Окись азота NO , присоединяя кислород воздуха, опять превращается в двуокись азота:



Двуокись азота снова поступает в производство и т. д.

Образующаяся кислота с избытком воды собирается на дне камер и поступает в приёмник 5. Освободившиеся окислы азота вместе с азотом воздуха направляются в башню Гей-Люссака 6. Здесь окислы азота поглощаются серной кислотой и в виде нитрозилсерной кислоты снова возвращаются в башню Гловера 3. Дальше производственный цикл начинается сначала.

При камерном способе производства серная кислота получается недостаточно чистой и к тому же разбавленной (уд. вес 1,5—1,6) с содержанием H_2SO_4 в 60—70 %. Такая кислота употребляется, главным образом, для изготовления удобрительных туков.

Б а ш е н н ы й с п о с о б получения серной кислоты наиболее выгодный. Здесь вместо камер используются башни — экономится свинец, производственный процесс ускоряется, и серная кислота получается более концентрированная (75—78%).

Химически чистая серная кислота представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, кристаллизующуюся при 10°. Концентрированная серная кислота способна энергично поглощать влагу; она даже отнимает элементы воды из веществ, которые её содержат. Клетчатку $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и другие органические вещества она разрушает, обугливая их. Будучи сильным окислителем, серная кислота разрушает растительные и животные ткани; на коже она оставляет ожоги, прожигает платье. С ней нужно обращаться очень осторожно. Слякки с серной кислотой не следует закрывать корковыми или резиновыми пробками, а только стеклянными.

Серная кислота растворяется в воде с выделением значительного количества тепла. При добавлении воды к кислоте может происходить немедленное вскипание, а выброшенная с парами из сосуда

жидкость может причинить ожог. Во избежание этого *никогда не следует приливать воду к кислоте, а, наоборот, нужно осторожно лить кислоту в воду, при помешивании смеси.*

Свойство серной кислоты разлагать органические вещества, жадно отнимая от них воду, нашло большое применение в промышленности взрывчатых веществ. В процессе получения нитропроизводных клетчатки, бензола и др. наряду с азотной кислотой применяется концентрированная серная кислота.

Пироксилин, динамит, тротил и другие взрывчатые вещества, входящие в состав артиллерийских снарядов, авиационных бомб, морских мин и торпед,— все готовятся с использованием концентрированной серной кислоты.

Серная кислота является основой химической промышленности. Ещё в 1950 г. довоенный уровень по производству серной кислоты был превзойдён больше чем в полтора раза.

Серная кислота находит широкое и исключительно разнообразное применение. Отметим только важнейшее. В больших количествах она потребляется при получении суперфосфата, который является одним из основных видов удобрений в сельском хозяйстве. В пищевой промышленности она расходуется, между прочим, для получения глюкозы из крахмала. В фармацевтической промышленности при её помощи получают эфир из спирта. Она используется при получении электрического тока в свинцовых аккумуляторах. Серная кислота употребляется также при очистке нефти и её продуктов, при изготовлении различных красителей, химических препаратов, различных солей и многих других веществ.

Серная кислота H_2SO_4 — сильная двухосновная кислота; она образует два типа солей: средние Me_2SO_4 , называемые *сульфатами*, и кислые $MeHSO_4$, называемые *бисульфатами*. Большинство солей серной кислоты хорошо растворяется в воде. К плохо растворимым относятся сульфат кальция $CaSO_4$ и сульфат свинца $PbSO_4$; особенно плохо растворим сульфат бария $BaSO_4$.

Многие соли серной кислоты готовятся в производственных условиях. Среди них имеет особенно важное значение *медный купорос* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Эта соль употребляется при электролитической рафинировке меди, при медноаммиачном способе получения шёлка, в малярном деле. Медный купорос в сельском хозяйстве употребляется в качестве протравы для семян злаков с целью их обеззараживания от спор грибка (головни), вызывающего гибель растения.

§ 5. Катализ

С каталитическим действием некоторых веществ мы уже познакомились. Мы, например, знаем, что при получении кислорода разложение бертолетовой соли можно ускорить двуокисью марганца. Уже тогда мы выяснили, что катализаторами называются вещества, ускоряющие ход реакции, но сами остающиеся химически в неизменном состоянии. Однако не все катализаторы ускоряют

химические процессы — некоторые из них, наоборот, замедляют реакции. Такие замедлители называются *отрицательными катализаторами*.

Чаще всего вещества, служащие катализаторами для одних реакций, не оказывают действия на другие. Однако такое вещество, как платина, проявляет некоторый универсализм, являясь катализатором для большого числа реакций. Например, синтез соединений, содержащих азот, осуществляется при помощи каталитического действия платины. При помощи катализаторов осуществляется крекинг-процесс, превращение угля в жидкое топливо, превращение жидких жиров в твёрдые и многие другие важнейшие процессы. Большое число химических процессов протекает в желательном направлении только в присутствии катализаторов.

Все многочисленные случаи каталитических реакций можно свести к двум основным типам: *гетерогенного и гомогенного катализа*.

Гетерогенным катализом называют такой процесс, при котором взаимодействующие вещества и сам катализатор находятся в разных агрегатных состояниях. Например, при контактном способе окисления сернистого газа реакционная смесь SO_2 и O_2 является газообразной, а катализатор (платина) — твёрдым веществом. В этом случае катализатор — твёрдое вещество поглощает реагирующие вещества своей поверхностью; такое явление называется *адсорбцией*. В результате адсорбции создается увеличение концентрации реагирующих веществ на поверхности катализатора, что способствует ускорению химической реакции: адсорбированные на катализаторе молекулы веществ проявляют большую химическую активность.

При гомогенном катализе и продукты, вступающие в реакцию, и катализатор по своему агрегатному состоянию одинаковы. Камерный способ получения серной кислоты, который был рассмотрен выше, может служить примером подобного процесса. В нём сернистый газ, кислород и двуокись азота NO_2 , служащая катализатором при реакции, являются газообразными веществами. Химической сущностью этого процесса считают образование промежуточного соединения между катализатором и одним из реагирующих веществ. Второе же вещество реагирует с этим промежуточным веществом, в результате чего катализатор освобождается.

В общем случае это можно показать таким образом: реакция $A+B=AB$ между веществами A и B протекает очень медленно. При наличии катализатора между ним (K) и веществом A (или B) образуется промежуточное соединение: $A+K=AK$. Это соединение AK уже оказывается способным взаимодействовать с другим веществом B : $AK+B=AB+K$. В результате реакции катализатор K выделяется химически в неизменном виде.

Рассмотренные выше способы производства серной кислоты являются примером каталитических процессов: контактный способ — гетерогенного, а камерный и башенный — гомогенного катализа.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. В каком виде сера встречается в природе?
2. В чём заключается способ добычи серы из её залежей?
3. Для каких целей применяется свободная сера?
4. Как может быть получен сероводород и какими свойствами он обладает?
5. Как при помощи сероводорода можно обнаружить присутствие в растворе солей отдельных металлов?
6. При каких условиях образуются соединения серы с кислородом?
7. Какими свойствами обладают сернистая и серная кислоты?
8. Какое практическое применение находят главнейшие соли серной и сернистой кислот?
9. Для чего применяется серная кислота?
10. Какие вещества называются катализаторами; какие катализаторы вам известны?
11. В чём сущность процесса гетерогенного и гомогенного катализ?
12. Опишите химическую сущность процесса получения серной кислоты по контактному, камерному и башенному способам.

ГЛАВА X

ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ АЗОТА

§ 1. Общая характеристика

В состав группы азота входят азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Атомы всех этих пяти элементов характеризуются наличием во внешнем слое пяти электронов, благодаря чему стремление к созданию устойчивой 8-электронной оболочки у них выражено слабее, чем у элементов VI и VII групп периодической системы.

Соединения с водородом, в которых эти элементы проявляют свою отрицательную валентность, выражаются общей формулой ЭН_3 . В соединениях NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 прочность связи этих элементов с водородом падает от азота к висмуту. Соединение BiH_3 настолько непрочное, что выделить его трудно. Все водородистые соединения элементов группы азота — вещества газобразные.

Стремление к потере пяти внешних электронов у элементов этой группы выражено больше, чем у элементов VI и VII групп. Их кислородные соединения, отвечающие высшей положительной валентности, являются ангидридами соответствующих кислот. Таковы, например, ангидриды кислот: азотной N_2O_5 , фосфорной P_2O_5 , мышьяковой As_2O_5 , сурьмяной Sb_2O_5 и висмутовой Bi_2O_5 . Кислотность этих ангидридов по мере увеличения порядкового номера постепенно уменьшается.

Кроме высших окислов, элементы рассматриваемой группы образуют ещё кислородные соединения, в которых они трёхвалентны $\text{Э}_2\text{O}_3$. Эти соединения первых трёх элементов являются ангидридами соответствующих кислот: азотистой N_2O_3 , фосфористой P_2O_3 и мышьяковистой As_2O_3 . Два остальных уже не ангидриды: Sb_2O_3 имеет амфотерные, а Bi_2O_3 — основные свойства. Азот с кислородом образуют ещё соединения: N_2O , NO , NO_2 . Фосфор и сурьма образуют также окислы состава $\text{Э}_2\text{O}_4$.

§ 2. Азот и его нахождение в природе

Азот — один из распространённых в природе элементов. В земной коре его содержится около 0,04%. Основная его масса содержится в атмосфере в свободном состоянии (78% по объёму); значительное количество его встречается в природе и в связанном виде.

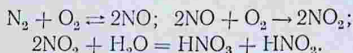
Главным источником для получения азота до первой мировой войны служили залежи натронной селитры NaNO_3 в Чили. Селитра в природе встречается на территории с жарким и сухим климатом. В сравнительно меньших количествах она находится и в других местах земного шара, в частности в Индии (в форме калийной) и у нас в Средней Азии.

В связанном состоянии азот находится также в белковых веществах растительных и животных организмов. Содержание азота в белках составляет 15—20%, что обуславливает выдающуюся роль этого элемента в живом организме.

Животные, в том числе и человек, получают белковые вещества из растительной пищи. Растения же хотя и окружены огромным количеством азота воздуха, но они не имеют приспособлений для усвоения азота из этого богатейшего источника. Они усваивают азот только в виде растворов солей при помощи корневой системы из почвы. Таким образом, нахождение в почве связанного азота является непременным условием достаточно высокого урожая злаковых и других культур. Проблема связывания азота уже в конце прошлого столетия стала важнейшей. А в начале нашего столетия наукой и техникой она была блестяще разрешена.

В природе протекают процессы, направленные к превращению свободного азота в связанный.

В результате грозových разрядов в атмосфере происходит процесс образования азотной кислоты:

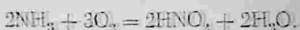


Подсчитано, что таким путём ежегодно с дождём на сушу падает около 100 млн. т азотной кислоты; но лишь небольшая часть этой кислоты попадает на плодородную почву и используется растениями.

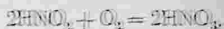
Только водоросли, грибы, мхи и лишайники способны усваивать атмосферный азот. Особенное же значение в этом отношении имеют клубеньковые бактерии, развивающиеся на корнях мотыльковых растений (клевера, люпина, люцерны, бобов, гороха и др.). Обогащение почвы азотом после произрастания этих культур составляет около 100—200 кг азота на каждый гектар. В почве находятся ещё азотобактерии, которые способны фиксировать элементарный азот и тем увеличивать количество связанного азота. Растения, всасывая своей корневой системой растворимые соли азотной кислоты, переводят их в сложные органические соединения — в белки.

Отмирающие растения, отбросы животных и их трупы возвращают почве связанный азот. В результате воздействия особых гнилостных бактерий и кислорода воздуха белковые вещества гниют, т. е. распадаются на более простые вещества: аммиак, соли аммония и др. Процессы гниения хотя и незначительно, но уменьшают количество связанного азота. Заметное уменьшение связанного азота в почве наступает в результате двух процессов: нитрификации и денитрификации.

Процесс нитрификации происходит под влиянием особых микроорганизмов — так называемых *нитробактерий*. Сначала нитробактерии окисляют аммиак до азотистой кислоты:



Затем при участии нитробактерий получается азотная кислота:



Процесс нитрификации частично протекает с образованием элементарного азота, что и ведёт к потере связанного азота.

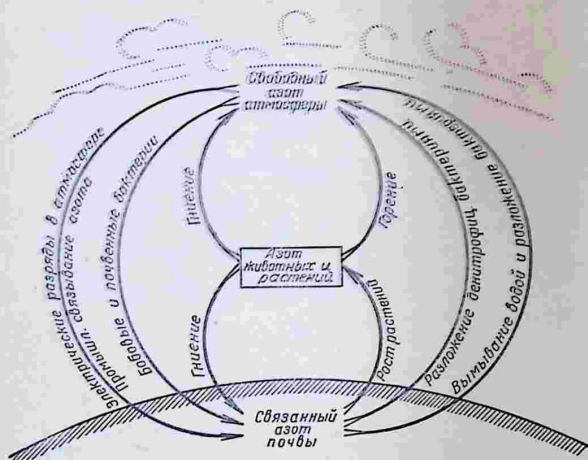


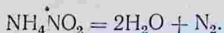
Рис. 91. Круговорот азота.

Потери связанного азота особенно ощутимы при денитрификации почвы. Этот процесс связан с жизнедеятельным актом специальных денитрифицирующих бактерий. В результате этого процесса нитраты почвы разлагаются до свободного азота N_2 .

Описанные процессы в природе совершаются непрерывно. В природе всё время происходит *круговорот азота* (рис. 91). В наше время естественный процесс образования связанного азота дополняется всё усиливающейся промышленной деятельностью человека. Миллионы тонн связанного азота вносятся в почву в качестве искусственно полученных удобрительных туков.

Азот в свободном состоянии легко может быть выделен из воздуха, если последний пропускать через накалившую трубку, содержащую медные стружки. Медь в нагретом состоянии окисляется кислородом воздуха, а азот с примесью инертных газов при этом выходит из трубки.

Совершенно чистый азот в лаборатории получают при осторожном нагревании нитрита аммония NH_4NO_2 . Так как эта соль неустойчива и иногда разлагается со взрывом, то, чтобы умерить реакцию, берут смесь NaNO_2 и NH_4Cl . В результате разложения нитрита аммония выделяется свободный азот:



В промышленности в больших количествах азот получают, как это указывалось раньше, в результате фракционированной перегонки жидкого воздуха в специальных установках.

Азот в обычных условиях — газ без цвета, запаха и вкуса. Он не поддерживает горения и дыхания. В воде азот плохо растворим (около 2% по объёму). При сильном охлаждении и под давлением азот может быть превращён в жидкое и твёрдое состояние.

При обыкновенных условиях свободный азот довольно инертен. При высоких же температурах азот может соединяться со многими элементами, в том числе и с металлами, например с магнием Mg_3N_2 , с кальцием Ca_3N_2 , с алюминием AlN , с бором BN . Соединения азота с металлами называются *нитридами*; их можно рассматривать как продукты замены атомов водорода в молекуле аммиака металлом.

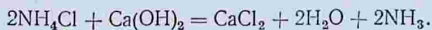
§ 3. Соединения азота

Одним из важнейших соединений азота с водородом является аммиак NH_3 .

Аммиак, а также образованные им соли, так называемые *соли аммония* (например, сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и хлорид аммония NH_4Cl), в небольшом количестве находятся в природе. Следы аммиака находятся в воздухе, а соли встречаются в вулканических областях, в почве и природной воде.

Аммиак образуется при сухой перегонке (накаливании без доступа воздуха) богатых азотом органических веществ: рогов, копыт, перьев, волос и др. При сухой перегонке каменного угля и торфа содержащийся в связанном состоянии азот, в количестве 1—2%, почти наполовину переходит в аммиак; его улавливают водой или серной кислотой.

В лабораториях газообразный аммиак получают нагреванием его водного раствора NH_4OH или смеси хлорида аммония с гашёной известью (рис. 92):



Для осушения газообразный аммиак пропускают через колонку, наполненную негашёной известью. Серную кислоту и хлористый кальций в качестве осушителей аммиака применять нельзя, так как они с аммиаком образуют химические соединения.

В громадных количествах, исчисляемых миллионами тонн в год, аммиак теперь получают синтетическим путём — непосредственным соединением азота и водорода. Этот способ основан на равно-

весной реакции, протекающей при высокой температуре между азотом и водородом:



Существующий заводской способ получения синтетического аммиака осуществляется при помощи специальных катализаторов при температуре около 600° и давлениях от 300 до 800 атмосфер.

Схема производственной установки синтеза аммиака показана на рисунке 93.

Смесь чистых газов, взятых в определённых отношениях и тщательно просушенных, поступает в компрессор 1. В сжатом состоя-

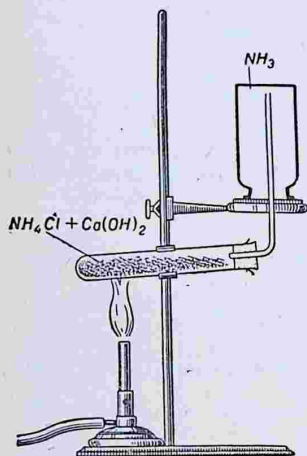


Рис. 92. Получение аммиака из аммонийной соли.

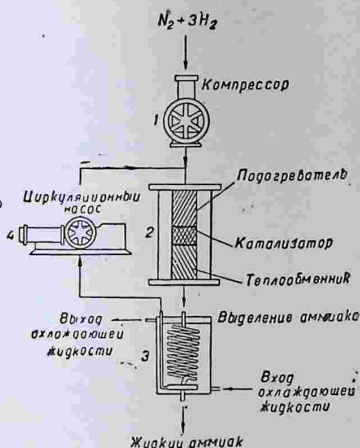


Рис. 93. Схема синтеза аммиака.

нии газы поступают в контактную колонку 2, где они, прежде чем попасть в соприкосновение с катализатором, подогреваются. Образовавшийся аммиак затем в холодильнике 3 сжижается и в таком виде отделяется от непрореагировавшей части смеси, которая снова при помощи циркуляционного насоса 4 прогоняется через контактную колонку.

Полученный аммиак представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом («нашатырного спирта»). Он значительно легче воздуха; при нормальных условиях 1 л аммиака весит 0,77 г. Газообразный аммиак под давлением 10 атмосфер или при сильном охлаждении (-33°) сжижается в бесцветную жидкость. При испарении жидкого аммиака происходит поглощение большого коли-

чества тепла из окружающего пространства. На этом свойстве аммиака основано его применение в холодильниках; в особых камерах поддерживается температура ниже -20° . В зависимости от потребности температура камер холодильника может изменяться.

Газообразный аммиак очень хорошо растворим в воде: при комнатной температуре в 1 объёме воды растворяется до 700 объёмов аммиака. При растворении аммиака в воде выделяется большое количество тепла, что указывает на химический характер этого процесса. Происходит взаимодействие аммиака с водой и образуется гидрат окиси аммония NH_4OH :

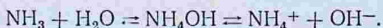


Концентрированный водный раствор аммиака содержит около 35% NH_3 , удельный вес его 0,88. В продажу же он поступает обычно в разбавленном состоянии в виде 25-процентного или даже 10-процентного раствора. Последний обычно называют «нашатырным спиртом».

Водный раствор аммиака обладает щелочными свойствами, поэтому гидроокись аммония можно рассматривать как основание. Но основание это слабое и в водном растворе оно частично диссоциирует с образованием иона гидроксила OH^- и иона аммония NH_4^+ в качестве катиона:

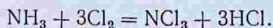


Гидроокись аммония непрочная, она снова может разлагаться с выделением аммиака. Поэтому водный раствор аммиака следует представлять как сложное равновесие таких частей:



Это равновесие сильно смещено влево, благодаря чему гидроокись аммония пахнет аммиаком.

Реакции аммиака с галогенами приводят к образованию весьма непрочных соединений. Аммиак, взаимодействующий с избытком хлора, образует маслообразную, чрезвычайно взрывчатую жидкость — трёххлористый азот NCl_3 :

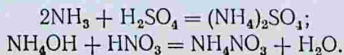


Йод с концентрированным раствором NH_3 образует темнокрасный сильно взрывчатый порошок йодистого азота NI_3NH_3 .

Для аммиака весьма характерны реакции присоединения. Так, газообразный NH_3 сильно дымит в атмосфере хлористого водорода вследствие образования *хлористого аммония*:

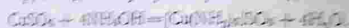


При взаимодействии газообразного аммиака или его водного раствора с кислотами получают соответствующие соли аммония:



Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, наряду с нитратом NH_4NO_3 и фосфатом аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, применяется в сельском хозяйстве как удобрительные туки. Нитрат аммония, кроме того, идёт для получения взрывчатых веществ. Хлорид аммония NH_4Cl под названием «пашатырь» употребляется при лужении и в паяльном деле. Бикарбонат аммония NH_4HCO_3 применяется в кондитерском производстве и домашнем хлебопечении.

Характерной реакцией обнаружения аммиака является его взаимодействие с солями меди. Эта реакция сопровождается появлением интенсивно синей окраски раствора. Например, с медным купоросом реакция идёт по такому уравнению:



Полученное соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, как и многие другие продукты взаимодействия аммиака, для простоты можно бы было написать таким образом:



Такие соединения называются аммиакатами.

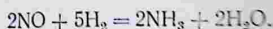
С кислородом при обыкновенных условиях азот не вступает в соединение. Но при высокой температуре и соответствующих условиях азот с кислородом образует окись азота NO. Кроме этого окисла, имеются следующие: закись азота N_2O , азотистый ангидрид N_2O_3 , двуокись азота NO_2 , азотный ангидрид N_2O_5 . При нормальных условиях все эти соединения газообразные, лишь азотный ангидрид — твёрдое вещество.

Закись азота N_2O — бесцветный газ, со слабым запахом, при вдыхании действует возбуждающе, вследствие чего он был назван «веселящим газом». Он применяется как наркотическое средство при лёгких операциях.

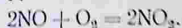
Из остальных окислов азота важное практическое значение имеют окись и двуокись азота. Окись азота NO — бесцветный газ, немного тяжелее воздуха, мало растворимый в воде. При пропускании над раскалённой медью NO восстанавливается с выделением свободного азота:



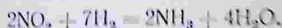
Если же пропускать смесь NO и H_2 над нагретой платиной, то окись азота восстанавливается до аммиака:



С кислородом окись азота довольно легко образует двуокись азота NO_2 — газ жёлтобурого цвета:



Водородом в присутствии нагретого платинового катализатора двуокись азота восстанавливается до аммиака:



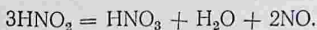
В лаборатории окись азота получают при действии разбавленной HNO_3 (1 : 1) на медные стружки:



а двуокись — при действии меди на концентрированную азотную кислоту.

На рисунке 94 показано получение окиси азота.

Двуокись азота способна поглощаться водой с образованием смеси азотной HNO_3 и азотистой HNO_2 кислот. Азотистая кислота нестойкая. Она легко разлагается с выделением азотной кислоты и окиси азота:



Окись азота в воде трудно растворяется, но на воздухе она окисляется в двуокись азота и в таком виде хорошо поглощается водой. Эта реакция имеет огромное практическое значение, так как она осуществляется для получения азотной кислоты.

Азотная кислота HNO_3 является одним из самых важных химических продуктов. Она известна очень давно и раньше получалась при действии крепкой серной кислоты на чилийскую селитру NaNO_3 при нагревании:

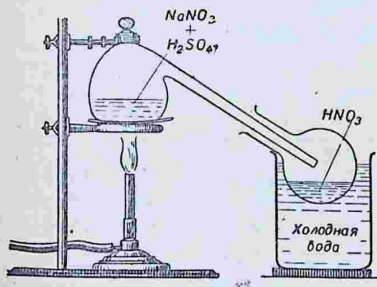
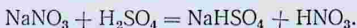


Рис. 95. Получение азотной кислоты из нитрата натрия.

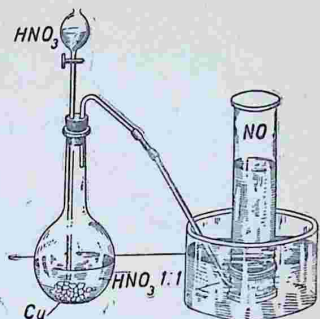
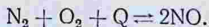


Рис. 94. Получение окиси азота.

Теперь этот способ применяется только в лабораториях (рис. 95).

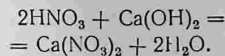
Впервые синтетическая азотная кислота была получена на основе дугового процесса (в 1903 г.). Окись азота получается в заметных количествах только при очень высокой температуре:



Для получения NO по дуговому способу воздух в специальных электрических печах пропускают через пламя вольтовой дуги

(рис. 96). При температуре свыше 2000° в составе газовой смеси получается до 1% окиси азота. Чтобы не происходило обратной диссоциации NO, смесь быстро охлаждают. Получившуюся двуокись азота поглощают водой.

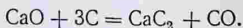
Как видно, подавляющее количество электрической энергии при этом процессе идёт на непроизводительное нагревание газовой смеси. Дуговой процесс мог быть осуществлён при наличии очень дешёвой гидроэлектрической энергии. На заводах, работающих по этому способу, азотная кислота нейтрализуется гашёной известью:



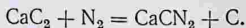
Соль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ применяется как азотное удобрение. Наличие кальция в составе этой соли делает её более ценным удобрением по сравнению с чилийской селитрой.

Более рентабельным способом связывания

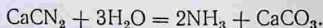
азота оказался *цианамидный*. По этому способу нагреванием в электрических печах извести с коксом получают *карбид кальция* CaC_2 :



В печах при 1000° карбид кальция соединяется с азотом; образуется *цианамид кальция* CaCN_2 :



Цианамид кальция применяется в качестве азотного удобрения. При воздействии (под давлением) на цианамид кальция водяным паром получается газообразный аммиак:



В течение первой империалистической войны (1914—1918 гг.) выработка цианамидов кальция с 300 000 *т* поднялась до 1 600 000 *т* и этот продукт явился для европейских государств одним из основных источников связанного азота.

Синтетический способ получения аммиака, освоенный промышленностью в середине прошлой мировой войны, вследствие своей высокой рентабельности фактически вытеснил все остальные.

В настоящее время во всех странах основная масса азотной кислоты получается контактным окислением аммиака кислородом воздуха. Сущность этого процесса заключается в том, что нагревая до 500° смесь аммиака с кислородом воздуха в присутствии платины окисляется до окиси азота:

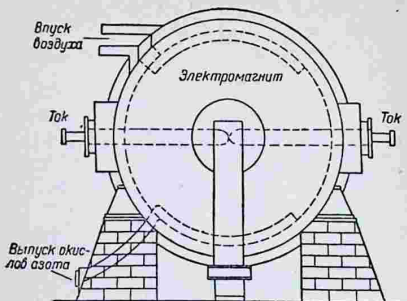
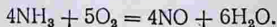


Рис. 96. Дуговой способ связывания азота.

Оксись азота, как указывалось выше, кислородом воздуха преводится в двуокись азота, а последняя затем, растворяясь в воде, образует азотную кислоту.

Схема заводского способа получения азотной кислоты контактным окислением аммиака кислородом воздуха показана на рисунке 97.

Смесь аммиака и воздуха, подогретая теплом, отходящим от контактного аппарата, поступает в конвертор 1, где она проходит через ряд слоёв контактных сеток, состоящих из сплава платины с родием (Pt 93% и Rh 7%). Получившаяся окись азота в окислительной башне 2 окисляется избытком воздуха до двуокиси.

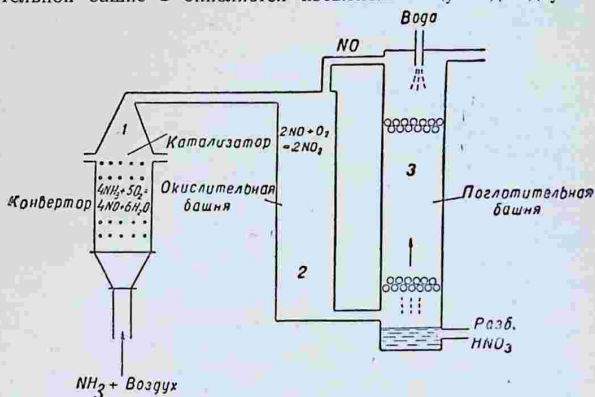
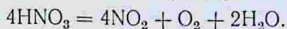


Рис. 97. Схема получения азотной кислоты.

В поглотительной башне 3 двуокись азота улавливается водой, а выделяющаяся при взаимодействии с водой окись азота снова поступает в окислительную башню. Азотная кислота, получаемая путём окисления аммиака, содержит всего 50—60% HNO_3 . В таком виде она пригодна для получения азотных удобрений. Путём её перегонки в особых аппаратах с крепкой H_2SO_4 получают концентрированную азотную кислоту.

Совершенно чистая HNO_3 представляет собой бесцветную жидкость, удельного веса 1,52. Продажная кислота всегда окрашена в жёлтый цвет за счёт выделения продуктов её разложения; разложение кислоты усиливается на свету и при нагревании:



С водой азотная кислота смешивается в любых отношениях. Азотная кислота, применяемая в лабораториях, имеет удельный вес 1,4 и содержит 65,3% HNO_3 .

Особенностью азотной кислоты являются её сильные окислительные свойства. Она взаимодействует почти со всеми металлами, за

исключением металлов платиновой группы и золота. Азотная кислота действует на ткани и кожу, оставляя на них жёлтые пятна. Пары её ядовиты. При обращении с ней следует быть осторожным.

HNO_3 является одноосновной сильной кислотой. Она образует один ряд солей общего состава MeNO_3 , называемых *нитратами*.

О многих нитратах уже упоминалось: NaNO_3 ; NH_4NO_3 ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. В качестве удобрения употребляется, главным образом, нитрат калия KNO_3 ; последний находит себе применение также и для получения охотничьего чёрного пороха, представляющего смесь: KNO_3 , 75%; угля 15% и серы 10%. Важное практическое значение имеет и нитрат серебра AgNO_3 ; он применяется в медицине (ляпис), служит исходным материалом для приготовления светочувствительной бумаги, плёнки и пластинок, употребляемых в фотографии и кинотехнике, а также применяется и для получения зеркал.

Азотная кислота употребляется также для получения взрывчатых веществ. В военное время основная масса азотной кислоты расходуется для оборонных целей. Большинство взрывчатых веществ готовят взаимодействием некоторых органических веществ со смесью крепких азотной и серной кислот. Получающиеся в этом случае соединения называются *нитросоединениями*.

Большинство взрывчатых веществ, например пироксилин, тротил, при зажигании на воздухе сгорает, но не взрывается. Для взрыва этих веществ необходимо действие *инициирующих веществ* (детонаторов); ими могут быть *гремячая ртуть* $\text{Hg}(\text{ONC})_2$, *азид свинца* $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ и др. Детонаторы сами взрываются даже от небольшого удара и силой взрывной волны вызывают быстрый и сильный толчок, приводящий к мгновенному распаду (взрыву) молекул.

Таким образом, промышленность азотной кислоты одинаково необходима как в мирное, так и военное время. Мощное развитие химической промышленности за годы сталинских пятилеток явилось одним из факторов, обеспечивших разгром фашистской Германии, которая до недавнего времени считалась химически наиболее развитой страной.

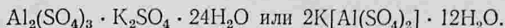
§ 4. Комплексные соединения

В предыдущем изложении материала уже приходилось указывать на существование таких сложных соединений, какими являются: *кристаллогидраты*, например $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *аммиакаты* $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, *ферроцианиды* $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Все эти и подобные им сложные соединения называются *комплексными*.

Строение комплексных соединений совершенно непонятно с точки зрения классического учения о валентности. При внимательном рассмотрении можно заметить, что подобные сложные соединения образуются в результате сочетания между собой целых молекул, простых по составу и в химическом отношении вполне насыщенных.

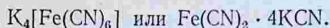
Рассмотрим в качестве примера две соли: квасцы и жёлтую кровяную соль.

Согласно данным анализа, состав молекулы квасцов выражается формулой:



Каждая молекула этой сложной соли представляет собой вполне законченное химическое соединение, способное к самостоятельному существованию. В целом же квасцы можно рассматривать как двойную соль, так как их молекула образована двумя различными солями: сульфатом алюминия и сульфатом калия.

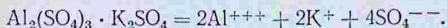
Химическая формула *ферроцианида калия* (жёлтой кровяной соли) такова:



Это вещество также образовано двумя солями, каждая из которых способна к самостоятельному существованию $\text{Fe}(\text{CN})_2$ и 4KCN .

Между этими двумя сложными солями, взятыми в качестве примеров, имеется существенная разница. В этом легко убедиться, если исследовать водные растворы таких сложных солей. Квасцы и многие другие двойные соли в водном растворе полностью распадаются на свои компоненты. Водный раствор квасцов ведёт себя как простая смесь солей сульфата алюминия и сульфата калия.

Продуктами диссоциации квасцов являются такие ионы:



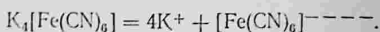
В растворе соответствующими реакциями можно показать присутствие отдельных ионов.

В водном растворе ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ можно было бы ожидать также распада на составляющие эту соль ионы: Fe^{++} , K^+ и CN^- . Специфические реакции, способные обнаружить каждый из этих ионов в отдельности, однако, не удаются. Прибавление к такому раствору сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ не приводит к образованию чёрного осадка, который обязательно получился бы в присутствии иона Fe^{++} . Также не удаётся реакция с нитратом серебра AgNO_3 , с которым свободный ион CN^- даёт нерастворимый осадок. Свободный же ион K^+ легко обнаруживается добавлением раствора битартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ по выделяющемуся белому кристаллическому осадку $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Указанные особенности дают основание допустить, что в водном растворе ферроцианид калия не полностью распадается на свои составные части. От сложной молекулы отделяются только ионы калия, а ион железа и группы CN^- сохраняются в растворе как нечто единое (комплексный анион).

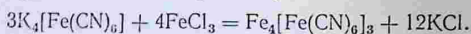
Свойства CN^- в составе комплекса утрачиваются: в то время как простой цианид калия KCN является сильнейшим ядом, ферроцианид не ядовит, несмотря на то, что в его состав входят те же группы CN^- , которые являются носителями ядовитых свойств. По величине электропроводности раствора можно считать, что эта соль распадается на пять самостоятельных ионов.

При учёте всех этих обстоятельств было установлено, что ферроцианид калия при диссоциации в водном растворе распадается на такие отдельные ионы:



Свободными оказываются только ионы калия. Все остальные части молекулы ферроцианида соединены в один сложный ион. Чтобы это показать, в формуле его отделяют квадратными скобками от ионов K^+ . Формула ферроцианида записывается так: $K_4[Fe(CN)_6]$.

Отдельными характерными реакциями можно показать действительное существование в растворе сложного иона состава $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Например, при взаимодействии с солями окиси железа образуется нерастворимый осадок берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, в составе которой сохраняется тот же анион:

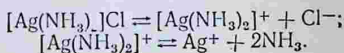


Теперь известно очень много таких сложных соединений, при образовании которых отдельные составляющие их части утрачивают характерные для них индивидуальные свойства. При этом исчезают или, как говорят, маскируются не только свойства ионов Fe^{++} и CN^- у ферроцианида, но и таких молекул, как вода, аммиак и др. В соединении $K_2[PtCl_4]$, называемом хлороплатинином калия, как мы видим, содержится хлор, но добавление к раствору этой соли $AgNO_3$ не приводит к образованию характерного осадка хлорида серебра. Это происходит потому, что хлор здесь утратил своё самостоятельное существование в качестве иона, так как он входит в состав сложного комплексного аниона $[PtCl_4]^{2-}$, для которого характерны особые реакции. В растворе аммиаката кобальта $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ соответствующими реакциями нельзя обнаружить присутствие молекул аммиака, так как они, вместе с кобальтом, образуют комплексный катион $[Co(NH_3)_6]^{+++}$.

Все такие химические соединения, которые при диссоциации в водном растворе образуют комплексные ионы, называются **комплексными соединениями**.

Как было указано выше, в растворах двойных солей, в отличие от комплексных соединений, можно обнаружить соответствующими реакциями все ионы, входящие в состав двойной соли. Между этими двумя типами соединений высшего порядка провести резкой грани нельзя. Комплексные соединения и двойные соли являются по прочности связи их компонентов как бы крайними случаями; между ними существует большой ряд переходных форм.

Большинство комплексных соединений в воде распадается с образованием комплексных ионов, но и эти последние в какой-то степени диссоциируют на свои составные части. Например, аммиакат серебра при растворении в воде диссоциирует таким образом:

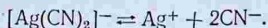
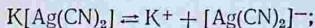


Степень диссоциации, протекающей согласно первому уравнению, велика; последующий распад на ионы, по второму уравнению, очень незначителен, в растворе этой комплексной соли очень много ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и Cl^- и очень мало Ag^+ и молекул NH_3 . Степень распада комплексного иона у различных комплексных соединений различна, она тем выше, чем менее прочно такое комплексное соединение. Количественно степень распада может быть выражена через константу равновесия, так как электролитическая диссоциация комплексных ионов также подчиняется закону действующих масс. Соответствующую константу в этом случае называют *константой распада комплекса*.

Для комплексного иона аммиаката серебра имеем:

$$K_{\text{расп.}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

Для сравнения рассмотрим процесс распада цианида серебра:



Константа распада для этого соединения будет:

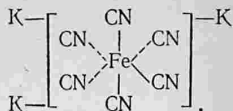
$$K_{\text{расп.}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1,10 \cdot 10^{-24}.$$

Как видно из сопоставления констант распада обеих комплексных соединений, цианид серебра оказывается более прочным комплексным соединением, так как при его диссоциации в раствор переходит гораздо меньшее число свободных ионов серебра, чем в случае аммиаката серебра.

Строение таких соединений высшего порядка впервые было установлено А. Вернером (в 1893 г.) на основе теории химического строения, созданной А. М. Бутлеровым. Координационная теория опирается на расширенное представление о валентности и на учение о координационном числе и координационных сферах. Этим были внесены впервые в область неорганической химии пространственные представления. До этого химические соединения определялись, главным образом, числом образующих их различных атомов. Вопрос же о том, как эти атомы располагаются в пространстве, образуя то или иное соединение, в области неорганической химии ещё не ставился.

Вернер считал, что образование простых—*атомных* соединений, молекула которых состоит из отдельных атомов, происходит за счёт насыщения единиц сродства, свойственных этим атомам. Эти соединения первого порядка образуются вследствие затраты так называемой *главной валентности*. Помимо этого, вещество, как это было видно из опытного материала, сохраняет способность к дальнейшему присоединению за счёт *добавочной* или *побочной валентности*. Эти последние валентные связи изображались в виде

штрихов. Так, строение молекулы *феррицианида калия* $K_3[Fe(CN)_6]$ представлялось так:



Позднее разницы между этими двумя видами валентности не делали. Истинный смысл этого стал ясен только в связи с электрохимическими представлениями.

Из огромного фактического материала следовало, что к одному «центральному» атому металла может присоединиться строго определённое число молекул аммиака, воды или кислотных остатков. Это число чаще составляет 4 или 6, реже 2 и очень редко 8 и 12. Число молекул или молекулярных остатков, могущих определённым образом разместиться (координироваться) вокруг центрального иона, которым является чаще всего ион металла, называется *координационным числом*. Оно для данного атома остаётся неизменным, независимо от того, какие молекулы или молекулярные остатки координированы вокруг центрального иона или атома, который в этом случае называется *комплексообразователем*. Например, координационное число трёхвалентного хрома остаётся равным 6 во всех комплексных соединениях хрома:

1) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; 2) $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$; 3) $K_3[Cr(CNS)_6]$;

у двухвалентной платины координационное число равно 4:

1) $K_2[PtCl_4]$; 2) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$; 3) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и др.

Молекулы и молекулярные остатки: H_2O , NH_3 , CNS^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- и др., координированные вокруг центрального атома, в приведённых примерах занимают каждая по одному координационному месту. Но имеются и такие, которые способны занимать по два координационных места. Таковы, например, молекулы этилендиамина $NH_2CH_2-CH_2NH_2$, гидразина NH_2-NH_2 , ионы $C_2O_4^{--}$, $S_2O_3^{--}$ и др.

Все комплексные соединения построены определённым образом. В центре каждой комплексной молекулы находится *центральный атом*, который является центром такой молекулы. Вокруг него расположены координированные группы. Число таких групп определяется их координационной ёмкостью и координационным числом центрального атома. Так, в молекуле феррицианида $K_3[Fe(CN)_6]$ центральным атомом будет трёхвалентный ион железа, координационное число которого равно 6, а координированными группами будут ионы CN^- , каждая из которых имеет координационную ёмкость, равную 1. Следовательно, комплексный ион будет состоять из одного иона железа Fe^{+++} и шести групп CN^- ; в целом этот комплексный ион имеет три отрицательных заряда: $[Fe(CN)_6]^{--}$.

В каждом комплексном соединении заряд комплексного иона равен алгебраической сумме образующих его компонентов. В рассмотренном случае имеем: $\overset{+}{3} + \overset{-}{6} = \overset{-}{3}$. В соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ комплексный ион будет иметь заряд: $\overset{+}{3} + \overset{0}{6} = \overset{+}{3}$, так как молекулы аммиака, так же как и молекулы воды, в целом не несут электрического заряда.

Центральный ион вместе с оболочкой из координированных групп образует первую, или *внутреннюю сферу* комплексного соединения, за пределами которой располагается вторая, или *внешняя сфера*.

Атомы и ионы внутренней сферы как бы утрачивают свои индивидуальные свойства и выступают как единое целое — *комплексный ион*. Наоборот, ионы внешней сферы остаются подвижными, легко вступают в реакции замещения и обнаруживаются соответствующими реакциями так же, как и в обычных соединениях. Чтобы подчеркнуть эту разницу между компонентами, образующими внутреннюю и внешнюю сферы, комплексный ион заключают в квадратные скобки.

При написании формул комплексных соединений придерживаются определённого правила. Символ центрального атома внутри квадратных скобок пишут первым. За ним располагают знаки координированных групп; их число отмечается цифрой, которая ставится внизу за круглой скобкой. Если комплексный ион заряжен отрицательно, то ион металла во внешней сфере ставится впереди квадратной скобки. Если же комплексный ион заряжен положительно, то кислотный остаток ставится после квадратной скобки. Например:



Существование стабильных координационных чисел связывалось Вернером с представлением о пространственном расположении отдельных компонентов в комплексной молекуле. Для объяснения вопросов, связанных со строением комплексных соединений, им были привлечены геометрические модели. Соединения с координационным числом 6 Вернер считал построенными по типу фигуры, называемой октаэдром. Координационное число 4 могут удовлетворять две фигуры: тетраэдр и плоскость. По типу куба построены соединения с координационным числом 8.

На рисунке 98 изображено строение некоторых комплексных ионов: а) ион ферроцианида построен по типу октаэдра, в центре которого размещается центральный ион железа, а по вершинам фигуры располагаются 6 групп CN^- ; б) ион аммиаката меди имеет тетраэдрическое строение; в центре фигуры находится ион меди, а в вершинах тетраэдра размещены 4 молекулы аммиака; в) ион хлороплатината калия имеет плоскостное строение; в центре квадрата находится атом двухвалентной платины, четыре иона хлора расположены по углам квадрата.

Пространственные представления, развитые применительно к комплексным соединениям, прекрасно объясняют наличие у них изомерии и оптической деятельности. Например, известны две соли.

заметно различные по своим физическим свойствам, но имеющие один и тот же состав, а именно: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Этим изомерам, в соответствии с теорией, было придано строение, показанное на рисунке 99.

Как выяснилось, жёлтая соль, легче растворимая в воде, имеет цисстроение (а), а более светлая — трансстроение (б). Цисконфигурацией называют такой изомер, у которого одинаковые координированные группы находятся в близком положении — на одной стороне грани фигуры. В отличие от этого

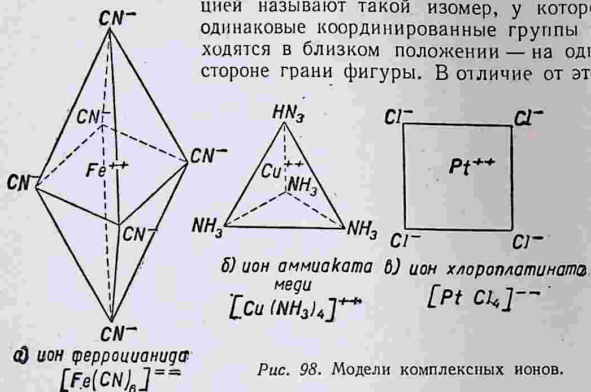


Рис. 98. Модели комплексных ионов.

при трансконфигурации такие группы расположены в противоположных частях фигуры — по диагонали.

Правильность предложенных в своё время учёными моделей строения комплексных соединений теперь подтверждается при помощи рентгеновского анализа.

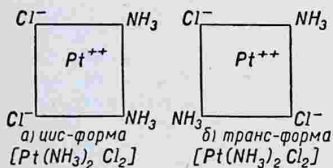


Рис. 99. Цис- и трансизомерия комплексных соединений.

При всей своей внешней стройности координационная теория Вернера, однако, не решила вопроса о природе сил комплексообразования. Это стало возможно лишь позднее, на основе учения о строении атома.

Всестороннему изучению комплексных соединений по-

священы многочисленные исследования Л. А. Чугаева и его школы. Эта область неорганической химии в настоящее время разрабатывается преимущественно трудами советских учёных.

Л. А. ЧУГАЕВ

Лев Александрович Чугаев — создатель обширной школы исследователей комплексных соединений. Он наиболее последовательно и плодотворно применял идеи о строении химических соединений, развитые А. М. Бутлеровым, к области неорганической химии. Будучи сам химиком-органиком, Л. А. впервые

широко поставил изучение взаимодействий многих органических продуктов с соединениями неорганической химии. Л. А. получил много новых, очень важных соединений, в частности, соединения с диметилглиоксимом никеля и палладия, которые с тех пор применяются для количественного определения этих металлов. Открытые Л. А. глиоксимины металлов явились первыми представителями обширного класса внутрикомплексных солей, которые нашли исключительно важное применение в аналитической химии и технологии.

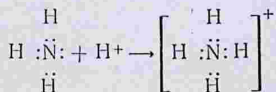
Особое значение имеют исследования Л. А. по химии металлов платиновой группы. На основе теоретических исследований Л. А. и его учеников в этой области был разработан применяющийся теперь промышленный метод переработки руды с выделением из неё всех металлов платиновой группы в чистом виде.



Л. А. Чугаев.
(1873—1922).

Как мы теперь знаем, существует два основных типа химической связи: *гетерополярная* и *гомеополярная*. Гетерополярная связь характеризуется тем, что в результате обмена электронами взаимодействующие атомы превращаются в противоположно заряженные ионы, и эти последние, по закону Кулона, притягиваются друг к другу. В этом, собственно, и состоит проявление сил, названных Вернером «главной валентностью». Ионы, образовавшиеся в результате потери или приобретения атомами электронов, способны к дальнейшему проявлению химического сродства. Именно этот второй процесс, охарактеризованный Вернером как «побочная валентность», не мог быть тогда понят с точки зрения старого учения о валентности.

В рассмотренных ранее примерах гомеополярных соединений (гл. II, § 8) каждый из атомов предоставлял по одному электрону для образования общей пары. Координационная связь от ковалентной отличается тем, что оба электрона, образующих пару, представляются одним атомом. В качестве примера рассмотрим образования NH_4^+ из NH_3 и H^+ :



Азот в молекуле аммиака имеет полный октет и три пары занятых электронов. За счёт свободной пары электронов азот аммиака может соединиться с другим атомом или радикалом, способным присоединить эту пару электронов. Ион водорода (H^+) не имеет электронов, но может образовать устойчивую гелиевую оболочку, присоединив эти два электрона. Присоединение положительно заряженного иона водорода к нейтральной молекуле аммиака

приводит к образованию иона аммония, заряженного также положительно. В ионе $[\text{NH}_4]^+$ нет различия между четырьмя атомами водорода, так как каждый из них связан с атомом азота парой общих электронов.

На рисунке 100 показана схема реакции образования $[\text{NH}_4]\text{Cl}$.

В рассмотренном примере в качестве комплексообразователя является азот аммиака. Значительно чаще комплексообразовате-

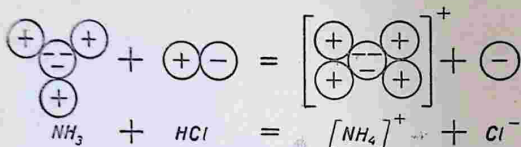


Рис. 100. Образование $[\text{NH}_4]^+$.

лями являются ионы металла. На рисунке 101 показана схема реакции образования $\text{H}[\text{AuCl}_4]$.

Комплексообразование у соединений типа аммиакатов и гидратов происходит потому, что молекулы воды и аммиака имеют асимметричное строение, и вследствие этого концы таких молекул имеют

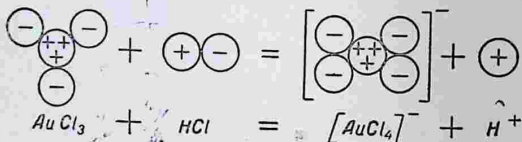


Рис. 101. Образование $[\text{AuCl}_4]^-$.

определённой величины разноимённые заряды. Наличие дипольного момента обуславливает притяжение таких молекул в силовое поле комплексообразователя.

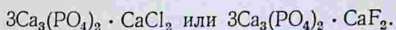
Из приведённого понятно, что при комплексообразовании решающая роль принадлежит центральному атому. От величины силового поля последнего зависит сам процесс комплексообразования, а также и степень устойчивости образующихся соединений. В этом отношении лучшими комплексообразователями являются атомы многовалентных элементов, способные превращаться в высокозарядные ионы.

§ 5. Фосфор в природе. Минеральные удобрения

Фосфор относится к довольно распространённым элементам. В массе земной коры на его долю приходится около 0,08%. В природе он встречается преимущественно в виде фосфорно-кальциевых солей $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, являющихся составной частью минералов: *фосфорита* и *апатита*.

Фосфорит, наряду с $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, содержит в различных количествах и другие примеси. Встречается он в некоторых местах земного шара в огромных количествах, например на полуострове Флорида (США), на острове Мадагаскар, в Тунисе. У нас в Союзе имеется очень много месторождений фосфоритов: вятские, актюбинские и др. Особенно необходимо отметить недавно открытое месторождение в Южном Казахстане (Кара-Тай), которое выделяется своими огромными запасами и богатым содержанием в породе фосфорного ангидрида (P_2O_5 до 35%). Это месторождение начало осваиваться в годы Великой Отечественной войны и будет обеспечивать удобрительными туками наши основные хлопковые районы в Средней Азии.

Апатит представляет собой минерал сложного состава; в нём на три молекулы фосфата кальция приходится одна молекула хлорида или фторида кальция:



Богатейшее в мире месторождение этого минерала находится у нас в Союзе на Кольском полуострове. На базе этого месторождения вырос мощный промышленный комбинат и целый город Кировск.

Природная руда, наряду с апатитом, содержит и другой ценный минерал — **нефелин** $(\text{NaK})_2\text{Al}_2\text{SiO}_8$, являющийся сырьём для алюминиевой промышленности. Апатитовый концентрат по высокому содержанию в нём P_2O_5 является самым лучшим в мире.

Фосфор играет исключительную роль в живом организме. Он содержится в нервах, в мозговой ткани, в желтке яйца, в семенах. Кости животных и рыб содержат большое количество фосфора в виде фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

В состав животного организма фосфор попадает из растительной пищи, растения же получают фосфор из почвы, в состав которой он входит в виде фосфорнокальциевых солей. Последние под влиянием гидролиза и действия находящегося в воздухе углекислого газа переводятся в растворимое состояние и в таком виде усваиваются растениями. Наряду с другими веществами, поглощаемыми растениями из почвы, фосфор входит в состав минерального остатка (золы).

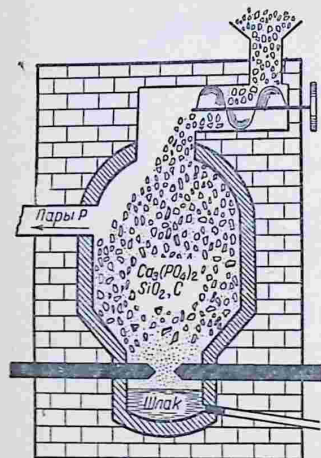
Высокий урожай зависит прежде всего от внесения в почву необходимых растениям элементов: азота, фосфора и калия (N, P, K). Известно, что почти все необходимые элементы растения получают из почвы.

Однако обыкновенная почва даёт растениям азот, фосфор и калий в количествах, недостаточных для удовлетворения их потребностей. Поэтому эти элементы необходимо вводить в почву в виде искусственных удобрений.

Промышленности, вырабатывающей сельскохозяйственные удобрения, в царской России почти не было. Её развитие получило мощный размах только при советской власти.

Применение минеральных удобрений способствует увеличению производительности труда земледельца и поднимает общее благосостояние народа. Вот почему вопросам химизации сельского хозяйства наша партия и правительство уделяют такое большое внимание. Производство минеральных удобрений у нас в стране растёт из года в год. Уже в 1950 г. химическая промышленность

выработала 5 млн. 100 тыс. *т* минеральных удобрений и, кроме того, 400 тыс. *т* фосфоритной муки. Это даёт возможность полностью обеспечить потребность в удобрениях технические культуры (хлопчатник, сахарную свёклу, лён, табак и др.).



§ 6. Фосфор и его соединения

Фосфор получается накаливанием в электрической печи смеси измельчённого фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с песком и коксом (рис. 102). При температуре вольтовой дуги между составными частями смеси происходит взаимодействие:

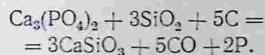


Рис. 102. Электропечь для получения фосфора.

Получающийся в парообразном состоянии фосфор отводится в особый приёмник, где пары конденсируются, а затем продукт накапливается под слоем воды в виде белой массы. Эта аллотропическая модификация называется белым фосфором.

Белый фосфор напоминает воск. Он легко режется ножом, имеет удельный вес 1,82, плавится при 44° , а кипит при 280° . Фосфор окисляется при обыкновенной температуре и в темноте светится зеленоватым светом; это явление называется *фосфоресценцией*. Окисляясь на воздухе, белый фосфор загорается, поэтому его следует хранить и резать только под водой. В воде белый фосфор почти не растворяется, зато хорошо растворяется в сероуглероде CS_2 и в некоторых органических растворителях. Белый фосфор чрезвычайно

Количество его в 0,1 — 0,15 г является смертельным. При работе с белым фосфором следует очень осторожно.

Белый фосфор постепенно переходит в другую более устойчивую модификацию — *красный фосфор*. На свету или при нагревании без доступа воздуха этот процесс ускоряется.

Красный фосфор сильно отличается от белого. Он представляет собой темномалиновый порошок удельного веса 2,2, воспламеняется только при 240° , в сероуглероде нерастворим и неядовит. При нагревании возгоняется не плавясь, и пары его, сгущаясь, дают снова белый фосфор. Известны и другие модификации фосфора.

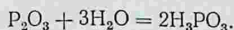
Красный фосфор применяется в спичечном производстве, в пиротехнике и цветной металлургии. Белый фосфор используется в военном деле: им заполняют зажигательные бомбы и снаряды. Образование при горении фосфора твёрдых частичек фосфорного ангидрида P_2O_5 используется для создания дымовых завес. Некоторые сложные, содержащие фосфор органические вещества (глицерофосфаты, фитин и др.) в медицине применяются как средства для укрепления нервной системы. Кроме того, фосфор входит в состав многих самосветящихся красок.

Фосфор химически более активный элемент, чем его аналог азот. Он довольно легко соединяется с рядом элементов: галогенами, некоторыми металлами, серой, кислородом и др. С хлором он образует жидкий трёххлористый фосфор PCl_3 и твёрдый пятихлористый фосфор PCl_5 . С металлами — магнием, кальцием — получаются соединения, называемые *фосфидами*: фосфид магния Mg_3P_2 , фосфид кальция Ca_3P_2 .

С водородом фосфор даёт аналогичное аммиаку соединение PH_3 , фосфористый водород, называемый *фосфином*. Однако все эти соединения практического значения пока не имеют. Соединения же фосфора с кислородом имеют очень большое практическое значение.

В зависимости от количества атомов кислорода могут получиться такие продукты сгорания фосфора: P_2O_3 , P_2O_5 и P_2O_4 . Первый из них (P_2O_3) — *фосфористый ангидрид* — получается при недостатке кислорода, а второй (P_2O_5) — *фосфорный ангидрид* — образуется при избытке кислорода.

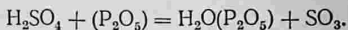
Фосфористый ангидрид — кристаллическое вещество белого цвета. Подобно белому фосфору, он очень ядовит. С водой он образует фосфористую кислоту:



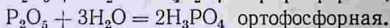
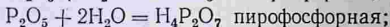
Фосфористая кислота в чистом состоянии представляет собой кристаллическое вещество. В водном растворе H_3PO_3 , несмотря на наличие в составе молекулы трёх водородных атомов, является двухосновной кислотой средней силы. Она обладает сильным восстановительным действием.

Фосфорный ангидрид — белоснежная мелкокристаллическая масса, чрезвычайно гигроскопична, поэтому она употребляется как наиболее действующий осушитель. Способность поглощать воду у P_2O_5 настолько велика, что он может отнимать «элементы воды»

от других соединений, даже от серной кислоты, освобождая при этом серный ангидрид:



С водой фосфорный ангидрид энергично взаимодействует, с выделением значительного количества тепла. В зависимости от количества присоединяющихся молекул воды получаются три *фосфорные кислоты*:



Ортофосфорная, или, как её называют, просто фосфорная, кислота H_3PO_4 представляет собой кристаллическое вещество удельного веса 1,88, плавящееся при 42° . Продажная кислота представляет собой маслянистую жидкость, в которой содержится 80—90% H_3PO_4 .

Фосфорная кислота трёхосновна; её соли называются *фосфатами*. В зависимости от количества замещённых металлом атомов водорода она может образовать три типа солей:

- 1) MeH_2PO_4 *первичный фосфат*
 - 2) Me_2HPO_4 *вторичный фосфат*
 - 3) Me_3PO_4 *третичный фосфат* (средняя соль).
- } (кислые соли);

Хорошо растворимы в воде только первичные фосфаты. Из остальных только соли щелочных металлов и соли аммония хорошо растворимы. Из солей кальция вторичные соли растворяются в воде плохо, а средние совсем не растворяются.

Подавляющее количество соединений фосфора, как указывалось выше, употребляется в сельском хозяйстве в качестве удобрения. Природный фосфорит в тонко размолотом виде, так называемая *фосфоритная мука*, или перемолотые в порошок кости — *костяная мука*, содержит в своём составе среднюю соль фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Эти продукты являются удобрением недостаточно высокого качества. Они могут применяться только на кислых почвах. На таких почвах в результате гидролиза $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ образуются растворимые формы фосфатов, которые и усваиваются растениями. Поэтому туковая промышленность увеличивает выработку растворимой формы фосфата кальция, называемого *суперфосфатом*. На суперфосфатных заводах этот вид удобрения получается обработкой мелко перемолотого фосфорита или апатита серной кислотой:



Смесь этих двух солей и употребляется под названием простого суперфосфата. Наличие сульфата кальция благоприятно действует на почву, так как улучшает её структуру. Но транспортировка смеси солей на дальние расстояния оказывается маловыгодной.

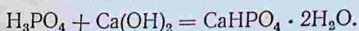
Поэтому обычно получают хорошо растворимый двойной *суперфосфат*, действуя на фосфорит не серной, а фосфорной кислотой:



Фосфорная кислота получается также из фосфоритов действием серной кислоты, но только для этого серной кислоты берётся больше, чем для приготовления простого суперфосфата:



Осадок сульфата кальция удаляется фильтрованием. На этих же заводах получают и вторичный фосфат, называемый *преципитатом* CaHPO_4 . Этот продукт образуется при неполной нейтрализации фосфорной кислоты известковым молоком:

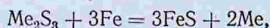


Кроме чисто фосфорных удобрений, готовятся ещё так называемые *комбинированные удобрения*, включающие в свой состав и другие необходимые растениям элементы. Среди них *аммофос* $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и *диаммофос* $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, а также *лейнафос* $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ представляют собой азотнофосфорные удобрения. Так называемая *нитрофоска* или *азофоска* содержит в своём составе все три необходимые для растения элемента: азот, фосфор и калий. Этот продукт готовят смешением растворов диаммофоса $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с калийной селитрой KNO_3 .

§ 7. Мышьяк, сурьма и висмут

Эти элементы менее распространены в земной коре и встречаются в природе в виде соответствующих сульфидов: As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 .

В свободном состоянии эти элементы из сернистых руд выделяют накаливанием их с кусками металлического железа:



где $\text{Me} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$.

В некоторых случаях руду сначала обжигают и получают соответствующие окислы (Me_2O_3), а затем эти окислы восстанавливают углем.

Мышьяк, сурьма и висмут имеют металлический блеск, очень хрупки и легко могут быть размельчены в порошок. Мышьяк при 615° способен возгораться. Висмут обладает всеми свойствами, присущими металлам. Это сравнительно легкоплавкий металл (т. пл. 271°) с характерным розовым оттенком.

Мышьяк, сурьма и висмут находят разнообразное применение. Так, мышьяк в чистом виде в очень небольших количествах добавляется к свинцу при изготовлении дроби для придания ей большей твёрдости и характерного блеска, а также и к некоторым сплавам меди для увеличения их стойкости против окисления. Однако главная масса мышьяка употребляется для получения различных химических препаратов.

Подавляющее большинство соединений мышьяка сильно ядовито, а поэтому находит применение в сельском хозяйстве в качестве *инсектицидов*, т. е. средств, служащих для уничтожения вредных насекомых, и *фунгицидов* — средств, применяющихся в борьбе с грибковыми болезнями. Мышьяковистый ангидрид As_2O_3 , иначе называемый *белым мышьяком*, идёт для приготовления отравленных приманок в борьбе с грызунами (крысами, мышами); он употребляется также для приготовления арсенидов — солей мышьяковистой кислоты H_3AsO_3 . Из них двухзамещённые арсениды натрия Na_2HAsO_3 и кальция CaHAsO_3 в виде белых сильно ядовитых порошков применяются против саранчи и для приготовления отравленных приманок.

Из солей мышьяковой кислоты H_3AsO_4 двухзамещённый арсенат кальция CaHAsO_4 , наряду с аналогичным арсенидом, применяется для опыления растений с самолётов в борьбе с саранчой.

Препарат, называемый *парижская зелень*, $3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, представляет собой мелкий зелёный порошок; он очень ядовит и широко применяется для борьбы с многочисленными вредителями в садах и огородах. Для этих же целей применяется и *зелень Шееле* CuHAsO_3 . Зелёная окраска последних двух препаратов является их ценным качеством, так как маскирует нанесённую на растения траву, которая незамеченной поедается насекомыми.

Сурьма употребляется при изготовлении многих сплавов, она увеличивает их твёрдость, сопротивляемость износу от трения и сообщает сплаву свойство расширяться при застывании. *Типографский сплав*, иначе называемый *гартон*, употребляется для изготовления типографского шрифта; в его состав, наряду с основной массой свинца, входит 20—25% сурьмы.

Из соединений сурьмы находит себе применение двойной тартрат антимонила и калия, называемый «рвотным камнем», $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это вещество употребляется в медицине и в текстильной промышленности, где оно служит в качестве протравы при крашении кумача. Сульфиды сурьмы Sb_2S_3 используются в резиновой промышленности. Препарат *бипирантимонат* $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ является одним из наиболее известных реактивов на ион натрия и широко употребляется в аналитической химии.

Висмут употребляется, главным образом, для получения легкоплавких сплавов. Например, сплав Розе, в состав которого на 50 частей (по весу) висмута Bi приходится ещё 25 частей олова Sn и 25 частей свинца Pb ; плавится он при 94° ; сплав Вуда имеет ещё более низкую точку плавления: $60,5^\circ$, в его состав входят такие части: 43 Bi , 10 Sn , 10 Pb и 7 Cd . Следует обратить внимание, что температура плавления наиболее легкоплавкого металла этих сплавов — олова — равна 232° . Эта температура много выше, чем температура плавления сплава.

Легкоплавкие сплавы употребляются в противопожарных сооружениях. Склад или заводское здание, оборудованные такими системами, гарантированы от пожаров: пробки, сделанные из сплава

Вуда, в очаге пожара расплавляются, и вода сильной струёй гасит возникший огонь. Легкоплавкие сплавы употребляются для спаивания отдельных тонких деталей измерительных приборов и радиоаппаратуры. Сплав Вуда применяется в типографском деле для печатания с матриц.

Из препаратов висмута основной нитрат висмута $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ употребляется в медицине и косметике.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. Дайте общую характеристику элементов группы азота.
 2. Опишите круговорот азота в природе.
 3. Перечислите промышленные способы получения связанного азота.
 4. Объясните процесс синтеза аммиака.
 5. Как в настоящее время получается HNO_3 в заводских условиях?
 6. В чём разница между двойными солями и комплексными соединениями?
 7. Чем в комплексных соединениях отличаются внутренняя и внешняя сферы?
 8. Перечислите основные положения координационной теории.
 9. Как с современной точки зрения объясняется процесс комплексообразования?
 10. Какие из атомов являются лучшими комплексообразователями?
 11. В виде каких соединений фосфор встречается главным образом в природе?
 12. Охарактеризуйте красный и белый фосфор.
 13. Почему суперфосфат является лучшим удобрительным средством по сравнению с природным фосфоритом?
 14. Напишите уравнения реакции получения простого и двойного суперфосфата и фосфорной кислоты.
 15. В виде каких соединений употребляется мышьяк в сельском хозяйстве?
 16. Где применяются сурьма и висмут?
-

ГЛАВА XI УГЛЕРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

§ 1. Углерод в природе

Углерод относится к числу довольно распространённых элементов. В земной коре на его долю приходится около 0,35 %.

Углерод встречается в природе в свободном состоянии в виде алмаза, графита и угля. Довольно распространены в природе различные разновидности ископаемых углей, в которых основную массу (до 99 %) составляет углерод. С водородом углерод образует разнообразные природные соединения, так называемые *углеводороды*, к которым относится и нефть. В воздухе, как мы знаем, находится соединение углерода с кислородом — углекислый газ (0,03 %). Будучи повсеместно распространённым, углекислый газ играет очень важную роль в минеральном обмене земной коры. Взаимодействуя с окислами ряда металлов, углекислый газ образует трудно растворимые соли, которые в грандиозных количествах скапливаются на отдельных участках земной поверхности в виде залежей известняка, мела и мрамора, имеющих один и тот же химический состав: CaCO_3 . Целые горные массивы, наряду с известняком, сложены из магнезитов MgCO_3 , доломитов $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и других пород. Распространены в природе и другие карбонаты. В размельчённом виде карбонаты (главным образом CaCO_3 и MgCO_3) входят в состав почвы; при большом их содержании такие почвы называются *мергелями*.

Особенно выдающуюся роль играет углерод в живой природе. Он является важнейшей составной частью тканей растений и животных. Колоссальное количество так называемых *органических соединений* также в основном состоит из углерода.

Алмаз, графит и уголь — это аллотропные видоизменения углерода.

А л м а з представляет собой кристаллическую разновидность углерода. Чистый алмаз — прозрачное и бесцветное вещество удельного веса 3,5. Он самый твёрдый из всех известных веществ. Алмазные коронки, режущая часть наконечника бурового инструмента, употребляются для пробурывания самых твёрдых горных пород на большой глубине. Такая большая твёрдость алмаза, как это следует из данных рентгеновского анализа, обусловлена тем, что

в кристаллической решётке алмаза каждый атом углерода соединён с четырьмя другими, находящимися на равных расстояниях от него (1,54 Å) и расположенных в углах правильного тетраэдра (рис. 103).

В природных условиях алмазы, повидимому, образовались при очень высоких давлениях и быстром охлаждении. Крупные алмазы являются величайшей редкостью и поэтому представляют исключительную ценность. Самый крупный алмаз, названный «Куллинан», был найден в январе 1905 г. на месторождении «Премьер» (Южная Африка). Он весит 3025 каратов, или 605 г (карат — это единица веса, равная 0,2 г, принятая для оценки веса драгоценных камней). Второй такой же по величине алмаз был найден в октябре 1919 г. там же, но он был раздавлен в дробильной машине на мелкие куски. Оба алмаза представляют собой голубоватые прозрачные камни. В нашем отечественном бриллиантовом фонде имеется много редких алмазов.

Природные алмазы, лишённые каких-либо внешних изъянов (трещин, загрязнений и пр.), так называемые «алмазы чистой воды», подвергаются шлифованию при помощи алмазного порошка. Шлифованные алмазы называются бриллиантами и употребляются в качестве украшений. Бриллианты особенно ценятся из-за своеобразной игры света, связанной с тем, что почти все лучи света, войдя в кристалл, вследствие высокого коэффициента преломления (2,5) выходят обратно, испытав полное внутреннее отражение. Непригодные в качестве драгоценных камней алмазы используются для резки стекла и «алмазного бурения».

Графит содержит небольшое количество примесей и в чистом виде получается путём обогащения методом флотации.

Графит представляет собой непрозрачное темносерое кристаллическое вещество, жирное на ощупь, со слабым металлическим блеском и удельным весом 2,2. Минерал этот очень мягкий, он царапается ногтем и оставляет на бумаге тёмный след. Такое резкое отличие в твёрдости графита от алмаза объясняется тем, что в кристаллической решётке графита (рис. 104) только три атома углерода, лежащие в основании шестигранных призм, одинаково удалены друг от друга (1,45 Å), четвёртый же атом углерода, связанный с центральным атомом, находится уже в основании другой шестигранной призмы в значительном отдалении (3,41 Å). Неустойчивость этой структуры дополняется ещё и тем, что элементарные ячейки, образованные шестигранными призмами, находятся относительно друг друга в сдвинутом состоянии, что и приводит к лёгкому скольжению.

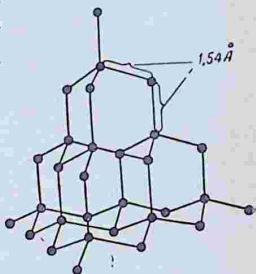


Рис. 103. Расположение атомов углерода в алмазе.

В отличие от других неметаллов, графит хорошо проводит электрический ток. Поэтому он находит важное применение в качестве электродов в электрохимическом производстве: он идёт на изготовление щёток для динамомашии, электродов для прожекторов и т. д. Графит окисляется с большим трудом, поэтому он служит огнеупорным материалом. Из смеси графита с огнеупорной глиной (50%) изготовляют графитовые тигли, применяющиеся при выплавке металлов. Графит употребляется также на приготовление стержней для карандашей. Более мягкие карандаши содержат в массе

сердечника большее количество графита. Масляные и водные суспензии графита служат смазочным материалом.

В настоящее время графит получают и искусственным путём: кокс или антрацит в смеси с небольшим количеством каменноугольной смолы и песка нагревают при температуре вольтовой дуги. По чистоте такой продукт превосходит природный графит.

Уголь (аморфный) можно получить различными способами. Самый чистый уголь в виде сажи получают при неполном сгорании природного газа, смолы, скипидара, нефти и других продуктов, горящих коптящим пламенем.

Сажка находит разнообразное применение. Она употребляется в качестве наполнителя для каучука; из неё готовят тушь, типографские чернила

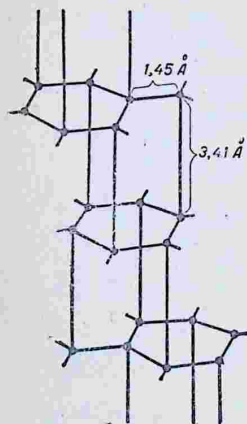


Рис. 104. Расположение атомов углерода в графите.

и др. Обугливанием костей животных получают костяной уголь. Это сильно пористая масса чёрного цвета, состоящая в основном из фосфатов и карбонатов кальция, среди которых распределено около 10% аморфного угля. Костяной уголь отличается очень высокой адсорбционной способностью. Применяется он для обесцвечивания веществ, например в сахарной промышленности для обесцвечивания сахарного сиропа.

В результате сухой перегонки дерева получается древесный уголь. Такой уголь обычно сохраняет форму дерева. Он представляет собой хрупкое и сильно пористое вещество. Поэтому, несмотря на то, что удельный вес такого угля 1,5—2,0, он плавает на воде. Путём дальнейшего нагревания древесного угля в токе перегретого пара получают так называемый *активированный уголь*. Последний обладает высокой адсорбционной способностью и употребляется в противогазах в качестве поглотителя ОВ. Наряду с костяным углем, древесный уголь применяется также для обесцвечивания сахарного сиропа, осветления растительных масел, а также для

удаления сивушных масел из спирта-сырца. Применяют активированный уголь и в медицине.

Каменный уголь представляет собой конечный продукт последовательного разложения доисторических растений (гигантских хвощей и папоротников) в условиях недостатка воздуха. Основная масса каменного угля используется в качестве топлива. В последнее время из каменного угля получают в больших количествах жидкое моторное топливо. Процесс заключается в действии водорода на измельченный каменный уголь при температуре 300—400° и давлении 100—150 атмосфер в присутствии катализаторов. Из 1 т угля получается до 200 кг бензина и 300 кг тяжелого моторного топлива.

§ 2. Неорганические соединения углерода

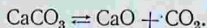
Углерод способен вступать в соединения с рядом элементов. С кислородом он образует два газообразных соединения: окись углерода CO и двуокись углерода CO₂; последнее соединение иначе называется углекислым газом.

Двуокись углерода получается при сжигании угля на воздухе. При этом углерод вступает в соединение с кислородом:



Реакция сопровождается выделением большого количества тепла и света. Кристаллические разновидности углерода (алмаз и графит) при этих условиях гореть не могут, но при более высокой температуре, в атмосфере кислорода они также сгорают с образованием двуокиси углерода. Двуокись углерода получается при горении нефти, дров и других видов топлива, а также образуется в результате дыхания и гниения. Известны выходы углекислого газа непосредственно из земли (на острове Ява, близ Неаполя и др.). Во всех этих случаях углекислый газ поступает в атмосферу.

В лабораторных условиях двуокись углерода получается при действии кислот на углекислые соли. В больших количествах углекислый газ получается при обжиге известняка, который при этом распадается на CO₂ и окись кальция CaO:



CO₂ в лаборатории может быть получена при нагревании окиси меди с порошком угля (рис. 105).

Двуокись углерода — бесцветный газ, в 1,5 раза тяжелее воздуха, под давлением в 56 атмосфер сгущается в бесцветную жидкость, которой наполняют стальные баллоны. В таком виде она транспортируется и хранится. Она находит широкое применение для приготовления «газированных вод» и вин. Из баллона при открывании вентиля выбрасывается снегоподобная масса твердой двуокиси углерода. В спрессованном виде твердая двуокись углерода испаряется значительно медленнее и под названием «сухого льда» применяется для хранения скоропортящихся продуктов.

Углекислый газ, как не поддерживающий горения, используется в огнетушителях при тушении пожаров. Ручные огнетушители бывают разнообразных конструкций, у нас чаще применяется густопенный огнетушитель «Богатырь» (рис. 106).

В огнетушителе основная часть резервуара заполнена водным раствором соды Na_2CO_3 с примесью пенообразующего лакричного порошка. Под ударником помещается колбочка с серной

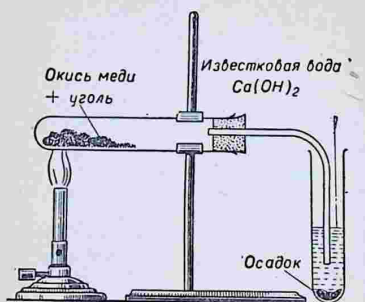
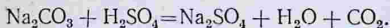


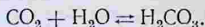
Рис. 105. Получение CO_2 и его определение.

кислотой. При ударе она разбивается, происходит взаимодействие растворов:



Давлением газов выбрасывается вспенивающаяся струя жидкости. Пузырьки пены наполнены углекислым газом.

В воде двуокись углерода растворяется при обычных условиях довольно хорошо, приблизительно 1 объём газа растворяется в 1 объёме воды. Водный раствор обладает слабо кислым вкусом и окрашивает лакмус в красный цвет. Следовательно, происходит частичное взаимодействие углекислого газа с водой с образованием угольной кислоты H_2CO_3 :



Угольная кислота является кислотой очень непрочной и легко снова распадается на свои составные части, поэтому равновесие реакции сильно сдвинуто влево. В воде, насыщенном углекислым газом, в результате диссоциации кислоты устанавливается сложное подвижное равновесие, сдвинутое влево:

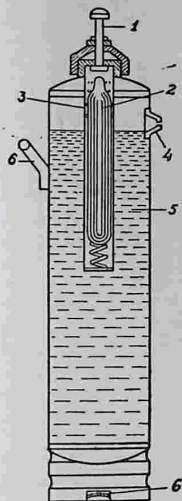
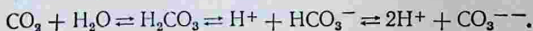


Рис. 106. Огнетушитель «Богатырь».

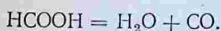
1 — ударник; 2 — колба с серной кислотой; 3 — сетчатый цилиндр; 4 — выходное сопло; 5 — раствор соды; 6 — верхняя и нижняя ручки.

Угольная кислота, как кислота двухосновная, даёт два ряда солей: средние, состава Me_2CO_3 — карбонаты и кислые, состава MeHCO_3 — бикарбонаты. Обе разновидности являются прочными образованиями.

Кальцинированная сода Na_2CO_3 и поташ K_2CO_3 употребляются при варке стекла. Бикарбонат натрия, или питьевая сода NaHCO_3 , применяется в медицине и домашнем хозяйстве; бикарбонат аммония NH_4HCO_3 находит применение в кондитерском производстве, так как, распадаясь при нагревании на газообразные продукты, он придаёт тесту губчатую структуру.

Оксид углерода CO образуется в топочном пространстве, в местах с уменьшённым доступом воздуха (рис. 107).

В лабораторных условиях оксид углерода может быть получен при действии серной кислоты на муравьиную кислоту HCOOH или её соли:



Серная кислота при этом отнимает от муравьиной ки-

слоты элементы воды, освобождая газообразную оксид углерода.

Оксид углерода — бесцветный газ без запаха и вкуса. Она чрезвычайно ядовита. Отравление в лёгкой форме (угар) сопровождается сильной головной болью, головокружением и тошнотой. Пребывание пострадавшего на свежем воздухе является единственной мерой восстановления его здоровья. Сильное отравление смертельно. Ядовитое действие окиси углерода объясняется тем, что она с гемоглобином крови образует стойкое соединение — карбоксигемоглобин, вследствие чего кровь теряет способность поглощать кислород и передавать его тканям.

Оксид углерода всегда содержится в продуктах горения угля, поэтому преждевременное закрытие домашних печей и вызывает «угар». Этот газ появляется иногда в угольных шахтах. Мыши и птицы очень чувствительны к окиси углерода, при его обнаружении они проявляют сильное беспокойство. Шахтёры нередко пользуются этим как своего рода индикатором, указывающим на присутствие окиси углерода в шахте. В количестве нескольких процентов оксид углерода входит в состав светильного газа, поэтому необходимо следить за плотностью подгонки кранов и их своевременным выключением. Выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания также содержат оксид углерода, и поэтому иногда длительная езда в закрытых машинах приводит к лёгким отравлениям

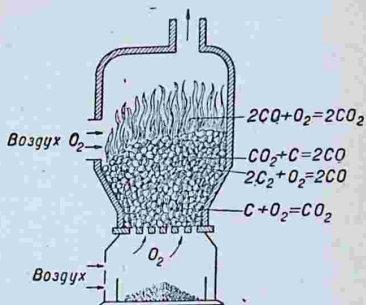
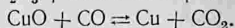
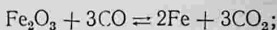


Рис. 107. Схема процесса горения в топке.

Окись углерода обладает сильными восстановительными свойствами; она способна отнимать кислород от окислов металлов:



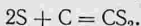
Этим обстоятельством широко пользуются при извлечении металлов из руд, в частности при получении чугуна в доменных печах.

Окись углерода легко сгорает до углекислого газа с выделением значительного количества тепла:



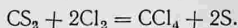
Она является ценным газообразным топливом. С этой целью CO получают в специальных печах-генераторах. Наряду с водородом окись углерода является составной частью так называемого *водяного газа*.

Из других неорганических соединений углерода практическое значение имеет сероуглерод CS_2 , который получается при пропускании паров серы через раскалённый уголь:



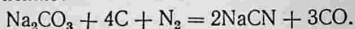
Сероуглерод представляет собой летучую, легко воспламеняющуюся ядовитую жидкость. Сероуглерод является прекрасным растворителем; в нём легко растворяются сера, фосфор, жиры, каучук и другие вещества. Один из видов искусственного шёлка «вискоза» получается при помощи сероуглерода. Это вещество также находит применение как средство для борьбы с сусликами и амбарным долгоносиком, которые в южных районах Союза причиняют большой вред сельскому хозяйству.

При действии на сероуглерод в нагретом состоянии ($50-60^\circ$) газообразного хлора в присутствии катализатора (FeS) получается соединение углерода с хлором — четырёххлористый углерод CCl_4 :



Это вещество — бесцветная и весьма летучая тяжёлая жидкость, но в отличие от сероуглерода она очень инертна и поэтому не опасна в пожарном отношении. Четырёххлористый углерод также является прекрасным растворителем многих веществ (жиров, смол и др.).

Из соединений углерода с азотом практическое значение имеют цианистые соединения ввиду их практической важности. *Цианиды* — соли цианисто-водородной (синильной) кислоты HCN . Они получают теперь синтетически из карбонатов нагреванием их до 1000° с углем в атмосфере азота. Например, цианид натрия NaCN получается по уравнению:



Цианиды представляют собой кристаллические вещества. Из них хорошо растворимы в воде преимущественно цианиды щелочных металлов NaCN , KCN .

Цианисто-водородная (синильная) кислота HCN может быть получена при действии сильных кислот на её соли:



Синильная кислота представляет собой легко испаряющуюся жидкость с характерным запахом горького миндаля. Как кислота, так и её соли являются сильнейшими ядами. Смертельной дозой оказывается 0,1 г вещества. Синильная кислота иногда применяется в борьбе с вредителями. Широкое применение находят её соли, которые в большом количестве употребляются при добыче золота по цианистому способу, а также при гальваническом покрытии металлов (золочении и серебрении) и в других случаях.

Цианиды со многими солями тяжёлых металлов дают очень прочные комплексные соединения. Например, если растворить цианид железа $\text{Fe}(\text{CN})_2$ в растворе цианистого калия, то получится комплексная соль:

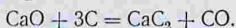


Соль эта жёлтого цвета и под названием *жёлтой кровяной соли* применяется в качестве реактива на ион трёхвалентного железа Fe^{+++} , так как получается характерный осадок синего цвета:

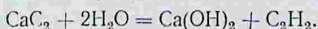


Соль состава $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ под названием *берлинской лазури* применяется как очень стойкая минеральная краска. При пропускании через раствор жёлтой кровяной соли хлора, в результате окисления центрального атома комплекса, выпадает кристаллическая соль красного цвета состава $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, называемая *красной кровяной солью*; она употребляется как реактив на ионы двухвалентного железа Fe^{++} .

Углерод при высокой температуре способен соединяться с некоторыми металлами; такие соединения называются *карбидами*. В результате накаливания смеси окиси кальция с коксом при температуре вольтовой дуги получается серая масса, называемая *карбидом кальция* CaC_2 :



Миллионы тонн этого продукта получают ежегодно. Карбид кальция является исходным веществом для получения аммиака и цианамид кальция, который применяют как удобрение. Теперь же главная масса карбида кальция используется для получения *ацетилена* C_2H_2 . Этот продукт в газообразном состоянии получается при действии воды на карбид кальция.



Ацетилен находит широкое применение при автогенной сварке и резке металлов, так как при его горении развивается температура до 3500° . Ацетилен используется, главным образом, в качестве исходного материала при синтезе разнообразных органических веществ.

§ 3. Органические соединения углерода

Органические соединения — это весьма многочисленные вещества, содержащие в своём составе углерод.

Термин *органические соединения*, как и органическая химия, занимающаяся изучением таких соединений, сохранился с давних пор — ещё с того времени (начало XIX в.), когда всю природу разделяли на мёртвую (или минеральную) и на живую. Считалось, что органические вещества образуются только в результате жизнедеятельного акта животных и растений. Но такое утверждение уже вскоре потерпело поражение. Химик Велер (в 1828 г.) искусственно, из соединений, которые сами были получены из элементов, получил *мочевину* — один из продуктов, вырабатываемых живыми организмами. По мере исследования число подобных фактов всё увеличивалось. В настоящее время искусственным путём готовится огромное количество органических соединений, большая часть которых в организмах даже и не содержится. Теперь принято считать органическими веществами все вещества, содержащие углерод. Таким образом, *органическая химия есть лишь глава химии, занимающаяся изучением соединений углерода*.

Соединений углерода чрезвычайно много. Их насчитывается сотни тысяч, в то время как число всех соединений остальных элементов определяется всего лишь десятками тысяч. Очень большое число известных органических соединений играет исключительную роль в организме животных и растений. Природные горючие газы и нефть, различные красители, каучук, клетчатка, витамины и многие другие органические вещества представляют собой продукты первостепенной важности.

Органические соединения от неорганических отличаются характером связей между атомами в их молекулах. В большинстве случаев эти связи имеют ковалентный характер (гл. II, § 9). Поэтому-то органические соединения обычно не диссоциируют на ионы, и реакции между ними протекают довольно медленно. Другой особенностью органических соединений является их способность при нагревании подвергаться глубоким внутренним превращениям, в результате которых из исходных веществ получаются совершенно новые продукты. При этом важную роль играет степень нагрева и присутствие катализатора.

Чрезвычайно интересной особенностью органических соединений является и то обстоятельство, что органические соединения, имея одинаковый элементарный состав (одну и ту же молекулярную формулу), очень часто обладают совершенно различными физическими и химическими свойствами. Такие соединения называются *изомерными* веществами, или просто *изомерами*. Например, винный спирт и метиловый эфир имеют одну и ту же молекулярную формулу C_2H_6O . Однако это два совершенно различных вещества: винный спирт — жидкость, смешивающаяся с водой в любых отношениях; метиловый эфир — газ, почти нерастворимый в воде. Оба эти вещества отличаются и рядом других свойств.

Явление изомерии и целый ряд других особенностей органических веществ крайне осложняли изучение органических соединений. Лишь в 60-х годах прошлого столетия появилось учение, которое дало возможность разобраться в этом вопросе. Это учение известно под названием *теории химического строения веществ*, творцом которой является А. М. Бутлеров.

Идеи А. М. Бутлерова развивали В. В. Марковников, А. М. Зайцев, А. Е. Фаворский и другие русские учёные.



А. М. Бутлеров
(1828—1886).

Основные положения теории химического строения веществ А. М. Бутлеровым были изложены в 1861 г. в его докладе в Шпейере, где он заявил: «Исходя от мысли, что каждый *химический* атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определённым количеством принадлежащей ему химической силы (сродства), я называю *химическим строением* распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу».

Из этого вытекает, что химические свойства и взаимные отношения веществ обусловлены их химическим строением. Однако понятие о химическом строении веществ не сводится только к представлениям о пространственном расположении атомов в молекуле, на химическую природу оказывает влияние также существование взаимного притяжения между отдельными атомами и атомными группами.

Теория химического строения явилась мощным орудием в познании сложных превращений, особенно органических веществ. Всё последующее развитие теории и практики органической химии шло в свете её основных положений.

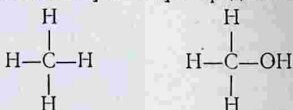
А. М. БУТЛЕРОВ

Александр Михайлович Бутлеров — творец теории химического строения веществ, которая положена в основу современной органической химии и которая дала возможность предсказать существование многих, только впоследствии открытых органических веществ. Органическую химию с новой точки зрения впервые вполне последовательно он изложил в классическом труде «Введение к полному изучению органической химии».

Важнейшими его работами являются исследования правильностей окисления третичных спиртов, гидратации и полимеризации этиленовых углеводородов, в частности изобутилена; получение спиртов при помощи металлоорганических соединений, а также получение сахаристых веществ из формальдегида. Это последнее открыло новые пути в химии углеводов.

Александр Михайлович, будучи учеником Н. Н. Зинина, сам создал блестящую *бутлеровскую школу* химиков-органиков, из которой вышли такие учёные, как В. В. Марковников, А. М. Зайцев, Е. Е. Вагнер, И. И. Канонников, С. И. Реформатский, С. В. Лебедев, А. Е. Фаворский и др.

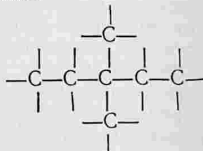
Углерод является почти всегда *четырёхвалентным*. Поэтому он может присоединить четыре различных атома или атомные группы, например: H; Cl; OH; NO₂; NH₂ и др. В органических соединениях обычно принято валентность изображать чёрточками. Строение простейших соединений CH₄ и CH₄O представится так:



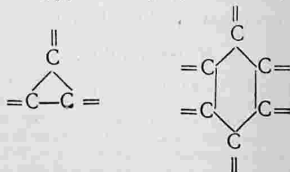
Атомы углерода, соединяясь друг с другом, образуют очень устойчивые *цепи* углеродных атомов. Известно соединение, в котором такая цепь состоит из 70 атомов углерода; оно называется *гептаконтаном* (C₇₀H₁₄₂). Углеродную цепь молекулы этого соединения можно представить так:



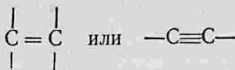
«Открытая» цепь углеродных атомов может усложняться за счёт боковых ответвлений:



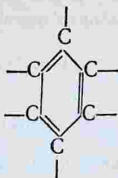
В «открытых» цепях атомы углерода располагаются на концах. Однако возможно такое положение, когда эти крайние атомы связываются друг с другом, образуя «замкнутые» цепи (циклы):



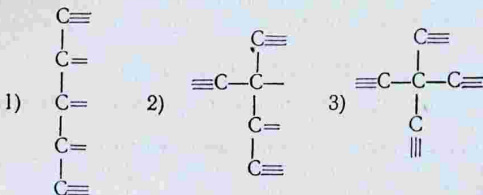
Углеродные атомы на взаимную связь могут тратить и по две, и по три валентности, тогда получаются, как говорят, *многократные* связи, т. е. *двойные* или *тройные*:



В случаях замкнутого строения также могут встречаться многократные связи:



Углеродные атомы в органических веществах могут соединяться друг с другом по-разному. Так, например, соединение состава C_5H_{12} может иметь три разные формы (изомера):



С усложнением цепи углеродных атомов возрастает и число возможных изомеров.

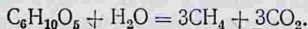
Всё указанное выше даёт возможность понять, почему органические соединения так *многочисленны*.

Органические соединения принято делить на две основные группы, или ряда: 1) соединения *жирного ряда*, имеющие *открытую* цепь углеродных атомов, и 2) соединения *ароматического ряда*, имеющие *циклическое* строение.

§ 4. Углеводороды

Соединения углерода с водородом называются *углеводородами*. Простейший из них болотный газ, или *метан* CH_4 .

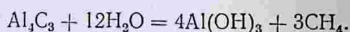
В природе метан образуется при разложении растений без доступа воздуха. Процесс распада основной части растения — клетчатки — происходит обычно под водой при участии бактерий. При этом образуется метан и углекислый газ:



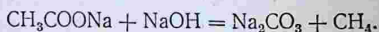
Углекислый газ растворяется в воде, а метан выделяется в виде пузырьков. В шахтах метан, в смеси с кислородом воздуха, образует взрывчатую смесь, так называемый *рудничный газ*.

Газ нефтяных скважин в основном состоит из метана. Такой же состав имеет природный газ, открытый в годы Великой Отечественной войны близ г. Саратова. Запасы этого газа грандиозны. Под давлением до 100 атмосфер он вырывается из скважин и по трубам подаётся к промышленным предприятиям, а также используется для отопления жилых зданий, в том числе и г. Москвы. Газовые выходы вблизи г. Львова с давних пор находят также практическое использование.

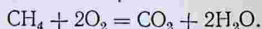
Искусственным образом метан получается при действии воды на карбид алюминия:



В лабораторных условиях метан можно получить нагреванием ацетата натрия с натронной известью:

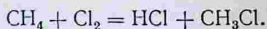


Метан представляет собой бесцветный газ без запаха. Горит он бледноватым пламенем, образуя при этом углекислый газ и воду:



Как отмечалось, с кислородом воздуха метан даёт взрывчатую смесь.

В соответствующих условиях метан может реагировать со свободными галогенами, при этом происходит реакция замещения водорода метана атомом галогена:



Получается газ — хлористый метил CH_3Cl , употребляющийся при местной анестезии. В результате дальнейшего замещения атомов водорода хлором можно получить такой ряд продуктов:

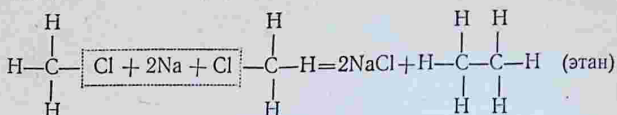


О четырёххлористом углероде CCl_4 было указано выше.

Хлороформ CHCl_3 — тяжёлая летучая жидкость, применяющаяся для общей анестезии организма при сложных хирургических операциях. Соответствующее йодопроизводное метана *йодоформ* CHI_3 представляет собой светложёлтый порошок с характерным запахом. Йодоформ употребляется в качестве антисептика для присыпки ран.

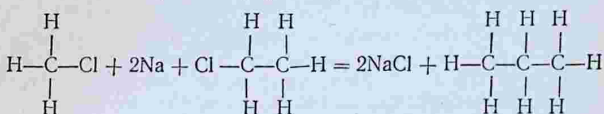
Помимо самостоятельного значения, галогенопроизводные метана и вообще углеводороды играют большую роль в синтезе более сложных органических соединений. Так, например, при взаимодействии хлористого метила с металлическим натрием последний, обладая большей степенью сродства к хлору, отнимает его от хло-

ристого метила и соединяется с ним в молекулы NaCl, а остатки CH_3 , не способные к самостоятельному существованию, объединяются с образованием нового более сложного члена ряда углеводородов — *этана* C_2H_6 :



Этан по своим свойствам сильно напоминает метан. В нём можно также один атом водорода сравнительно легко заместить атомом хлора, в результате чего получается *хлористый этил* $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$.

По реакции, аналогичной с предыдущей, можно осуществить синтез ещё более сложных углеводородов. Если исходить из двух различных молекул — хлорпроизводных метана и этана:



получается газообразный продукт, называемый *пропаном* C_3H_8 . Свойства пропана очень сходны со свойствами его аналогов — метана и этана.

Подобным образом могут быть получены все насыщенные углеводороды так называемого *парафинового ряда*, отвечающего общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Все углеводороды этого ряда характеризуются открытой цепью углеродных атомов. В молекулах этих соединений на связь углеродных атомов друг с другом затрачивается только одна единица валентности. В таблице приводятся некоторые углеводороды парафинового ряда:

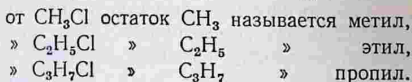
Таблица 38

Количество атомов углерода	Название углеводородов	Формула	Температура плавления
1	Метан	CH_4	-184°
2	Этан	C_2H_6	-172°
3	Пропан	C_3H_8	-168°
4	Бутан	C_4H_{10}	-135°
5	Пентан	C_5H_{12}	-130°
6	Гексан	C_6H_{14}	-95°
7	Гептан	C_7H_{16}	-91°
8	Октан	C_8H_{18}	-57°
10	Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-30°
20	Эйкозан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	$+36^\circ$
50	Пентаконтан	$\text{C}_{50}\text{H}_{102}$	$+92^\circ$
70	Гептаконтан	$\text{C}_{70}\text{H}_{142}$	$+105^\circ$

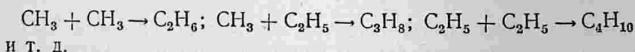
При температуре 20° первые четыре члена этого ряда — газы, C_5H_{12} до $C_{16}H_{34}$ — жидкости, а соединения, содержащие в молекуле более 16 углеродных атомов, — твёрдые вещества.

Все углеводороды парафинового ряда в химическом отношении являются в обычных условиях мало деятельными веществами. В приведённом ряду углеводородов каждый последующий член отличается от своего предыдущего на одну и ту же группу CH_2 . Такой ряд называется *гомологическим*. Состав любого члена гомологического ряда метана может быть легко вычислен, исходя из общей формулы; так, для $n = 15$ получим формулу пентадекана $C_{15}H_{32}$.

Выше приводились уравнения реакций образования углеводородов в результате связывания металлическим натрием атомов хлора; при таких реакциях получались одновалентные остатки:

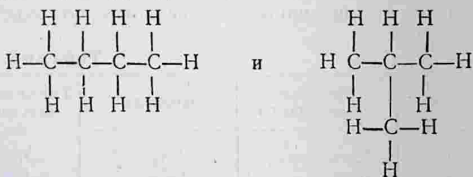


Эти остатки называются *радикалами (R)*; они так же, как и водный остаток (гидроксил — OH), не способны к самостоятельному существованию и поэтому, в случае их возникновения, объединяются в пары с образованием более сложных молекул:



Радикалы входят в состав различных молекул всегда как целая группа.

Рассмотренные структурные формулы первых трёх углеводородов имели *нормальное строение*, их углеродные атомы располагались в виде цепочки. Для следующего, четвёртого члена ряда — *бутана* (C_4H_{10}), наряду с нормальной (1), может существовать ещё и другая (2) структура:



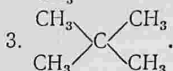
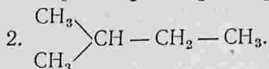
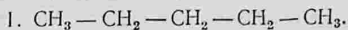
1. Нормальный бутан
(t кипения $+1^{\circ}$)

2. Изобутан
(t кипения $+17^{\circ}$)

Оба эти вещества состоят из одного и того же числа одинаковых атомов, их эмпирическая формула одна и та же: C_4H_{10} . Однако строение у них различное, и это сказывается на их физических и химических свойствах.

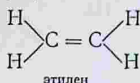
Вещества, подобно этим двум бутанам, имеющие одинаковую эмпирическую формулу, но разное строение, как было уже сказано раньше, называются *изомерами*.

Число изомерных форм резко возрастает усложнением углеродной цепи. Следующий углеводород *пентан* (C_5H_{12}) имеет три изомера:



Гексан C_6H_{14} существует уже в пяти изомерных формах, а у углеводорода состава $C_{13}H_{28}$, согласно теории строения, возможно ожидать существования 802 изомеров.

Кроме рассмотренных выше предельных соединений, существуют ещё и непредельные углеводороды, т. е. такие, у которых углеродные атомы объединяются при посредстве двойной и тройной связи, как, например, у *этилена* C_2H_4 и *ацетилена* C_2H_2 :



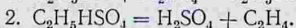
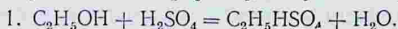
этилен



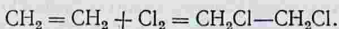
ацетилен

Углеводороды *этиленового* ряда, называемые *олефинами*, характеризуются общей формулой C_nH_{2n} . Важнейшими представителями этого ряда являются: *этилен* C_2H_4 , *пропилен* C_3H_6 , *бутилен* C_4H_8 , *амилен* C_5H_{10} , *гексилен* C_6H_{12} и т. д.

Простейший из ненасыщенных углеводородов — *этилен* — содержится в светильном газе. Он может получаться в результате отнятия элементов воды от винного спирта при нагревании его с серной кислотой. Реакция протекает в две стадии; сначала получается *этилсерная кислота* $C_2H_5HSO_4$, которая затем разрушается:



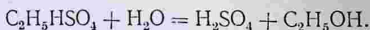
Этилен собирается над водой, в которой он мало растворим. Это вещество представляет собой бесцветный газ с характерным сладковатым вкусом, неядовит, но обладает анестезирующим действием. Горит *этилен* коптящим пламенем. Смесь равных объёмов *этилена* и *хлора* на свету превращается в маслянистую жидкость — *дихлорэтилен* $C_2H_4Cl_2$:



Газообразный *этилен* применяется для быстрого дозревания фруктов и некоторых овощей. Недозревшие плоды *цитрусовых* (апельсины, лимоны) и др. помещаются в камеры, содержащие *этилен* (1 часть на 3000 частей воздуха). Нахождение плодов в течение нескольких дней в этих условиях приводит к полному их дозреванию.

Этилен, как и вообще ненасыщенные углеводороды, в отличие от парафинов, обладает большой склонностью к реакциям присоединения. Это связано с тем, что происходит разрыв двойной связи с переходом её в одинарную, а освободившаяся валентность у углерода обеспечивает присоединение к нему других атомов и особенно легко — галогенов.

В серной кислоте этилен растворяется; этим обстоятельством пользуются для технического получения винного спирта из этилена, выделяющегося вместе с другими газами при коксовом производстве. Образующаяся этилсерная кислота при кипячении разлагается на серную кислоту и спирт:



Соответствующие гомологи этилена могут быть получены путём замещения в нём атомов водорода радикалами: CH_3 , C_2H_5 и др.

Для бутилена C_4H_8 возможно существование трёх изомеров:

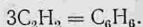
1. $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5$.
2. $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$.
3. $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$.

Изомеров у амилена C_5H_{10} пять, а у более сложных углеводородов их число всё возрастает.

Ещё более непредельными являются углеводороды *ряда ацетиленов* $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, общая формула которых $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Простейший из них ацетилен имеет такую формулу строения: $\text{CH} \equiv \text{CH}$.

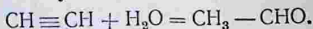
Ацетилен получается, как это отмечалось в § 2, действием воды на карбид кальция. Соответствующие члены гомологического ряда получают также заменой водородного атома на радикал. Так, второй член ряда — *аллилен* C_3H_4 — имеет такое строение: $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$. Начиная с третьего члена ряда, появляются изомерные формы.

Ацетилен в огромных количествах применяется для синтеза органических веществ. При нагревании до температуры красного каления ацетилен полимеризуется, образуя бензол:



Изучением полимеризации ацетиленов и его производных с исключительным успехом занимался А. Е. Фаворский, а в настоящее время продолжают заниматься его ученики.

М. Г. Кучеров открыл очень важную реакцию. Сущность этой реакции состоит в следующем. В присутствии солей окиси ртути вода легко присоединяется к ацетиленовым углеводородам. При этом из ацетиленов получается ацетальдегид:



При восстановлении ацетальдегида получается этиловый спирт $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$, а при окислении — уксусная кислота $\text{CH}_3 - \text{COOH}$.

А. Е. ФАВОРСКИЙ

Будучи учеником А. М. Бутлерова, Алексей Евграфович Фаворский являлся достойным продолжателем его идей. Работы А. Е. над внутримолекулярными превращениями (изомеризациями) ацетиленовых углеводородов создали ему заслуженную славу талантливого и оригинального экспериментатора. Исследование двузамещённых ацетиленовых углеводородов с хлорноватистой кислотой не только открыло новый синтез дихлоркетонов, но оказало большое влияние на развитие синтетической органической химии и привело к получению важнейших соединений для техники — кислот акрилового ряда. На основе производных акриловых кислот теперь готовятся прозрачные и твёрдые пластические массы, находящие большое практическое применение. Лаки из акриловых смол очень стойки и применяются для покрытия разнообразных материалов.

Теоретические исследования А. Е. позволили также осуществить синтез ряда важнейших промышленных продуктов: изопренового каучука, органического стекла, пластмасс, склеивающих веществ и др.

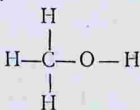


А. Е. Фаворский
(1860—1945).

§ 5. Спирты

Спиртами, или *алкоголями*, называются соединения, образующиеся из углеводородов путём замещения одного или нескольких атомов водорода на гидроксил OH . Однако при растворении в воде спирты ионов OH^- не образуют, а поэтому они не имеют основных свойств.

Простейшим представителем этого класса соединений является *метилловый спирт* CH_3OH :



Метилловый спирт получается при сухой перегонке дерева и называется поэтому также *древесным спиртом*. Этот спирт теперь получается преимущественно синтетическим путём. Так, при кипячении хлористого метила с раствором едкого натра происходит замещение хлора на гидроксил, в результате чего образуется метилловый спирт:



Метилловый спирт может быть синтезирован и из водяного газа при температуре 400° и давлении в 50 атмосфер, в присутствии катализатора (смеси окислов цинка и хрома или меди):



Применяется метилловый спирт в качестве растворителя смол

и камеди, при производстве лаков, политуры, различных красок и препаратов, а также в качестве добавки для денатурирования этилового спирта. Метиловый спирт ядовит, при внутреннем употреблении вызывает слепоту и смерть.

Этиловый, или винный спирт C_2H_5OH получается при брожении сахаров. При производстве спирта исходят не из сахара, а из крахмала $(C_6H_{10}O_5)_n$, содержащегося в клубнях картофеля или зёрнах кукурузы, пшеницы и др.

Этиловый спирт находит очень широкое применение в качестве растворителя и исходного вещества для приготовления водки и других спиртных напитков. Растворением в спирте душистых веществ получают одеколон, духи и другие парфюмерные товары.

Метиловый и этиловый спирты имеют в составе своей молекулы только один водородный атом, замещённый на гидроксильную группу (ОН). Поэтому эти спирты и им подобные называются *одноатомными*. Одноатомные спирты, содержащие группу CH_2-OH , называются *первичными*, содержащие группу $CH-OH$ — *вторичными* и группу $C-OH$ — *третичными*.

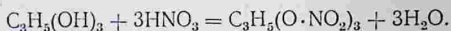
В зависимости от числа гидроксильных, входящих в состав молекулы спирта, последние могут быть двухатомными и вообще *многоатомными*.

Представителем многоатомных спиртов является глицерин:



Глицерин получается при расщеплении жиров и при брожении углеводов. Это сиропообразная жидкость, сладкая на вкус, хорошо смешивающаяся с водой. Глицерин применяется в пищевой промышленности, парфюмерии, медицине.

Чистый глицерин в результате обработки его смесью азотной и серной кислот (взятых в отношении 1 : 3) превращается в азотно-кислый эфир глицерина — *нитроглицерин*:



Нитроглицерин — маслообразная слегка жёлтая сладковатая жидкость, сильно взрывчатое вещество. Главное применение этот продукт находит в производстве динамитов, в нитроглицериновых порохах и в качестве добавок к аммиачно-селитренным взрывчатым веществам. В незначительных количествах нитроглицерин применяется в медицине при болезни сердца.

Динамит получается при пропитывании нитроглицерином пористых веществ, например угля, кремнистых земель и др. В таком состоянии нитроглицерин не теряет своих взрывчатых свойств, но более удобен при транспортировке и менее чувствителен к ударам. Динамит применяется для подрывных работ.

В зависимости от количества и состава поглотителей нитроглицерина получаются различные динамиты. При растворении в нитроглицерине нитроклетчатки получается очень взрывчатое вещество — *гремучий студень*, применяющийся для подрывания самых прочных горных пород, таких, как гранит и др.

Эфиры. Эфирами называются такие соединения, в составе которых два органических радикала (CH_3 ; C_2H_5 ; C_3H_7 и т. п.) соединены друг с другом через атом кислорода. Если обозначить соответствующие радикалы через R и R' , то в общем виде формула эфира представится так:



Эфиры можно рассматривать как продукты замещения водорода в гидроксиле спирта на радикал. Различают эфиры: *метилловый* $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$, *метилэтиловый* $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ и т. д.

Наиболее важным из простых эфиров является этиловый или так называемый *серный эфир* $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$.

Этиловый эфир получается отнятием воды от этилового спирта (дегидратацией) в присутствии концентрированной серной кислоты:



Смесь этилового спирта с крепкой серной кислотой нагревается до 140° . Получившийся эфир отгоняется, промывается водой и сушится хлористым кальцием.

Этиловый эфир представляет собой легко подвижную летучую жидкость с характерным запахом и низкой температурой кипения ($+34,5^\circ$). Пары эфира чрезвычайно легко воспламеняются.

Эфир находит широкое практическое применение как растворитель жиров, масел и смол. Смесь его со спиртом служит растворителем для нитроцеллюлозы. Он идет также на приготовление лекарств; так, например, капли Гофмана представляют собой смесь эфира со спиртом. Тщательно очищенный эфир применяется как наркотическое средство при хирургических операциях.

Альдегиды. Альдегидами называются органические соединения, в составе молекулы которых имеется одновалентная группа

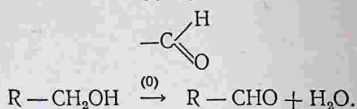


которая связана с углеводородным радикалом или с атомом водорода. Общая формула альдегидов может быть выражена так:

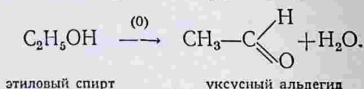
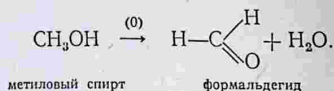


Альдегиды являются продуктами начального окисления первичных спиртов. Входящая в состав спирта группа CH_2OH под

действием окислительного реагента теряет два водородных атома и переходит в альдегидную группу

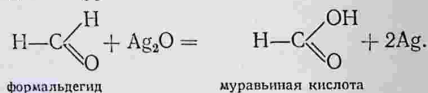


В результате процесса окисления метилового и этилового спиртов получаются соответствующие альдегиды:



Названия альдегидов производятся от тех органических кислот, в которые они превращаются при окислении.

Альдегиды, благодаря наличию двойной связи, относятся к наиболее реакционноспособным органическим веществам. При переходе двойной связи в простую, за счёт освобождающейся валентности, происходит присоединение различных атомов и радикалов. Альдегиды способны очень легко окисляться, превращаясь при этом в соответствующие кислоты — они являются энергичными восстановителями. На этом свойстве основан метод серебрения поверхности стекла зеркал, сосудов Дьюара и ёлочных украшений. Эта реакция, носящая название «реакция серебряного зеркала», идёт по уравнению:



Эта реакция применяется для обнаружения в органических веществах альдегидной группы.

Очень важное практическое значение имеет простейший из альдегидов — *формальдегид*, или муравьиный альдегид HCON . Он получается при пропускании паров метилового спирта в смеси с воздухом над раскалёнными докрасна медными стружками. При этих условиях происходит отнятие водорода от спирта с образованием альдегида:

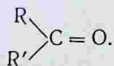


Формальдегид представляет собой газ с характерным резким запахом. Его водный раствор — формалин — обладает антисептическим и дезинфицирующим свойством.

А. М. Бутлеров открыл, что газообразный формальдегид при обыкновенной температуре сам собой легко полимеризуется, т. е. получается соединение, имеющее тот же состав, но более высокий молекулярный вес. Образуется полимер в виде твёрдого белого порошка состава $(\text{CH}_2\text{O})_n$.

В больших количествах формальдегид применяется при производстве искусственных смол и пластических масс. Например, бакелит-смола получается при обработке фенола или крезола формальдегидом в присутствии аммиака. Вводя в состав бакелитовых смол различные наполнители, волокнистые вещества и красители, получают разнообразные пластические массы. Это вещества, которые благодаря своей пластичности в первой стадии их приготовления могут легко формоваться. Разнообразнейшие изделия из таких масс получают простым прессованием, что обеспечивает их массовое производство. Изделия из пластических масс обладают целым рядом ценнейших свойств. Они стойки по отношению к кислотам, не плавятся, не растворяются в органических растворителях, обладают электроизолирующими свойствами.

Кетоны. Кетонами называются органические соединения, у которых два радикала соединены между собой посредством *карбонильной группы* ($>\text{CO}$). Состав молекулы кетонов выражается общей формулой:



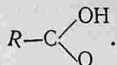
Названия кетонов образуются по входящим в состав кетона органическим радикалам. Соединение состава $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$ называется *метилэтилкетон*ом.

В химическом отношении кетоны менее активны, чем альдегиды, в частности они не восстанавливают аммиачный раствор окиси серебра.

Одним из наиболее важных соединений этого класса является *диметилкетон* $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, обычно называемый *ацетоном*. Ацетон образуется вместе с другими продуктами при сухой перегонке дерева. Ацетон представляет собой бесцветную жидкость с неприятным запахом, кипящую при $+57,5^\circ$. Он является прекрасным растворителем для многих органических веществ. Употребляется ацетон также как полупродукт при разнообразных синтезах органических веществ. Производное ацетона *бромацетон* $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Br}$ обладает удушающим свойством и вызывает слезотечение. Бромацетон употреблялся в первую мировую войну в качестве ОВ.

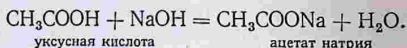
Органические кислоты. Органические кислоты от рассмотренных классов кислородсодержащих органических соединений отличаются тем, что в состав их молекул входит характерная группа с вдвое большим числом кислородных атомов, называемая *карбоксильной* — COOH . В состав молекулы органической кислоты может входить одна или несколько таких групп. Если через R обозначить орга-

нический радикал или водородный атом, то в общем виде формулу органических кислот можно выразить так:



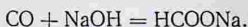
У органических, как и минеральных, кислот водородный атом может быть замещён на металл. При этом получают соли органических кислот.

Для органических кислот также характерна реакция нейтрализации. Например, уксусная кислота CH_3COOH с раствором едкого натра взаимодействует по такому уравнению:



В зависимости от числа карбоксильных групп, входящих в состав молекул органических кислот, последние могут быть одноосновными, двухосновными и т. д. Примером одноосновных кислот могут служить муравьиная и уксусная кислоты.

Муравьиная кислота HCOOH — это жидкость с резким запахом. Она содержится в жале насекомых (пчёл, ос и др.), а также в теле красных муравьёв. Натриевая соль муравьиной кислоты HCOONa получается пропусканием окиси углерода над нагретым едким натром:



Соли муравьиной кислоты, называемые *формиатами*, также как и сама кислота, обладают сильными восстановительными свойствами, поэтому они применяются при крашении тканей. Раствор муравьиной кислоты в воде (1%) носит название «муравьиного спирта» и применяется как лечебное средство при ревматизме.

Уксусная кислота CH_3COOH получается из продуктов сухой перегонки лиственных пород. Она получается также при окислении винного спирта (в разбавленных растворах) кислородом воздуха под действием особых бактерий, вызывающих уксуснокислое брожение. Бактерии эти, называемые «уксусным грибом», вызывают скисание виноградного вина, дешёвые сорта которого специально подвергают этой операции для того, чтобы получить винный уксус. В больших количествах уксусная кислота получается синтетическим путём из ацетилена.

Чистая уксусная кислота в безводном состоянии застывает при комнатной температуре и поэтому называется *ледяной уксусной кислотой*. В продажу она поступает в виде 80-процентного водного раствора — «уксусной эссенции», из которой при разбавлении водой готовят столовый уксус, употребляемый как вкусовое вещество. Уксусная кислота находит широкое промышленное применение при разнообразных синтезах в фармацевтическом, лакокрасочном и других производствах.

Высшими представителями одноосновных кислот являются *пальмитиновая кислота* $C_{15}H_{31}COOH$, *стеариновая кислота* $C_{17}H_{33}COOH$ и *олеиновая кислота* $C_{17}H_{33}COOH$.

Эти кислоты вместе с глицерином входят в состав растительных и животных жиров, поэтому весь этот ряд кислот называется «жирными» кислотами. Действием перегретого водяного пара, а также нагреванием с кислотами жиры могут быть разложены на глицерин, растворяющийся в воде, и кислоты, всплывающие над водою.

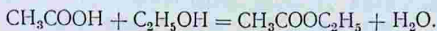
В чистом виде пальмитиновая и стеариновая кислоты представляют собой твёрдые вещества и идут на приготовление стеариновых свечей.

Примером двухосновной кислоты может служить *щавелевая кислота* $\begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$, содержащаяся во многих растениях.

Органических кислот очень много; в большом числе случаев они играют важную роль в живом организме и находят широкое практическое применение.

Сложные эфиры. В органических кислотах водород карбоксильной группы может замещаться не только металлом, но и органическим радикалом. В последнем случае получаются вещества, называемые *сложными эфирами*, их общая формула $RCOOR'$.

Сложные эфиры получаются при взаимодействии кислот со спиртами. Например, уксусная кислота с этиловым спиртом даёт сложный эфир — *этилацетат* $CH_3COOC_2H_5$:



Процесс образования сложного эфира называется *этерификацией*; внешне он напоминает реакцию нейтрализации, протекающую между кислотой и основанием. Так как спирт не является электролитом и в воде не диссоциирует, то реакцию этерификации приходится проводить длительное время при нагревании. Водоотнимающим средством в этом процессе является серная кислота.

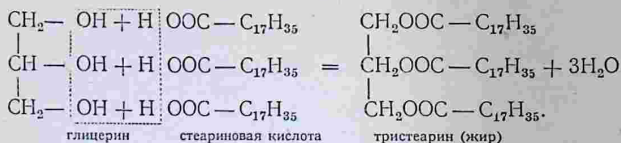
Сложные эфиры органических кислот представляют собой бесцветные легколетучие жидкости, плохо растворимые в воде. В большинстве своём эти вещества обладают приятным запахом. Запах цветов и фруктов объясняется наличием в них, наряду с эфирными маслами, сложных эфиров.

Многие сложные эфиры находят применение для изготовления ароматических эссенций, парфюмерных изделий, фруктовых вод и спиртных напитков. Среди таких эфиров можно отметить: *муравьиноэтиловый эфир* $HCOOC_2H_5$, имеет приятный ароматный запах; *уксусноизамиловый эфир* $CH_3COOC_5H_{11}$, является составной частью грушевой эссенции; *масляноэтиловый эфир* $CH_3CH_2COOC_2H_5$, имеет запах ананаса и др.

Жиры. Все жиры, как животного, так и растительного происхождения, представляют собой смеси сложных эфиров трёхатомного спирта (глицерина) и какой-либо одноосновной жирной кислоты. Такие эфиры называются *глицеридами*.

Важнейшими кислотами, входящими в состав жиров, являются: из предельных — пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$ и стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$, а из непредельных — олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$ и линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$.

Образование жира, например глицеринового эфира стеариновой кислоты, можно представить схематически в виде такой реакции:

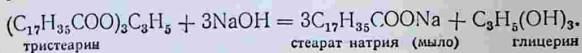


Жиры, в которых преобладают сложные эфиры предельных жирных кислот, *тристеарин* $(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5$ и *трипальмитин* $(C_{15}H_{31}COO)_3C_3H_5$, представляют собой твёрдые вещества; к их числу относится говяжий жир, свиное и баранье сало, кокосовое масло и др. В коровьем масле, наряду с указанными жирами, содержится ещё жир *триолеин* $(C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5$ и около 5% *бутирина* $(C_4H_7COO)_3C_3H_5$, представляющего собой сложный эфир масляной кислоты C_3H_7COOH .

Растительные жиры чаще всего бывают жидкими веществами; они состоят преимущественно из сложных эфиров с непредельными жидкими кислотами. Льняное, конопляное и маковое масло в значительных количествах (50% и выше) содержат жир *трилинolen* $[(C_{17}H_{31}COO)_3C_3H_5]$. В состав последнего входит линоленовая кислота $C_{17}H_{29}COOH$, которая является ещё более непредельной, чем олеиновая.

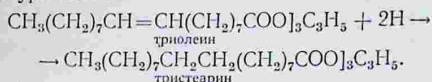
Масла, содержащие непредельные жирные кислоты, называются *высыхающими*, так как они вследствие окисления кислородом воздуха твердеют. Тонкий слой такого масла превращается в эластичную прозрачную плёнку. Процесс «высыхания» сильно ускоряется при введении небольших количеств сиккатива — окиси марганца или свинца, которые играют в этом случае роль катализатора. Высыхающие масла находят широкое применение в лако-красочной промышленности. Масляные краски готовятся на такого рода маслах, предварительно сваренных с сиккативом. При изготовлении клеёнки и линолеума ткань покрывается смесью льняного масла с различными наполнителями.

Жиры являются не только пищевыми продуктами; они используются промышленностью для самых разнообразных целей и прежде всего для получения мыла. Мылом называется натриевая или калиевая соль жирной кислоты $C_{17}H_{35}COONa$ и $C_{15}H_{31}COONa$. Получаются такие соли в результате *омыливания* сложного эфира (жира) при кипячении последнего с раствором едкой щёлочи:



В растворе содержатся мыло и глицерин. Мыло выделяется из раствора в твёрдом состоянии. После добавления к нему поваренной соли происходит процесс так называемого «высаливания». На специальных мыловаренных заводах готовятся в больших количествах различные сорта мыла (туалетного, стирального, медицинского).

Лучшие сорта мыла готовятся из твёрдых предельных жиров. С этой целью растительные масла, содержащие жидкие жиры, превращают в твёрдые. Процесс, вызывающий такое превращение, называется *гидрогенизацией*. Гидрогенизация жира состоит в присоединении атомов водорода по месту двойных связей к молекулам непредельных жиров. Подлежащий гидрированию жир в закрытых автоклавах нагревают до 200° в присутствии катализатора (мелко раздроблённого никеля). В автоклав поступает газообразный водород. Схематически процесс гидрирования можно представить следующим уравнением:

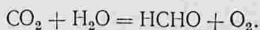


Процесс гидрогенизации жиров ведётся в больших масштабах на специальных заводах. У нас в Союзе гидрогенизации подвергается подсолнечное и хлопковое масло. Полученный твёрдый жир, так называемый «саломас», применяется в мыловаренном производстве. Лучшие сорта такого продукта с низкой температурой плавления идут на приготовление маргарина, а также употребляются в кондитерском деле.

§ 6. Углеводы

Углеводы образуются в растительных организмах. Зелёные листья растений содержат мельчайшие тельца — *хлоропласты*, внутри которых находится вещество зелёного цвета — *хлорофилл*. Под влиянием солнечных лучей при непосредственном участии хлорофилла углекислый газ и вода в растении превращаются в углеводы. Этот биохимический процесс, называемый *ассимиляцией* углекислого газа, является основой жизни высокоорганизованных существ, какими являются животные и человек. Жизнь на Земле скоро прекратилась бы, если бы остановилась созидательная работа хлоропластов.

Процесс ассимиляции растениями сопровождается выделением кислорода. Согласно наиболее распространённому воззрению, углекислый газ с водой образуют промежуточное соединение, — формальдегид HCHO:



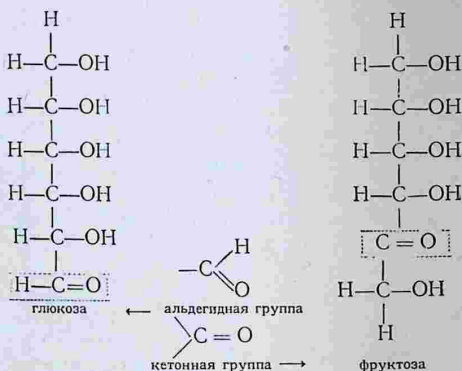
В дальнейшем молекулы формальдегида полимеризуются с образованием простейшего из углеводов — глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:



Впервые синтетическим путём простейший углевод был получен А. М. Бутлеровым при конденсации муравьиного альдегида под влиянием известковой воды. При этих условиях наряду с углеводом получается смесь оксиальдегидов $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CHO}$ и оксикетонов $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{OH}$.

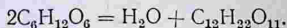
Глюкоза, или виноградный сахар, — белое кристаллическое вещество, как и все сахара, хорошо растворима в воде, обладает сладким вкусом, содержится в больших количествах в соке винограда, груш, яблок и в других фруктах, а также у животных — в крови, в печени, в мышцах, в моче (у диабетиков). Вместе с *фруктозой*, или плодовым сахаром $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, глюкоза относится к простейшим углеводам — *моносахаридам*.

Глюкоза и фруктоза являются пятиатомными спиртами. Вместе с тем глюкоза является альдегидом, а фруктоза кетоном. Различие в составе этих сахаров можно видеть, сравнив их структурные формулы:



Тростниковый или *свекловичный* сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, а также *молочный сахар*, имеющий тот же молекулярный состав, являются представителями *дисахаридов*. Их строение очень сложное. В составе молекулы тростникового сахара отсутствуют альдегидные и кетонные группы.

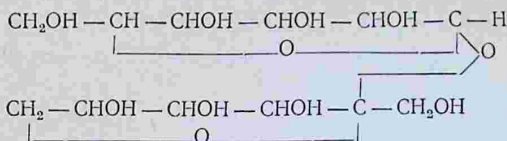
Дисахариды можно рассматривать как ангидрид моносахаридов. Их образование из простейших сахаров происходит с отщеплением молекулы воды от двух молекул моносахарида:



Под действием разбавленных минеральных кислот при кипячении происходит обратный процесс — *гидролиз*, т. е. молекула дисахарида присоединяет одну молекулу воды и распадается на две молекулы моносахарида:



Например, молекула тростникового сахара при гидролитическом расщеплении даёт молекулу глюкозы и молекулу фруктозы. Строение молекулы тростникового сахара можно выразить формулой:



Тростниковый сахар в готовом виде содержится в сахарном тростнике, свекловице, моркови, в соке берёзы, клёна и других растений. Выделенный в чистом виде, он представляет собой сладкое кристаллическое вещество белого цвета; при 160° он плавится и при застывании образует стекловидную массу, называемую *жжёным* сахаром. Нагревание сахара выше температуры плавления вызывает его потемнение и появление горького привкуса. Это явление называется *карамельзацией* сахара.

Тростниковый сахар является одним из главных пищевых продуктов. У нас в Союзе он получается из сахарной свёклы, содержащей в клеточном соке 15—20% сахара. В дореволюционное время районы свеклосеяния ограничивались преимущественно Украиной; в последующий период сахарная свёкла широко распространилась в средней чернозёмной полосе, на Кубани и Северном Кавказе, а за период Великой Отечественной войны — в районах Средней Азии.

На сахарных заводах из свекловичной стружки в диффузорах, работающих по принципу противотока, извлекается клеточный сок, содержащий вместе с сахаром кислоты, белки и красящие вещества. Эти примеси удаляются обработкой сока известью, которая и осаждает их в виде известковых солей. При такой обработке часть сахара переходит в сахарааты, которые разрушаются при последующем пропускании углекислого газа (сатурация).

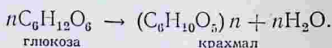
После такой обработки сок отфильтровывают и выпаривают в вакуум-аппаратах при низкой температуре и давлении. Из густого сиропа выделяются кристаллики сахара, которые отделяются при помощи центрифуг от некристаллизующейся темнубурой сиропообразной жидкости. Выделяющийся *сахарный песок* недостаточно чист и окрашен в темнокоричневый цвет. Его *рафинируют*: растворяют в воде и затем фильтруют через слой костяного угля, прозрачный сироп снова кристаллизуют повторным выпариванием. При выпаривании у сиропа опять появляется желтизна; чтобы и её уничтожить, добавляют немного ультрамарина (синьки). Получающийся насыщенный сахарный раствор разливается в формы, где после продолжительного отстаивания (10—15 часов) масса затвердевает. После специальной промывки кристаллической массы и её просушки готовый сахар-*рафинад* поступает в продажу в виде конических «голов» или распиленным на куски.

Молочный сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$ получается из молочной сыворотки после её выпаривания. Очищенный перекристаллизацией от примеси минеральных солей, молочный сахар представляет собой более кристаллическое вещество, менее сладкое, чем тростниковый сахар. В присутствии особого фермента молочный сахар под влиянием дрожжей подвергается молочному брожению; образуется спирт и молочная кислота. Этим путём из молока кобыл, особенно богатого молочным сахаром, готовится напиток *кумыс*, употребляющийся как слабоалкогольный и лечебный напиток.

Полисахариды также могут рассматриваться как ангидриды моносахаридов. Главные представители полисахаридов: крахмал и клетчатка. Простейший состав полисахаридов выражается формулой $C_6H_{10}O_5$, но действительный состав их очень сложен вследствие полимеризации молекул. Поэтому формула полисахаридов имеет следующий вид: $(C_6H_{10}O_5)_n$. Для различных полисахаридов число молекул (n) может меняться в довольно широких пределах.

Изучением строения и свойств углеводов много занимались наши учёные П. П. Шорыгин и С. Н. Ушаков.

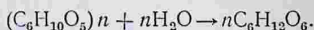
Процесс образования полисахаридов можно представить таким образом, что несколько молекул глюкозы, соединяясь вместе, отщепляют элементы воды:



Крахмал в виде зёрен содержится во всех зелёных частях растений. Он накапливается в течение жизни растения, главным образом в тех его органах, которые служат как бы складами запасных веществ (клубни, корни, плоды и семена). Вместе с другими веществами крахмал употребляется нами в пищу. В чистом виде крахмал получается из картофеля (картофельная мука), риса, пшеницы и кукурузы. В организме человека крахмал под влиянием энзимов легко превращается в сахар и таким образом становится питательным веществом.

Крахмал можно обнаружить специфической для него реакцией — действием на йод: образуется интенсивно синее окрашивание, исчезающее при нагревании и восстанавливающееся при последующем охлаждении.

При определённых условиях молекула крахмала присоединяет элементы воды и превращается в глюкозу:



Этот процесс идёт при созревании плодов. Поэтому-то спелые плоды (клубника, виноград и др.) сладки на вкус. При температуре ниже 0° клубни картофеля постепенно приобретают сладкий вкус, что объясняется частичным превращением их крахмала в сахар. При кипячении с разведёнными растворами минеральных кислот крахмал также может присоединять воду и превращаться в виноградный сахар.

Существует специальная отрасль промышленности (крахмалопаточная), которая осуществляет такого рода процесс превращения крахмала в сахар. В производственных условиях раствор крахмального сахара концентрируется до консистенции густого сиропа и в таком виде поступает в продажу под названием крахмальной патоки. Патока служит заменителем натурального мёда и применяется в кондитерском производстве для варки варенья, при изготовлении конфет, пряников и т. п. Кроме того, крахмальная патока служит для приготовления карамели.

Наряду с крахмалом в зелёных частях растений образуется ещё и целлюлоза, молекулы которой имеют одинаковую химическую формулу с молекулами крахмала, а именно $(C_6H_{10}O_5)_n$. Из целлюлозы в основном состоят клеточные стенки растительных тканей и поэтому это вещество ещё называют клетчаткой. Вата, получающаяся из волокна хлопка, может служить примером почти чистой клетчатки.

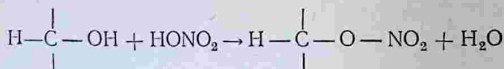
Древесная масса кроме клетчатки содержит ещё около 30% инкрустирующих её веществ; основное из них называется лигнином. Именно это вещество придаёт несущим частям растений необходимую прочность и жёсткость. Однако при получении клетчатки из древесины инкрустирующие вещества приходится удалять. Это достигается разными способами: лучшим из них является способ «сульфитной» варки. Размельчённая древесина разваривается с раствором $Ca(HSO_3)_2$ в освинцованных железных котлах под давлением в 3 атмосферы. В процессе такой обработки инкрустирующие вещества переходят в растворимое состояние, а освободившаяся клетчатка под влиянием образующегося SO_2 отбеливается. Отбеленная и промытая клетчатка представляет собой белую волокнистую массу. Отделённые от клетчатки растворы также находят важное применение. Содержащиеся в них в растворённом состоянии инкрустирующие вещества обладают клеящей способностью. Такие растворы называются «сульфитными щёлоками»; они применяются при изготовлении земляных форм в металлургической промышленности.

Простейшая формула клетчатки одинакова с формулой крахмала, но расположение атомов в молекулах различно. Вследствие этого клетчатка резко отличается от крахмала. Клетчатка совершенно не переваривается в пищеварительных органах человека и поэтому не представляет собой питательной ценности. Крахмал сравнительно легко превращается в растворимое состояние, клетчатку же можно растворить только в специальных растворителях, например в реактиве, представляющем собой аммиачный раствор окиси меди. Из такого раствора клетчатка может быть выделена обратно действием кислот. На этом основан медноаммиачный способ получения искусственного шёлка. В уксусной кислоте клетчатка разваривается и образует ацетилцеллюлозу.

Клетчатка в виде хлопкового волокна употребляется для производства текстильных изделий, древесная клетчатка идёт для

приготовления различных сортов бумаги и искусственного шёлка. Природная древесина, состоящая в основном из клетчатки, служит сырьём для деревообделочной промышленности.

При действии смеси крепких азотной и серной кислот на целлюлозу, за счёт отщепления воды из спиртовых гидроксильных групп целлюлозы и гидроксильных групп азотной кислоты, происходит образование нитроцеллюлозы по схеме:



В зависимости от условий нитрования число вводимых в состав целлюлозы $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{20}$ групп ONO_2 колеблется от 4 до 12. Получается нитроцеллюлоза различного состава: $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_{16}(\text{ONO}_2)_4 \dots \text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8(\text{ONO}_2)_{12}$.

Из нитроцеллюлозы с содержанием азота 13—14% готовят пироксилин и бездымный порох, которым снаряжают орудийные и винтовочные патроны. Она также является исходным веществом при получении многих продуктов мирного времени, таких, как коллодий, целлулоид, нитролаки и др.

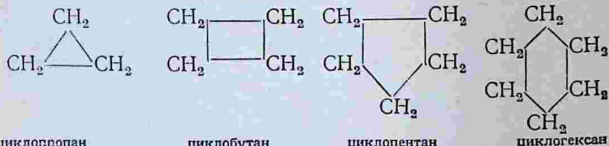
Коллодий представляет собой раствор нитроцеллюлозы в смеси спирта и эфира.

Целлулоид получается при смешивании нитроцеллюлозы со спиртовым раствором камфоры в виде полупрозрачной тестоподобной массы. Из такой массы после испарения спирта делают всевозможные изделия (кинопленку, пуговицы, гребёнки и др.).

Нитроцеллюлоза служит основой некоторых видов искусственного шёлка и всевозможных нитролаков.

§ 7. Ароматические углеводороды

Рассмотренные углеводороды характеризовались открытой цепью углеродных атомов. Наряду с этим цепи углеродных атомов могут замыкаться, образуя циклически построенные молекулы. Углеводороды общей формулы C_nH_{2n} , имеющие циклическое строение, названы В. В. Марковниковым *нафтенами*. Простейшие из них имеют такое строение:



циклопропан

циклобутан

циклопентан

циклогексан

Нафтенy представляют собой вполне насыщенные соединения. Многие из них входят в состав кавказской нефти.

Другую важную группу циклических углеводородов составляют *терпены*. Молекулы терпенов представляют собой шести-

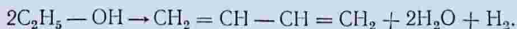
членное кольцо с несколькими двойными связями. Вследствие этого они способны к дальнейшему присоединению отдельных атомов или радикалов. Эфирные масла, обуславливающие запах и вкус у многих растений (укроп, тмин, лавровый лист, хвоя и др.), содержат в своём составе соответствующие терпены.

Каучук также относится к терпенам; он является полимером углеводорода *изопрена* C_5H_8 , т. е. состав его молекулы выражается формулой $(C_5H_8)_n$. Природный каучук представляет собой свернувшийся млечный сок (латекс) ряда тропических растений. У нас в Союзе его добывают из корневых растений, похожих на одуванчик.

Технически ценные качества каучук получает при *вулканизации*. Так называется процесс обработки каучука серой при нагревании, в результате которого часть серы входит в соединение с каучуком. При изготовлении изделий из вулканизированного каучука к нему, для придания прочности, а отчасти чтобы удешевить изделия, прибавляются наполнители: сульфат бария, мел, окись цинка. Сильно повышает сопротивляемость каучука изнашиванию сажа, и именно из такой резины изготовляются галоши, автомобильные шины и др. Красный цвет некоторым видам изделий из каучука придаётся добавлением пятисернистой сурьмы.

Большое количество каучука в настоящее время получается *синтетическим путём*. Существует ряд различных методов синтеза каучука. У нас в Союзе промышленность С. К. (синтетического каучука) работает по способу, разработанному академиком С. В. Лебедевым.

По этому способу из этилового спирта получается бутадиев C_4H_6 по реакции:



В. В. МАРКОВНИКОВ

Владимир Владимирович Марковников, руководствуясь теорией химического строения веществ, экспериментально изучил разнообразные реакции присоединения, замещения и отщепления. Полученный им богатейший материал был обобщён в знаменитых «Правилах», носящих его имя. Открытые им закономерности взаимного влияния атомов при образовании ими молекул являются дальнейшим развитием и углублением теории строения органических веществ. В свете теории взаимного влияния атомов представляется возможным не только объяснить ход многих химических реакций, но и предвидеть их результаты.



С. В. Лебедев
(1874—1934).



В. В. Марковников
(1838—1904).

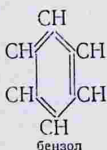
В. В. Марковников, являясь учеником А. М. Бутлерова, развивая и углубляя основные идеи своего учителя, сам создал обширную школу химиков, из которой вышли такие учёные, как М. И. Коновалов, Н. Я. Демьянов, Н. М. Кижнер и др.

Этот углеводород с двойными связями полимеризуется с образованием каучукообразного вещества.

Особенно важную группу циклически построенных углеводородов образуют бензол и его гомологи. Соединения этого рода получили название *ароматических углеводородов*.

Простейшим представителем ароматических углеводородов является сам *бензол* C_6H_6 . Молекула бензола исследована очень подробно.

Установлено, что она обладает симметричным строением, т. е. в ней все атомы углерода равноценны и каждый из них связан с одним атомом водорода. Это можно видеть из структурной формулы бензола:

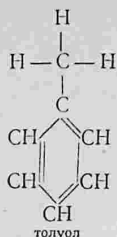


Бензольное кольцо, таким образом, содержит шесть углеродных атомов, связанных между собой тремя простыми и тремя двойными связями. Хотя в составе молекулы бензола имеются двойные связи, однако это вещество не имеет большой склонности к реакциям присоединения, напоминая в этом отношении насыщенные угле-

водороды. Водородные же атомы в молекуле бензола довольно легко замещаются на различные атомы и самостоятельные радикалы.

Чтобы не писать во всех случаях сложную структурную формулу бензола, принято её изображать просто в виде шестиугольника, а у производных его записывать только те атомы или радикалы, которые замещают атом водорода в ядре молекулы бензола. Например, формулу одного из производных бензола углеводород *толуола* C_7H_8 можно написать так (см. формулу стр. 265).

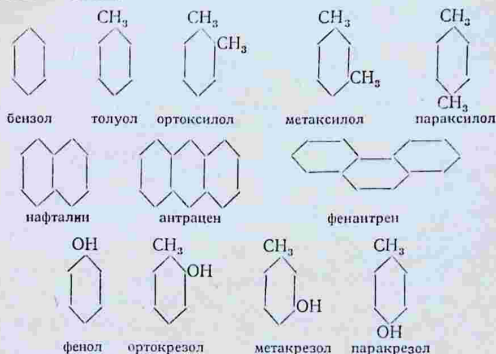
Бензол добывается в больших количествах из каменноугольного дёгтя, получающегося при сухой перегонке каменного угля. Бензол — бесцветная жидкость с характерным запахом и удельным



весом 0,87. Он не растворяется в воде, но зато сам прекрасно растворяет многие органические вещества (жиры, смолы и др.).

При разгонке каменноугольного дёгтя наряду с бензолом и толуолом получается ещё ряд веществ: ксилол (в трёх изомерных формах — C_8H_{10}), нафталин C_{10}H_8 , антрацен $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, фенантрен $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, крезол (в трёх изомерных формах — $\text{C}_7\text{H}_7\text{OH}$).

Для уяснения особенностей строения циклических соединений ниже приводятся схематизированные структурные формулы веществ, получаемых из каменноугольной смолы.



Русские учёные с давних пор занимаются глубоким изучением циклических углеводородов. Н. Д. Зелинский со своей школой на основе серьёзных исследований разработал проблему катализа циклических углеводородов, методы превращения циклических углеводородов в нециклические и нециклических в циклические. Он же обстоятельно разработал проблему органического катализа.

Сам Н. Д. Зелинский о своих работах говорит следующее: «Созданная мною теория катализа развеяла старое представление об углеводородах как о химических «мертвецах». Катализ оживил природу углеводородов, пробудив в них способность вступать в реакцию с другими веществами».



Н. Д. Зелинский
(род. в 1861 г.).

Николай Дмитриевич Зелинский — блестящий продолжатель традиций русской школы органиков. Вместе со своими учениками он создал теорию и практику органического катализа, разработал методы превращения циклических углеводородов в нециклические, а также методы синтеза аминокислот и гидролиза белков. Н. Д. исследовал реакции органических соединений, протекающих при сверхвысоких давлениях, осуществил синтез стереоизомерных двухосновных кислот жирного ряда, синтез нафтенных и многих других разнообразных органических соединений.

Все исследования Н. Д., особенно в области химии нефти, имеют очень важное практическое значение.

В первую мировую войну Н. Д. создал противогаз как средство защиты от отравляющих веществ.

Окружённый заботой партии и правительства, вместе с многочисленными своими учениками, тоже уже крупнейшими химиками,

Н. Д. и сейчас успешно продолжает свои замечательные исследования в области органической химии.

Продукты, получаемые из каменноугольной смолы, служат сырьём для следующих отраслей промышленности: фармацевтической, анилиноокрасочной, взрывчатых веществ и пластических масс. Кроме того, некоторые из этих веществ находят самостоятельное применение. Бензол используется как горючее для двигателей внутреннего сгорания и как растворитель многих органических веществ. Тoluол идёт на приготовление сахараина, бензойного альдегида, обладающего запахом горького миндаля, взрывчатых и других веществ. Нафталин используют для предохранения шерстяных вещей от моли.

Фенолы. Так называются продукты замещения гидроксильными группами одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола. В зависимости от числа гидроксильных групп фенолы, как и спирты, бывают одноатомные, двухатомные, трёхатомные. В химическом отношении фенолы занимают промежуточное положение между спиртами и слабыми кислотами. Простейшим из них является одноатомный фенол, или *карболовая кислота* C_6H_5OH .

Фенол — вещество кристаллическое, с резким характерным запахом, ядовитое. Он обладает антисептическими свойствами и хорошо растворяется в горячей воде. Добывается фенол из каменноугольной смолы. Применяется для производства взрывчатых веществ, пластических масс, фармацевтических препаратов и других продуктов. Слабые растворы фенола (чайная ложка на стакан воды) применяется как дезинфицирующее средство.

Бензойная кислота C_6H_5COOH представляет собой продукт замещения водорода в молекуле бензола на карбоксильную группу.

Она является простейшим представителем ароматических кислот. Эта кислота часто встречается в растениях, содержится в бензойной смоле, откуда и выделяется возгонкой. Получается она также при окислении толуола. Бензойная кислота — кристаллическое вещество с температурой плавления $124,5^{\circ}$. Она находит применение в медицине. Бензойная кислота служит, в частности, исходным продуктом для получения сахараина. Сахарин в 400 раз слаще сахара, но организмом не усваивается.

При действии нитрующей смеси HNO_3 и H_2SO_4 на углеводороды ароматического ряда получают их нитросоединения общей формулы $\text{H} \cdot \text{R} \cdot \text{NO}_2$, где R — органический радикал, углеродный атом которого связан непосредственно с азотом нитрогруппы (NO_2). В зависимости от условий нитрования в бензольное ядро может быть введено несколько нитрогрупп. От числа нитрогрупп различают: первичные, вторичные и третичные нитросоединения. Многие полинитросоединения представляют собой взрывчатые вещества: *тринитрофенол*, *тринитробензол*, *тринитротолуол* (тротил). Этими взрывчатыми веществами снаряжают мины, авиабомбы и артиллерийские снаряды.

Нефть является смесью различных углеводородов.

В настоящее время считают, что нефть представляет собой древние остатки животной жизни, бурно развивавшейся в водоёмах. Мощные отложения органических остатков на дне мелководных водоёмов вследствие геологических процессов оказались погребёнными под землёй. В этих условиях путём медленного разложения без доступа воздуха богатые жирами органические остатки превратились в нефть.

Нефть представляет собой жидкость с своеобразным запахом, удельного веса от 0,65 до 1,05. Её окраска бывает различной: жёлтая, бурая, зеленовато-чёрная или чёрная с флуоресценцией.

Состоит нефть из смеси газообразных жидких и твёрдых углеводородов и небольшого количества кислородных соединений — органических кислот. В среднем элементарный состав нефти можно считать таким:

$\text{C} — 86\%; \text{H} — 13\%; \text{N, S, O и др.} — 1\%.$

В состав нефти входят различные углеводороды.

Наша бакинская нефть по составу углеводородов значительно отличается от американской. Последняя состоит преимущественно из насыщенных углеводородов с открытой цепью атомов углерода (ряда парафинов). Кавказская нефть также состоит из насыщенных углеводородов, но только с замкнутой цепью атомов углерода (ряда наftenов).

Путём фракционировки и специальной обработки нефти из неё получают целый ряд технически очень важных продуктов. Обычная переработка нефти состоит в выделении смешанных в ней углеводородов путём дробной перегонки и в очистке их от смолистых примесей. Нефть нагревается в закрытых котлах с отводными

трубами, соединёнными с холодильниками. Сначала превращаются в пары легко кипящие части, затем, по мере повышения температуры, перегоняются более трудно кипящие фракции. Первым погоном собирают углеводороды, кипящие до 150° , с удельным весом 0,65—0,75; их называют бензиновым дистиллатом, или газOLIном. Путём самостоятельной разгонки этой фракции при $40\text{--}70^{\circ}$ выделяют авиационный бензин, при $80\text{--}120^{\circ}$ — сольвент нафта и бензин второго сорта. Основной остаток после отгона лёгкой фракции нагревают до более высокой температуры и в пределах $150\text{--}300^{\circ}$

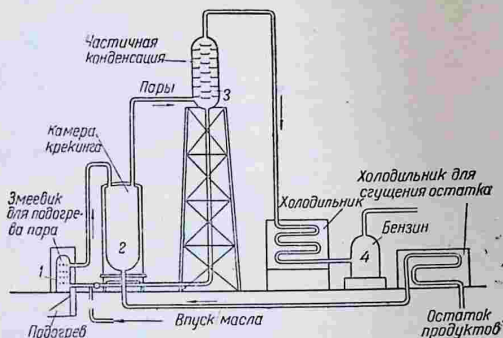


Рис. 108. Схема крекинга нефти.

собирают керосиновую фракцию удельного веса 0,75—0,85. Получаемый остаток называется мазутом; он употребляется как жидкое топливо. При перегонке мазута с током перегретого пара получают смазочные масла, вазелин, парафин.

Тяжёлый остаток нефтеперегонки, содержащий серу, азот и кислород, представляет собой чёрную смолообразную массу и называется асфальтом.

Более легкоплавкий продукт — битум — готовится непосредственно из мазута окислением его кислородом воздуха. Асфальт встречается и в природных условиях. Асфальт и битум применяются при устройстве асфальтовых мостовых и в строительном деле. Из чистого асфальта приготавливают специальные лаки и кровельный материал — толь.

Было время, когда наиболее ценная часть нефти — бензин — оказывалась в избытке, а керосина не хватало. Теперь, когда моторы (авиационные, автомобильные и др.) получили столь широкое распространение, положение изменилось: сильно возрос спрос именно на бензин. С целью увеличения выхода бензина из нефти, высококипящие фракции — керосин, соляровое масло или прямо мазут — подвергают крекинг-процессу. По этому способу про-

дукты переработки нефти нагревают до температуры 400—600° под увеличенным давлением, в результате чего происходит расщепление молекул углеводорода на более простые части. Образующиеся углеводороды обладают более низкой точкой кипения. Этим путём керосин и тяжёлые масла более чем наполовину превращаются в бензин. Впервые, ещё в 1891 г., способ расщепления нефти разрабатывали и практически осуществили русские химики Шухов и Гаврилов. Этот способ затем американцы усовершенствовали и назвали «крекинг-процесс».

Схема аппарата для крекинга нефти и нефтепродуктов показана на рисунке 108.

Нефтепродукты в печи 1 переводятся в парообразное состояние, а затем они в камере крекинга 2 ещё нагреваются до 600°, в результате чего тяжёлые молекулы расщепляются на более лёгкие (бензин). В камере 3 задерживается неразложившийся продукт, а пары бензина конденсируются в холодильнике 4.

§ 8. Амины, аминокислоты и амиды кислот

Все эти соединения содержат в своём составе азот.

Амины можно рассматривать как производные аммиака NH_3 , в котором атомы водорода замещены углеводородными радикалами. В зависимости от числа замещённых атомов водорода в молекуле аммиака или группе аммония различают амины: *первичные* CH_3NH_2 — метиламин, *вторичные* $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ — диметиламин и *третичные* $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ — триметиламин.

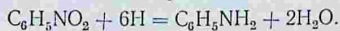
Амины можно получить при действии аммиака на галогидопроизводные углеводов:



Иодистый метиламин

Низшие амины — газы, летучие, хорошо растворимые в воде, бесцветные, с характерным запахом. Начиная с этиламина — жидкости, а высшие амины — твёрдые, в воде нерастворимые вещества. В химическом отношении амины напоминают аммиак.

Очень важное практическое значение имеет ароматический амин — *анилин* $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Анилин получается из нитробензола путём его восстановления атомарным водородом:



нитробензол

анилин

По этой реакции впервые синтетическим путём получил анилин Н. Н. Зинин.

Это открытие создало эпоху в развитии промышленности органического синтеза анилиноокрасочной, фармацевтической и других важнейших отраслей химической промышленности.

Анилин представляет собой бесцветную маслообразную жидкость, очень мало растворимую в воде, с температурой кипения 183,7°. Этот продукт является основным сырьём при изготовлении анилиновых красок.

Н. Н. ЗИНИН

Николай Николаевич Зинин — основатель знаменитой *казанской школы химиков-органиков*. Его блестящие исследования над восстановлением нитро-соединений привели к открытию способа получения *анилина*. Это открытие послужило базой для производства синтетических красителей во всём мире. Он впервые синтезировал многие сложные органические вещества.



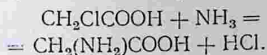
Н. Н. Зинин
(1812—1880).

Н. Н. один из первых оценил значение нитроглицерина как взрывчатого вещества и во время Крымской кампании предложил применять его для снаряжения гранат.

Не ограничиваясь своей научной и учебной работой, Н. Н. принимал деятельное участие в работе химических научных кружков, из которых впоследствии выросло Русское химическое общество (ныне Всесоюзное химическое общество имени Д. И. Менделеева).

Аминокислоты получают из органических кислот путём замены водородного атома в радикале на *амидо-группу* NH_2 . В зависимости от числа групп NH_2 в молекуле различают *моно-, ди- и т. д.* аминокислоты.

Получаются аминокислоты так же, как и амины, при действии аммиака на соответствующие галоидопроизводные:

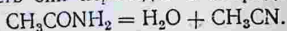


Аминокислоты могут быть получены из альдегидов и кетонов при действии на них синильной кислоты и аммиака. Важнейшим представителем аминокислот является *аминоуксусная кислота* $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, которая называется *гликоколем*; она представляет собой кристаллическое, легко растворяющееся в воде вещество сладковатого вкуса; встречается в мускулах низших животных, в желатине, в моче травоядных животных.

Амидами кислот называются соединения, у которых группа OH в карбоксиле кислоты замещается на группу NH_2 . Соединения подобного типа получают при нагревании аммонийных солей органических кислот:

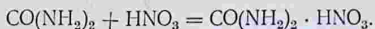


Амиды кислот в большинстве своём бесцветные кристаллические вещества нейтрального характера. При действии водоотнимающих веществ они переходят в нитриды:



Амид угольной кислоты $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ называется мочевиной. Мочевина является конечным продуктом превращения белковых веществ в организме человека и млекопитающих животных. Из организма этот продукт выводится через почки с мочой.

Мочевина представляет собой белое кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. С сильными кислотами мочевина даёт соли, в которых она играет роль одновалентного основания:



§ 9. Белковые вещества

Белками называются очень сложные азотсодержащие органические соединения.

Несмотря на большое количество работ, посвящённых изучению белков, знаем мы о них сравнительно мало. Даже эмпирическая формула белка долго не была установлена. Молекулярный вес, определённый для некоторых растворимых белков, оказался очень высок, например для кристаллического яичного альбумина он приближается к 35 000.

Было также известно, что в состав большинства белков входят пять элементов: углерод, водород, кислород, азот и сера, а в некоторых белках (нуклеины и казеин) содержится ещё и фосфор.

Таблица 39

Углерода (C)	Водорода (H)	Кислорода (O)	Азота (N)	Серы (S)	Фосфора (P)
50—55%	6,6—7,3%	19—24%	15—19%	0,3—2,4%	0,42—0,85%

Только в самое последнее время нашим советским учёным, наконец, удалось установить не только эмпирические формулы, но и выяснить многие вопросы, связанные со строением белковых молекул.

Белки играют наиболее важную роль в жизни растений и животных. Они являются для организма и строительным материалом, и важнейшим источником энергии. Протоплазма всякой клетки состоит из белковых веществ. Семена растений богаты белком. Сухое вещество животного тела в основной массе состоит из белковых веществ. Наружные покровы животного тела также являются белковыми веществами.

Только растения способны вырабатывать нужные им белки из неорганических веществ. Животные же и человек непрерывно вводят в организм необходимые им для жизни белки с растительной пищей, а плотоядные животные, к которым относится и человек, потребляют белки и с мясной пищей. В животном организме белки утилизируются не сразу, в пищеварительном тракте белки

сначала гидролизуются до аминокислот и в таком виде распределяются в организме. И лишь после этого организм животных синтезирует из аминокислот свои собственные белки.

Белковые вещества в большинстве своём имеют типичный коллоидный характер. Под влиянием нагревания или действия минеральных кислот и винного спирта белки свёртываются. Со многими химическими реактивами белки вступают в соединения и осаждаются из раствора, проявляя при этом то основной, то кислотный характер, следовательно, они являются амфотерными соединениями.

В процессе гидролиза белков происходит постепенное упрощение белковой частицы:

белок $\rightarrow$ пептоны $\rightarrow$ полипептиды $\rightarrow$ аминокислоты.

При гниении белков, под влиянием бактерий, наряду с аминокислотами образуются ароматические и жирные кислоты, целый ряд других продуктов ещё более сложного состава, а также газообразные продукты: аммиак, сероводород и углекислый газ.

Белки дают целый ряд характерных для них реакций. С раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ они дают кроваво-красное окрашивание. Очень показательна такая реакция: от добавления раствора КОН и нескольких капель 2-процентного раствора CuSO_4 появляется фиолетовое окрашивание.

В растительном и животном мире существует громадное количество разнообразнейших белков, отличающихся между собой по составу и строению. В чистом виде пока выделено сравнительно ограниченное количество их, всего несколько десятков.

В качестве отдельных представителей собственно белков назовём следующие: альбумины, глобулины, нуклеоальбумины, альбуминоиды и протеиды.

А л ь б у м и н ы (яичный, кровяной, молочный и мясной) — вещества кристаллические, сравнительно хорошо растворимые в воде. Они находят широкое техническое применение: в ситцепечатании для закрепления красок; при изготовлении фотোগрафических пластинок со светочувствительным составом. Альбуминовый клей, лучший по качеству, применяется при изготовлении фанеры и идёт для склеивания ответственных деталей. Наконец, альбумины, как составная часть пищи, являются продуктами питания.

Г л о б у л и н ы. Кровяной глобулин (фибриноген) представляет нерастворимую часть кровяной плазмы. Растительный глобулин (клейковина) содержится в пшеничной муке в количестве около 10%, в воде он тоже не растворяется.

Н у к л е о а л ь б у м и н ы в своём составе содержат также фосфор. Важнейшим представителем этого класса белков является казеин молока. Он выпадает в осадок в результате коагуляции, под влиянием кислоты или под действием сычужного фермента (этот фермент добывается из телячьего желудка). Выпавший и отделённый от сыворотки казеин представляет собой обыкновен-

ный творог и в таком виде употребляется в пищу или применяется для изготовления сыра.

Казеин находит широкое применение в производстве пластических масс. При их изготовлении казеин смешивают с наполнителями и красителями, а затем прессуют. После прессовки изделия обрабатывают формальдегидом, в результате чего они становятся похожими на изделия из рога. Обработанная таким образом масса называется галалитом. Из неё изготавливают пуговицы, гребни, ручки, изоляторы и другие предметы.

А л ь б у м и н о и д ы. Среди них кератин — вещество, из которого образованы покровные ткани животных — волосы, копыта, когти, перья. Из всех белковых веществ кератин содержит максимальное количество серы (4—5%). Эластин образует эластические волокна соединительной ткани. Каллаген — главная составная часть соединительной ткани и хряща. При кипячении под влиянием гидролиза получается глютин (клей), последний в чистом состоянии называют «желатиной».

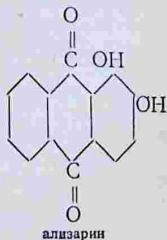
П р о т е и д ы представляют собой соединения белков с другими сложными органическими веществами.

§ 10. Промышленность органического синтеза

Человек свою потребность в веществах органического происхождения до недавнего времени удовлетворял только за счёт готовых продуктов природы. Главная его цель заключалась в том, чтобы найти или вырастить подходящий вид сырья и из него извлечь нужные продукты. Многие употреблявшиеся издавна красители извлекались из сока различных растений, например, *ализарин* получался из красящего вещества, экстрагируемого из корней растения марены. Огромные плантации этого растения возделывались с целью получения ализарина. Каучук, с тех пор как он стал применяться для технических целей, получался коагуляцией млечного сока (латекса) из целого ряда тропических растений. Шёлковые ткани готовились из волокна, выделяемого шелкопрячим червем. Ароматические вещества извлекались из различных цветов. Из рогов, копыт, костей животных готовились разнообразные предметы техники и домашнего обихода и т. д.

Многие из подобных способов получения различных веществ и до настоящего времени ещё не потеряли практической ценности. Но успехи синтетической химии изменили всё это коренным образом.

С тех пор как было доказано, что ализарин является производным антрацена, началось производство этого красителя из антрацена. Плантации марены были быстро уничтожены. А теперь это растение стало уже ботанической редкостью.



В настоящее время синтетическим путём получается огромное количество разнообразнейших веществ.

У нас в Союзе создана мощная промышленность органического синтеза. Эта отрасль промышленности из искусственно полученных материалов готовит самые разнообразные изделия, удовлетворяющие широкие потребности советского народа; она также готовит сырьё для целого ряда других отраслей промышленности.

Жидкое и твёрдое топливо: нефть, каменный уголь, антрацит, сланцы и торф — это не только энергетическая основа страны, но и главное сырьё для синтетической химической промышленности. Каменный уголь содержит до 75%, а антрацит — до 95% углерода. Их теплотворная способность составляет 7000—8500 ккал/кг.

Угольной базой дореволюционной России служил один Донецкий бассейн; он и теперь ещё является крупнейшим угольным месторождением. После революции в различных местах Союза открыт и освоен ряд мощных угольных месторождений: Кузнецкое, Карагандинское, Минусинское, Московское, Иркутское, Уральское, Среднеазиатское и Сахалинское. Среди них выделяется крупнейшее в мире Кузнецкое каменноугольное месторождение как по запасам, так и по высокому качеству углей. В годы Великой Отечественной войны Кузбасс был главным источником как энергетического топлива, так и продуктов переработки угля: металлургического кокса и разнообразных органических веществ, являющихся сырьём для получения многочисленных химических препаратов, в том числе и взрывчатых веществ.

За годы Великой Отечественной войны были введены в строй новые угольные районы. Это прежде всего Подмосковное месторождение бурых углей, употребляющихся в качестве энергетического топлива в столице и её ближайших промышленных окрестностях.

Средняя Азия, превратившаяся за годы Великой Отечественной войны в мощный индустриальный район с металлургической и машиностроительной промышленностью, покрывает свою потребность в угле из вновь открытых и освоенных месторождений Киргизии и Узбекистана.

Неисчислимы запасы торфа и сланцев во многих районах нашей страны используются пока ещё в качестве местного топлива.

Теперь, как правило, лучшие сорта каменного угля используются более рационально в результате их коксования. При такой переработке получается кокс, состоящий почти из чистого углерода и зольной части угля, и ценные химические соединения. Этим занята созданная заново после Октябрьской революции мощная коксо-химическая промышленность.

Каменный уголь, состоящий из гуминовых и битуминозных веществ, в процессе коксования под влиянием высокой температуры (500—1200°) претерпевает ряд сложных химических превращений, в результате которых гуминовые вещества переходят в смолы и газы (20—25%), а битумы дают кокс.

Гуминовые вещества угля в результате действия высоких температур в процессе коксования подвергаются расщеплению на более простые и более стойкие при высоких температурах, главным образом соединения ароматического ряда (фенол, бензол и его гомологи, нафталин и др.). Азот органического вещества угля в процессе коксования превращается в аммиак, отходящий в составе коксовых газов.

Все газообразные продукты, выделяющиеся при коксовании, улавливаются и специальной химической переработкой отделяются и очищаются. В результате получаются чистые ароматические

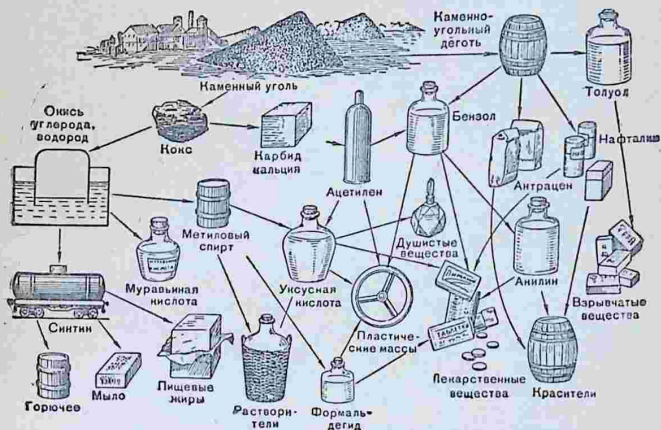


Рис. 109. Продукты перегонки каменного угля.

углеводороды: бензол, толуол, ксилол, применяющиеся для производства красителей, медикаментов, взрывчатых веществ и др. Из побочных продуктов переработки коксовых газов выделяют пиридиновые основания, применяющиеся как растворители; кумароновую смолу, заменяющую канифоль в производстве лаков и при проклейке бумаги, и др. (рис. 109).

При переработке каменноугольной смолы, кроме того, получают: нафталин, фенолы, крезолы, употребляющиеся как сильные антисептики и в качестве полупродуктов в промышленности синтеза. Нафталин, кроме того, является основным сырьём в анилинокрасочной промышленности. Свыше 1000 красителей самых различных цветов и оттенков изготавливаются из анилина $C_6H_5NH_2$. Это так называемые анилиновые краски. Анилинокрасочная промышленность достигла широкого размаха и стала одной из ведущих отраслей синтетической химии.

Продуктами переработки смолы являются также антрацен, фенантрен, карбозол, хризен и другие вещества. Конечный продукт переработки каменноугольный пек (асфальт) в смеси с гравием идёт на дорожное строительство. Раствор пека в лёгких маслах под названием железного лака применяется для покрытия железных изделий.

Богатейшие в мире месторождения нефти находятся у нас в Союзе: Бакинское и Грозненское месторождения, эксплуатировавшиеся до революции примитивными способами, в наше время реконструированы на основе новой мощной техники и дают теперь нефти во много раз больше. За годы советской власти открыты и освоены новые нефтеносные районы: на севере Каспия Эмбанефть, в Башкирии, на Волге, Среднем Урале, юге Средней Азии. В годы послевоенной пятилетки освоены новые мощные месторождения нефти на Сахалине и Кубани.

Нефть, как известно, представляет собой сложную смесь углеводородов парафинового, нафтенового и ароматического рядов. В массе жидких углеводородов растворены газообразные с короткими и твёрдые с длинными углеродными цепями. Нефти отечественных месторождений представлены, главным образом, углеводородами парафинового ряда, в молекулах которых углеродные цепочки различной длины. Бензин, представляющий одну из ценнейших частей нефти, является смесью углеводородов с цепочкой из 6—8 атомов углерода.

Путём перегонки (рис. 110) углеводороды нефти разделяют на фракции, которые имеют близкие температуры кипения: бензин,



Рис. 110. Схема крекинга нефти.

лигроин, керосин, газойль, соляр и остаток — мазут и гудрон. После специальной очистки лёгкие фракции применяются в качестве моторного топлива для авиамоторов, автомобилей, тракторов, дизельмоторов и др. Из мазута в результате перегонки получают различного рода моторные масла: соляровое, веретённое, машинное, парафиновое, цилиндрическое и автол.

Теперь, чтобы повысить выход бензина из нефти, её подвергают специальной переработке — крекингу и пиролизу. Крекинг нефти ведётся при температурах 400—600° и при повышенном давлении на специальных заводах (рис. 111). Пиролиз ведётся при нормальном давлении, но зато при более высокой температуре (600—800°).

В результате такой обработки разрываются длинные углеводородные цепи, накапливаются углеводороды с более короткими цепями — это приводит к значительно большему выходу бензиновой фракции. Вместе с бензином при крекинге нефти образуется большое количество газообразных продуктов, являющихся, наряду

с продуктами коксования, исходными материалами для органического синтеза. Так, из пропилена получают ацетон, применяющийся при приготовлении целлулоида, искусственного шёлка, медицинских препаратов; из ацетона путём специальной обработки получают глицерин, необходимый в производстве искусственного технического жира. Из этилена в результате присоединения воды в присутствии катализатора получают технический, этиловый спирт и другие продукты синтеза.

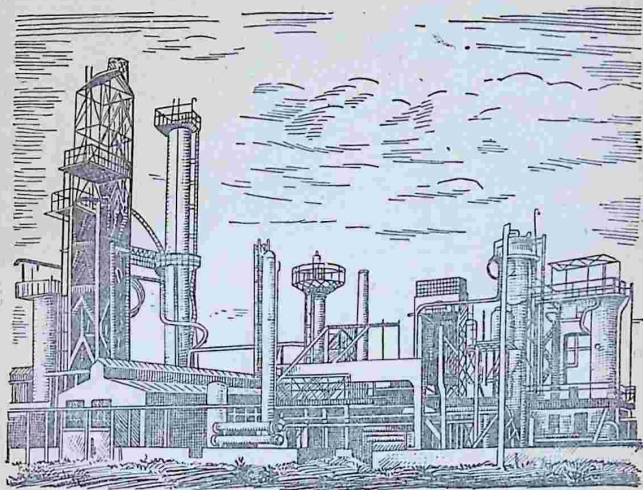


Рис. 111. Общий вид крекинг-завода.

Газы нефтепереработки бутан и бутилен при высокой температуре и специальном катализаторе теряют водород по схеме:



Получающийся дивинил употребляется при синтезе искусственного каучука. Газы крекинга нефти применяются для синтеза высококачественных мыл, пластических масс, органических растворителей и других продуктов.

Кокс, наряду с применением в металлургии, является основным сырьём для получения разнообразных продуктов синтеза. Как известно, при действии на раскалённый кокс водой образуется смесь газообразного водорода и окиси углерода. Под давлением и при высокой температуре смесь этих газов превращается в синтин, вещество, сходное с керосином, применяющееся в качестве

моторного топлива. При обработке синтина щёлочью и смесью газообразных Cl_2 и SO_2 получаются мыла, хорошо мылящиеся даже в жёсткой воде.

Нагреванием газообразных H_2 и CO до 400° при давлении в 200 атмосфер в присутствии катализатора (Cr_2O_3 и ZnO) получается метиловый спирт, при окислении переходящий в формальдегид. Последний в больших количествах применяется в производстве пластмасс.

При сплавлении кокса с известью в огромных количествах получается карбид кальция. Взаимодействие CaC_2 с водой приводит к немедленному выделению ацетилена. 1 кг CaC_2 даёт около 300 л

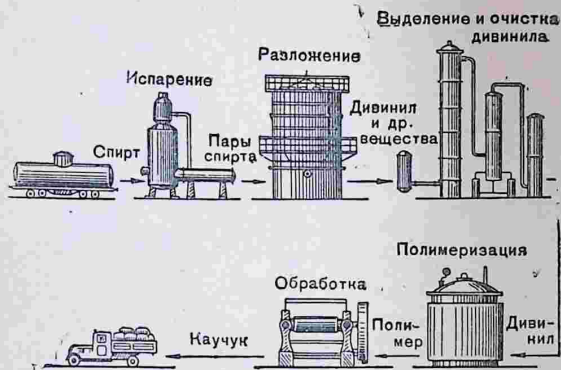


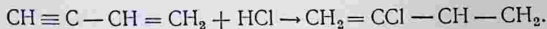
Рис. 112. Схема получения синтетического каучука.

газообразного C_2H_2 . По реакции Кучерова ацетилен в присутствии солей ртути превращается в уксусный альдегид CH_3CHO , а по способу Остроумовского из альдегида получается дивинил.

В присутствии катализатора ацетилен в результате полимеризации непосредственно переходит в винилацетилен:



Винилацетилен при взаимодействии с HCl превращается в хлорпрен:

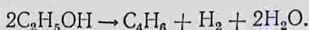


Хлорпрен от дивинила отличается лишь заменой водородного атома атомом хлора. Оба эти продукта в результате полимеризации дают синтетический каучук. Из ацетилена по методу Фаворского получается изопрен, из которого также готовят синтетический каучук.

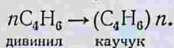
Из уксусного альдегида, получаемого из ацетилена, путём окисления готовится уксусная кислота, применяющаяся в производстве пластмасс, красителей, душистых веществ, раствори-

телей, каучука, искусственного шёлка и в ряде других отраслей промышленности.

Исключительным достижением советской науки и техники является синтез искусственного каучука, осуществлённый у нас в Союзе впервые в мире. Среди ряда применяющихся методов наибольшее распространение нашёл метод Лебедева, осуществляемый на основе этилового спирта. Предварительно из спирта получается дивинил по реакции:



В результате полимеризации дивинила под давлением в присутствии катализатора — металлического натрия — происходит процесс превращения дивинила в каучук:



Синтетический каучук по качеству не уступает естественному, а некоторые его сорта по свойствам даже превосходят естественный каучук. Современная техника немыслима без каучука. В громадном количестве он применяется для самых разнообразных целей. Масштаб потребления каучука в нашей стране можно себе представить, если знать, что на каждый автомобиль требуется каучука около 200 кг, самолёт — 600 кг, танк — 800 кг, линейный корабль — более 10 т. А какое громадное количество каучука расходуется на изготовление предметов широкого потребления: галош, прорезиненной ткани и др.

Не менее важными, чем синтетический каучук, для современной техники являются пластические массы. На основе разнообразных способов и сырья готовятся различные пластмассы. При уплотнении этилена под давлением в 1000 атмосфер получается политен — белое роговидное вещество, обладающее высокими электроизоляционными свойствами.

На основе этилена или пропилена готовятся эфиры акриловой кислоты, из них получают прозрачную, как стекло, пластическую массу — плексиглас.

Из хлористого винила готовятся легко окрашиваемые пластмассы, применяющиеся в качестве заменителей кожи и каучука. Из этого материала изготавливаются чёрные плащи, разноцветные накидки, клеёнки и др. При замене в молекуле хлористого винила атома хлора на остаток уксусной кислоты получают прозрачные высокопрочные пластмассы, применяющиеся в качестве бронебойного стекла.

На основе формалина и мочевины получают прочные непрозрачные пластмассы, из которых готовятся посуда и различные галантерейные изделия.

Особенное значение в технике имеют бакелиты — пластмассы из фенола и формальдегида; из них делают путём штамповки детали самолётов, автомобилей и много других изделий.

На основе органического синтеза приготавливаются искусственные ткани, разнообразные красители, душистые и лекарственные вещества, а также вещества, применяющиеся в борьбе с вредителями в сельском хозяйстве.

В Советском Союзе за годы сталинских пятилеток под руководством партии и правительства и лично товарища Сталина создана мощная промышленность тяжёлого органического синтеза, удовлетворяющая разнообразные потребности промышленности, сельского хозяйства и медицины.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. В каких формах углерод встречается в природе?
2. Какие известные аллотропные видоизменения углерода и чем они между собой отличаются?
3. Охарактеризуйте свойства двуокиси углерода и её производных — кислоту и соли.
4. Назовите важнейшие неорганические соединения углерода и напишите их формулы.
5. Чем окись углерода отличается от двуокиси углерода и какие соединения она может давать?
6. Какие соединения называются карбидами? Назовите главные из них.
7. Чем обуславливается многочисленность соединений углерода с водородом?
8. Какие типы соединений образует углерод с водородом? Назовите главные из них и напишите формулы их строения.
9. Какие углеводороды получаются при переработке каменноугольного дёгтя?
10. Изобразите структурные формулы бензола и толуола.
11. Какие продукты получаются при переработке нефти?
12. Какой группой характеризуются спирты и чем они отличаются от неорганических оснований?
13. Каким образом из спиртов получаются эфиры?
14. Чем альдегиды отличаются от кетонов? Назовите их важнейших представителей.
15. Какая группа атомов входит в состав органических кислот? Назовите главные кислоты и напишите их формулы.
16. Каков состав жиров?
17. Чем твёрдые жиры отличаются от жидких?
18. Каков состав подсолнечного и льняного масла?
19. Что собой представляет мыло? Напишите формулу мыла.
20. Напишите структурные формулы глюкозы и фруктозы.
21. В результате какого процесса крахмал может превратиться в сахар?
22. Чем крахмал отличается от клетчатки?
23. Охарактеризуйте азотсодержащие органические соединения: амины, аминокислоты и амиды кислот.
24. Какую роль азотсодержащие соединения играют при образовании белков?
25. Какие белковые соединения вам известны?

ГЛАВА XII

КРЕМНИЙ. БОР

§ 1. Кремний и его соединения

После кислорода кремний самый распространённый в природе элемент, в земной коре его содержится 26,0%.

В свободном виде кремний в природе не встречается. Главная его масса находится в виде соединения с кислородом — *двуокиси кремния* SiO_2 , или *кремнезёма*. Кремнезём существует в двух видах: кристаллическом и аморфном. Обыкновенный песок и песчаник в основной своей массе состоят из мелких бесцветных кристалликов кварца. Большие призматические кристаллы кварца называют *горным хрусталём*. Бесцветные кристаллы горного хрусталя бывают прозрачнее самого чистого стекла; из них изготовляют оптические линзы. Драгоценные и самоцветные камни, например аметист, агат, яшма и др., — это также кристаллы кварца, только окрашенные различными примесями.

Обычный кремнь находится в природе в виде округлых желваков, часто окрашенных примесью окиси железа в серый, жёлтый или чёрный цвет. Кремнь очень твёрд и при раскалывании образует черепки с острыми краями. Первые орудия и оружие человека в каменном веке были сделаны из кремня.

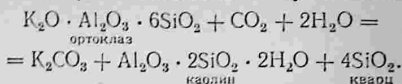
Кремнезём входит как составная часть в тела многих растений и животных. Он находится в соломе злаков, в стеблях камыша и бамбука, в сорняках, в перьях некоторых птиц и в морских губках.

Встречаются залежи чистого кремнезёма в виде землистой породы, называемой *трепелом*, или *инфузорной землёй*. Это скопления кремнистых скелетов ранее существовавших диатомовых микроорганизмов. Инфузорная земля, благодаря чрезвычайной пористости, применяется при изготовлении динамита.

Большая масса кремнезёма в смеси с окислами других металлов образует различные минералы земной коры. Главнейшими из них являются *алюмосиликаты*. К ним относятся *полевые шпаты*, на долю которых приходится больше половины веса земной коры.

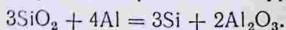
Так, повсеместно распространённая глина $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и песок SiO_2 являются продуктами распада полевого шпата — *ортотлаза* $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$.

Процесс распада протекает под влиянием углекислого газа и воды:

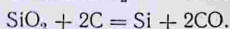


Глина и песок, получающиеся в процессе разрушения первичных пород, образуют минеральную основу почвы, а растворимые соли калия и натрия уносятся водой в моря и океаны и там накапливаются. Обычная глина окрашена примесями окиси железа в красноватый цвет. Встречается и чистая белая глина, каолин, из которой изготовляют керамические изделия. Глина и песок являются основным строительным материалом: из глины в результате её обжига изготовляют кирпич; она является составной частью цемента, а смесь последнего с песком служит для скрепления кирпичной кладки.

Кремний в свободном состоянии может быть выделен из SiO_2 путём восстановления при высокой температуре металлами магнийем или алюминием. При поджигании тонко измельчённой смеси, например, SiO_2 и Al реакция протекает по уравнению:



В промышленности чистый кремний получается в электрических дуговых печах накаливанием SiO_2 с коксом:

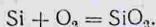


По этой реакции кремний получается в виде твёрдой кристаллической массы серого цвета.

Подобно графиту, кремний хорошо проводит электрический ток. В химическом отношении кремний довольно инертен. Реакции с ним протекают при сравнительно высокой температуре. Только с газообразным фтором кремний реагирует при обычных условиях, с образованием летучего соединения — *фтористого кремния* SiF_4 :



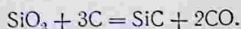
С кислородом кремний соединяется при нагревании до 500° :



Кремний растворяется в щелочах с образованием солей кремневой кислоты Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 с выделением газообразного водорода:



Накаливание в электрической печи при 2000° смеси кремнезёмной породы с коксом приводит к образованию соединения кремния с углеродом — *карбида кремния* SiC , иначе называемого *карборундом*:

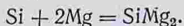


Карбид кремния получается в виде красивых кристаллов синего и чёрного цвета. Первоначально такие кристаллы употреблялись

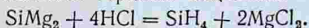
как драгоценные камни. Карборунд обладает исключительной твёрдостью, лишь немногим уступая в этом отношении алмазу. Поэтому карборунд применяется для шлифовки камней, металлов и других твёрдых материалов.

В расплавленном состоянии кремний образует соединения со многими металлами (FeSi , Fe_3Si_2 , Cu_2Si , Al_2Si и др.).

С некоторыми металлами при высоких температурах кремний даёт соединения, которые называются *силицидами*. Например, с магнием получается кремнистый магний SiMg_2 (силицид магния), с кальцием SiCa_2 (силицид кальция):



При действии на силицид магния или кальция разбавленной соляной кислотой выделяются в газообразном состоянии кремневодороды, называемые *силанами*. Простейший из них силан SiH_4 , подобно метану, является горючим веществом:



Сплавы кремния с медью, алюминием и железом приобрели большое значение. Сталь с 4 % кремния идёт для изготовления электрических трансформаторов. Кремнистое железо, или *ферросилиций* (свыше 15 % Si), применяется в больших количествах для изготовления кислотоупорных приборов и посуды.

Основное химическое соединение кремния с кислородом — двуокись кремния SiO_2 — в воде практически нерастворима. Из кислот на двуокись кремния действует только плавиковая кислота HF_2 ; в ней SiO_2 растворяется с выделением газообразного фтористого кремния SiF_4 :

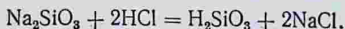


Зато щёлочи легко переводят двуокись кремния, так же как и элементарный кремний, в растворимое состояние. При сплавлении SiO_2 с едкими щелочами или карбонатами получают соли кремниевой кислоты, называемые *силикатами* (Na_2SiO_3 , CaSiO_3 и др.):



Силикаты, за исключением силикатов щелочных металлов, представляют собой вещества, почти нерастворимые в воде. Растворимый в воде силикат натрия Na_2SiO_3 называют *растворимым стеклом*. Растворимое стекло применяется как клеящее средство в бумажной промышленности, в качестве наполнителя при производстве мыла, для изготовления огнеупорной замазки и цемента, а также для придания огнестойкости изделиям из дерева и ткани.

Растворимые силикаты в воде гидролизуются и дают сильно щёлочную реакцию. Это объясняется тем, что образующая эти соли кремниевая кислота H_2SiO_3 является очень слабой. В свободном состоянии кремниевая кислота может быть выделена из раствора силикатов действием кислот:



В зависимости от концентрации реагирующих веществ образующаяся кремниевая кислота остаётся или в растворе во взвешенном состоянии, или выделяется в осадок в виде студенистой бесцветной массы. Осадок имеет неопределённый состав, ему соответствует следующая формула: $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Установлено существование нескольких форм кремниевой кислоты, среди них *метакремниевая* H_2SiO_3 , *ортокремниевая* H_4SiO_4 и др.

Полученная кремниевая кислота может быть отмыта от присутствующего хлорида натрия и просушена. В таком состоянии она представляет белую стекловидную массу, пронизанную множеством пор. Кремниевую кислоту готовят в большом количестве. Под названием *силикагель* она употребляется как адсорбент, в частности в противогасах, а также как катализатор. При прокаливании стекловидной массы получается белый порошок аморфной двуокиси кремния, который тоже обладает большой адсорбционной способностью.

Соли кремниевых кислот очень распространены в природе, чаще всего их состав выражается очень сложными формулами. Асбест $3\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$, слюда $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ и другие минералы являются производными так называемых *поликремниевых* кислот, содержащих избыточное количество кремнезёма ($n\text{SiO}_2$).

§ 2. Применение силикатов

Песок и глина используются человеком с очень давнего времени. Предметы домашнего обихода и украшения из глины начали изготавливаться, наверное, ещё в каменном веке. Пластичной глине придавали соответствующую форму и высушивали изделия на солнце, а позднее стали их обжигать. В настоящее время грубые гончарные изделия готовятся подобным же образом. Для придания большей прочности изделиям к обыкновенной глине примешивают полевой шпат (10—15%) и кварц (25—35%). Такая смесь обжигается при более низкой температуре, а пористая масса глины пропитывается и связывается твёрдым стеклом из плавленного шпата. После формовки изделия сушат и затем обжигают в печах при температуре около 1300° .

Фаянсовые и фарфоровые изделия приготавливаются из белой глины (каолина), наиболее чистого песка и полевого шпата. В зависимости от того, какие составные части образовали данное глиняное изделие и в каком количестве взята каждая из них, изделие обладает разными свойствами. Фарфор имеет белый сплавленный и слегка просвечивающий черепок. Если полевого шпата (плавня) взято сравнительно мало, то получается пористый непросвечивающий черепок; такой материал называется фаянсом. С поверхности фаянсовые изделия покрываются глазуриями, т. е. стекловидными плёнками. Температура обжига фарфоровых и фаянсовых изделий выше глиняных и достигает 1400° .

Глина в смеси с известняком употребляется также для получения вяжущих веществ: роман-цемента, портланд-цемента и др.

Тонко перемолотая смесь подаётся во вращающиеся печи, при температуре около 1500° масса спекается, а по охлаждении получаются разной величины серо-зелёного цвета камни (клинкер). Клинкер в шаровых мельницах измельчается и в виде серовато-зелёного порошка упаковывается в кули и бочки. Портланд-цемент и другие сорта цемента употребляются в огромных количествах в качестве строительного материала. При замешивании цемента с песком и водой постепенно образуется твёрдая масса, связывающая кладку кирпичей. Из цементной массы получают бетон, когда ею заливают каменную щебенку, и железобетон, когда внутри конструкции помещается каркас из железных прутьев. Железобетонные конструкции по своей прочности не уступают стальным.

Особенно важное значение имеет стекло. Техника изготовления стекла была известна ещё за 3500 лет до нашей эры; это было стекло, близкое по составу к современному бутылочному стеклу. Для получения обыкновенного стекла в основном используют три окисла: жжёную известь CaO , окись натрия Na_2O и кремнезём SiO_2 .

Химический состав стекла можно выразить формулой:



Стекло получается сплавлением смеси известняка CaCO_3 , кальцинированной соды Na_2CO_3 и белого песка SiO_2 в печах при температуре выше 1200° . При этих условиях карбонаты разрушаются с выделением углекислого газа, а окислы сплавляются, образуя жидкую прозрачную массу. По мере охлаждения вязкость массы сильно повышается и, наконец, она, не кристаллизуясь, становится твёрдой. Стекло следует рассматривать как чрезвычайно вязкую переохлаждённую жидкость.

При частичной или полной замене отдельных составных частей обыкновенного стекла получают специальные сорта стёкол, удовлетворяющие разнообразным техническим и художественным целям.

Калиевое стекло $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ бесцветно, тугоплавко и слабо поддаётся действию химических реактивов. Применяется такое стекло для изготовления химической посуды, электрических лампочек, специальной посуды и др. Калиево-свинцовое стекло $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$ очень легкоплавко, мягко, хорошо шлифуется и обладает большой способностью преломлять свет. Употребляется оно для изготовления оптического стекла, литой и художественной посуды (английского хрустала) и других изделий. Стёкла с малым коэффициентом термического расширения содержат до 12% окиси бора B_2O_3 , с добавками окиси цинка ZnO или окиси бария BaO . Такое стекло при повышении температуры расширяется в три раза меньше обычного, поэтому прекрасно переносит резкие температурные колебания. Из стекла такого качества изготовляют лучшие сорта химической посуды, термометры, а в последнее время — даже кастрюли и сковороды.

Кварцевое стекло готовится из чистого кварца SiO_2 . Его коэффициент температурного расширения в 14 раз меньше, чем у обычного стекла, и оно очень тугоплавко (точка плавления около 1500°). Изделие из кварцевого стекла, раскалённое в пламени, можно опустить в ледяную воду, и ничего с ним не произойдёт. Такое стекло не задерживает ультрафиолетовых лучей и стойко по отношению ко многим химическим реагентам. Применяется кварцевое стекло для изготовления кварцевой химической посуды, трубок, кварцевых ламп, химической аппаратуры и др.

Кроме прозрачных стёкол, изготавливаются в большом количестве мутные и окрашенные стёкла. В зависимости от практического назначения различают стёкла: сигнальные, декоративные, ювелирные и др. Мутные стёкла, имеющие молочный вид, получают путём добавки фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или криолита Na_3AlF_6 .

Окрашивание стёкол в различные цвета достигается путём введения при варке в состав шихты различных окислов металлов, чистых металлов или некоторых минеральных веществ. Красная окраска получается за счёт добавок препаратов золота, окиси меди, селена. Для получения фиолетового цвета применяется MnO_2 , синего — Co_2O_3 , зелёного — Cr_2O_3 , голубого — CuO , жёлтого — Ag_2O или CdS , чёрного — MnO_2 (в большом количестве). Добавляя в калиево-свинцовое стекло различные окислы, получают искусственные драгоценные камни.

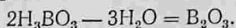
§ 3. Бор

Бор довольно редкий элемент. Он входит в состав некоторых минералов изверженных пород. Наиболее важные его природные соединения: борная кислота H_3BO_3 и натриевая соль тетраборной кислоты — бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Борная кислота добывается в значительных количествах из горячих источников Тосканы (Италия). Бура находится в некоторых соляных отложениях Калифорнии. В небольших количествах бор содержится в морской воде. У нас в Союзе близ Пятигорска найдено месторождение минерала *детолита*, содержащего в своём составе бор. Исключительный промышленный интерес представляет месторождение *боратов* (солей борной кислоты), открытое вблизи озера Индер (в Западном Казахстане). В составе наиболее чистых пород содержание окиси бора B_2O_3 достигает 40%. Как выяснилось, бор в значительных количествах содержится и в соляной толще Индерского озера.

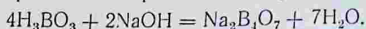
Борная кислота H_3BO_3 представляет собой кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной, но хорошо растворимое в горячей воде. Её водный раствор показывает слабо кислую реакцию, следовательно, борная кислота является кислотой очень слабой. Насыщенный раствор борной кислоты обладает дезинфицирующим действием и поэтому применяется в медицине.

При прокаливании борная кислота теряет воду и превращается в трёхоксид бора B_2O_3 :



Борная кислота находит применение в пиротехнике, а также в пищевой промышленности в качестве консервирующего средства.

Бура представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы, легко обезвоживающиеся в сухом воздухе. Это вещество получается при нейтрализации борной кислоты раствором едкого натра:



Бура употребляется при изготовлении тугоплавких стёкол, а также глазурей для фаянсовых и фарфоровых изделий и эмалей железной посуды. Применяется бура и в паяльном деле для очистки поверхности металла.

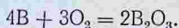
В свободном состоянии бор, подобно кремнию, с которым в химическом отношении он имеет большое сходство, может быть получен в результате восстановления трёхоксида бора металлическим магнием:



Получающийся бор представляет собой порошок бурого цвета. В кристаллическом состоянии бор можно получить в результате его расплавления в алюминии. Кристаллический бор по твёрдости мало уступает алмазу. Чистый бор имеет удельный вес 2,32, а температуру плавления 2300° . Применяется чистый бор для получения сверхтвёрдых сплавов.

При обыкновенных условиях бор довольно инертный элемент. Будучи нагретым, бор способен давать соединения с большим числом других элементов.

На воздухе при 700° он загорается и горит красноватым пламенем, превращаясь в трёхоксид:



С галогенами бор даёт соединения общего состава BG_3 , с серой — B_2S_3 и B_2S_5 , а с азотом — BN.

Так же как и кремний, бор с металлами даёт соединения, называемые *боридами* (MnB , Ni_2B , CoB_2 и др.).

При нагревании борной кислоты или её солей со смесью метилового спирта с серной кислотой образуется летучее соединение — *метиловый эфир борной кислоты* $B(ONH_3)_3$, который горит зелёным пламенем. Эта реакция служит качественной пробой на борную кислоту.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. В виде каких соединений кремний встречается в природе?
2. Какую роль играет кремний в жизни земной коры?
3. Как получают кремний?
4. Какое практическое применение находят соединения кремния?
5. В виде каких соединений встречается бор в природе?
6. Какое практическое значение имеет бор и его соединения?

ГЛАВА XIII

МЕТАЛЛЫ. ИХ ОБЩИЕ СВОЙСТВА. СПЛАВЫ

§ 1. Нахождение металлов в природе

Большинство элементов являются металлами.

Наиболее распространены в природе металлы: алюминий, железо, натрий, калий и магний. Эти элементы играют чрезвычайно важную роль в жизни земной коры, а также в жизни растений и животных. Так, железо входит в состав основного вещества крови — *гемоглобина*, а магний — в состав зелёных частей растений — *хлорофилла*. Калий является одним из основных элементов, слагающих минеральный остов растений. Кальций в виде фосфатов и карбонатов образует скелет животных и человека.

Многие металлы применяются в технике и домашнем обиходе. К таким металлам относятся, например, железо, алюминий, медь, магний, марганец, олово, свинец, ртуть, никель, цинк, платина, серебро, золото и др. В настоящее время лишь немногие из металлов не находят практического применения.

Из всех металлов так называемые «благородные» (золото, серебро и платина) находятся в природе в свободном состоянии. В самородном состоянии встречаются также медь, олово и ртуть. Иногда на поверхности земли находят различной величины куски чистого железа космического происхождения¹.

Основная масса металлов находится в земной коре в виде их соединений с другими элементами, в форме разнообразных минералов.

Добываются металлы из *руд*, которые представляют собой те или иные минералы с примесью пустой породы — песка, глины, известняка и др. Содержание пустой породы в руде может колебаться в очень широких пределах. Например, в составе железной руды чистого железа примерно 50—70%. Руды с меньшим содержанием железа считаются «бедными», и из них невыгодно выплавлять чугун. Медные же руды, содержащие чистого металла — меди — 1%, обычно признают уже «богатыми». А золотоносные

¹ 12 февраля 1947 г. в Приморском крае на отрогах Сихотэ-Алинского хребта вследствие взрыва в атмосфере падавшего на землю громадного метеорита выпал железный метеоритный дождь. Только собранных экспедицией Академии наук обломков оказалось несколько тонн.

породы с содержанием золота даже в десятые и сотые доли процента считаются годными для переработки.

Наиболее распространёнными являются *окисные руды*. Примером могут служить железные руды: *красный железняк* Fe_2O_3 , *бурый железняк* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и *магнитный железняк*, или магнетит $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, *алюминиевая руда — боксит* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *марганцевая руда — пиролюзит* MnO_2 , *оловянная руда* SnO_2 и др.

Очень распространёнными являются также *сульфидные руды*. Они залегают обычно более глубоко в земной коре и представляют собой минералы первичной горной породы, ещё не подвергшейся воздействию воды, углекислого газа и кислорода воздуха. Большое распространение в природе имеют, например, руды: *медные — колчедан* CuFeS_2 и *медный блеск* Cu_2S ; *ртутная — киноварь* HgS , *свинцовая — галенит*, иначе *свинцовый блеск* PbS ; *цинковая — цинковая обманка* ZnS и др.

Часто сульфидные руды содержат одновременно несколько металлов. Например, цинк, свинец встречаются с примесью серебра и золота. Такие комплексные руды называются *полиметаллическими*. У нас в Союзе известен ряд мощных месторождений полиметаллических руд (на Алтае, Кавказе, в Казахстане).

Металлы главных подгрупп I и II групп периодической системы встречаются в природе преимущественно в виде солей: хлоридов,

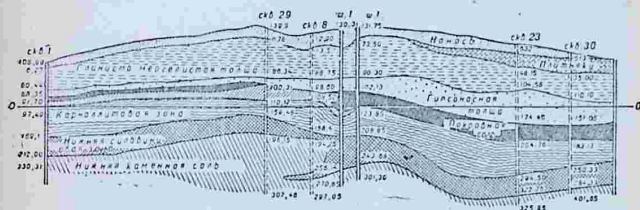


Рис. 113. Разрез Соликамского соляного месторождения.

сульфатов и карбонатов или в растворённом состоянии (в воде морей и озёр), или в виде мощных отложений на суше. Последние представляют собой, как уже указывалось, минеральный остаток морей, некогда существовавших на этой территории.

Месторождением такого типа является, например, наше Соликамское месторождение. На глубине 100—120 м под толщей наносных пород (рис. 113) последовательно расположены мощные слои: *карналлита* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и *сильвинита* $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$. Эти минералы являются основным сырьём для получения калийных удобрений и чистого магния. Под ними располагается зона древней *каменной соли* NaCl , мощность которой окончательно ещё не установлена. Грандиозность запасов солей калия можно видеть из

следующих данных: только на разведанной площади (около 1500 кв. км) содержится около 16 млрд. т, в пересчёте на окись калия K_2O ; остальные мировые запасы составляют всего около 3 млрд. т.

В Прикаспийской низменности глубоко под землёй находится второе, повидимому, не менее мощное, месторождение калийно-магниевых солей, представленное сульфатами. По данным глубокого бурения на нефть, проводившегося на этой территории, оказалось, что в месторождении на глубине в 500 м залегает мощный пласт *каинита* $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$ и *кизерита* $MgSO_4 \cdot H_2O$. Около Индерского озера на сравнительно небольшой глубине залегает мощный пласт *полигалита* $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$. В этом районе соли образуют как бы подземные горы, высота некоторых из них, по данным глубокой разведки, достигает нескольких километров: такие горы имеют куполообразную форму и поэтому называются *соляными куполами*. Многие из них, как оказалось, сложены из чистой каменной соли. На Украине, на Урале, в Средней Азии также имеются мощные отложения различных солей.

Натрий в виде сульфата натрия в громадном количестве находится в рассолах восточного залива Каспийского моря Кара-Богаз-Гола. Натрий встречается в природе и в виде *соды* $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Кальций образует громадные отложения в виде карбонатов $CaCO_3$: известняк, мел и мрамор, а также в виде сульфатов: *ангидрида* $CaSO_4$ и *гипса* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

В виде карбонатов встречаются в природе руды и некоторых тяжёлых металлов: *сидерит* $FeCO_3$, *смитсонит* $ZnCO_3$, *церрусит* $PbCO_3$ и др. Таким образом, металлы находятся в земной коре преимущественно в виде окислов, сульфидов, сульфатов и карбонатов.

§ 2. Основные способы получения металлов

Получение металлов в чистом виде представляет собой важнейшую отрасль практической деятельности человека. Первое открытие в этом отношении, сделанное около 5000 лет до нашей эры, послужило началом бронзового века. Выплавка железа из руд известна людям также несколько тысячелетий. Куски железа найдены в пирамиде египетского фараона Хеопса, сооружённой около 6000 тысяч лет назад. Весь последующий период развития человечества, рост его духовной и материальной культуры, был связан с умением добывать и использовать металлы. До самого последнего времени (начало нашего столетия) находили практическое применение всего лишь около 15 отдельных металлов, и среди них железо, медь, свинец, олово, цинк, серебро и золото были наиболее важными. Но за сравнительно короткий период положение резко изменилось. Наряду с железом не менее практически важными стали алюминий, магний, хром, никель, марганец и другие металлы. Почти не остаётся таких металлов, которые в настоящее время не находили бы практического использования.

Особенно поражает масштаб производства железа, алюминия, меди, свинца, цинка. Ежегодное производство их исчисляется миллионами тонн, а железа даже несколькими десятками миллионов тонн. Отрасль промышленности, занимающаяся извлечением металлов из руд, называется **металлургией**. На данном уровне развития техники среди других отраслей промышленности металлургия является ведущей.

У нас в Союзе в 1950 г. было выплавлено чугуна по сравнению с довоенным уровнем больше на 29 процентов, выплавка стали на 49 процентов, а производство меди, алюминия, никеля, свинца, цинка и других цветных и редких металлов значительно превысило довоенный уровень.

В развитии теоретических и практических основ современной металлургии большая заслуга принадлежит русским учёным.

Металлы в чистом состоянии получают разными способами. Это связано прежде всего с характером и чистотой руды. Очень часто руда содержит большое количество посторонней примеси (пустой породы). В этом случае прибегают к её *обогащению*, т. е. к отделению главной массы от пустой породы. В некоторых случаях можно отсортировать куски более богатой руды от пустой породы примитивным ручным способом. Более совершенным способом является отмучивание: мелко раздроблённая руда вследствие большого удельного веса осаждается на дно чанов, а посторонняя взвесь в виде мути удаляется с водой. Но при этом способе нередко с пустой породой отмывается и значительное количество ценной руды.

П. П. АНОСОВ

Великий русский металлург Павел Петрович Аносов является основоположником высококачественной металлургии и учения о стали. Им была раскрыта тайна «булата», считавшегося тогда высшим сортом стали.

Для изучения строения стали он впервые применил микроскоп (в 1831 г.) и установил зависимость свойств металла от его кристаллического строения.



П. П. Аносов (1797—1851).

П. П. установил, что высокие качества восточных булатов зависят от содержания в них некоторых примесей. В связи с этим произведённые им плавки железа с добавками марганца, хрома, титана и других металлов и исследования свойств получающихся сплавов послужили основой русской металлургии высококачественных сталей. При этом П. П. разработал все стадии производства высококачественной стали: выплавку, разливку, ковку, отжиг, закалку, отпуск, механическую обработку, контроль качества металла. Многие из установленных им положений ещё и теперь составляют основу качественной металлургии. Аносовская булатная сталь прославилась Россию на весь мир.

За несколько десятилетий до открытия за границей так называемого *марте-новского способа получения стали* П. П. Аносов открыл возможность выплавки стали путём передела металлического лома, чугуна и железа. По этому способу он организовал производство стали на Златоустинском заводе.

В результате геологического исследования П. П. первый дал описание геологического разреза Урала от Златоуста до Миасса, в связи с чем открыл много новых месторождений различных минералов и руд.

П. П. весьма плодотворно занимался усовершенствованием добычи золота; им была сконструирована золотопромывная машина и созданы новые конструкции ковочных машин. Провёл также много других преобразований в отечественной промышленности.

Совет Министров СССР в 1948 г. в ознаменование 150-летия со дня рождения П. П. Аносова увековечил память великого русского металлурга, основоположника учения о стали и родоначальника высококачественной металлургии сооружением в г. Златоусте памятника, изданием трудов и учреждением премии его имени.

Для обогащения руд применяется также метод *флотации*. Флотация основана на том, что мелкие частицы минерала и пустой породы смачиваются водой и маслом различно. Например,

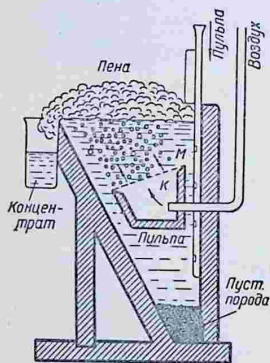


Рис. 114. Флотационная машина.

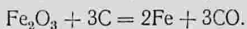
частицы сульфидов смачиваются маслом, а силикаты, входящие, главным образом, в состав пустой породы, смачиваются лишь водой. Через раствор пропускают ток мелких пузырьков воздуха; в своём движении они увлекают на поверхность жидкости смоченные маслом частицы минерала, а частицы пустой породы остаются в водном слое. Подлежащая флотации, например, медная руда для этого предварительно тщательно размельчается в шаровых мельницах до пылевидного состояния, взмучивается в воде, и на каждую тонну руды добавляется около 400 г соснового масла. Флотирование производится в специальных машинах. Схема работы флотационной машины показана на рисунке 114.

Этим способом можно произвести обогащение различных руд, подбирая для каждого случая подходящие флотореагенты.

В том случае, если одна из частей подлежащей разделению смеси притягивается магнитом, для обогащения применяется метод электромагнитной сепарации.

Дальнейшая обработка руды зависит от её химического состава.

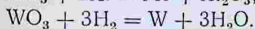
1. Окисные руды, главным образом железные, в специальных печах (домнах) восстанавливают углем при высокой температуре:



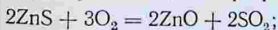
При высокой температуре печи сгорание угля происходит только до окиси CO, которая и является, собственно, восстановителем окислов железа руды.

Для удаления из печи пустой породы, которая обычно состоит из кремнезёма и силикатов, при выплавке добавляются *флюсы*, или плавни (известняк, плавиковый шпат). Пустая порода с флюсом даёт легкоплавкую стеклообразную массу, называемую *шлаком*. Шлак в жидком состоянии легко удаляется из печей. (Подробнее этот процесс будет рассмотрен в гл. XIX.)

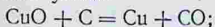
В отдельных случаях при получении редких металлов в качестве восстановителей применяют водород или порошкообразный алюминий:



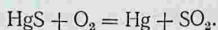
2. Сульфидные руды сначала, для удаления серы, обжигают в особых печах (ватержакетах, конверторах).



затем полученные окислы восстанавливают углем:



При обжиге ртутной руды окисляется только сера, металл же выделяется в свободном состоянии:



3. Лёгкие металлы (литий, натрий, калий, магний) получают преимущественно *электролизом* их расплавленных солей, а алюминий — из расплавленного в криолите глинозёма Al_2O_3 .

Металлы в соединениях, как известно, находятся в виде положительно заряженных ионов. В результате присоединения ионами металлов от отрицательного электрода (катода) определённого числа электронов они становятся электронейтральными и выделяются

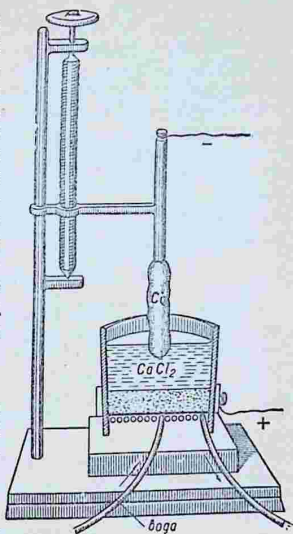
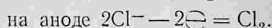
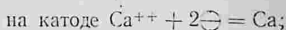


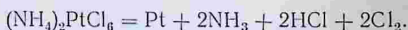
Рис. 115. Электролиз хлорида кальция.

из расплавленной соли в свободном состоянии. Например, в результате воздействия электрического тока на расплавленный хлорид кальция (рис. 115) на электродах происходят такие процессы:



Электролиз водных растворов широко применяется для очистки (рафинировки) меди, никеля и других металлов.

Благородные металлы (золото, платина и её спутники) добываются в своей значительной части в виде природных сплавов. Дальнейшее отделение благородных металлов от неблагородных и их выделение в чистом состоянии производится по методу *аффинажа*. Сырой металл растворяется в царской водке и в результате последующей обработки получается в растворе в виде комплексных кислот (HAuCl_4 ; H_2PtCl_6 и др.). Затем из полученных растворов золото выделяется путём восстановления. Платина же осаждается в виде трудно растворимой соли — *хлорплатината аммония* $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, а в чистом состоянии получается в результате прокаливания этой соли:



Золото и серебро легко растворяются в ртути, образуя ртутные сплавы, называемые *амальгами*. На этом их свойстве основан способ извлечения этих металлов из руд. Из амальгам благородные металлы выделяются путём отгонки ртути.

Наряду с методом амальгамирования большое промышленное значение имеет также метод *цианирования*. Последний основан на том, что золото и серебро легко растворяются в растворе цианида калия. После отделения пустой породы из подкисленных цианистых растворов металл выделяется действием на него металлическим цинком.

§ 3. Физические свойства металлов

Металлы в отличие от неметаллов имеют некоторые общие свойства. Одним из таких свойств является металлический блеск. Но это свойство проявляется только в том случае, когда металл представляет собой достаточно плотную массу. В порошкообразной форме лишь немногие металлы (например, золото, алюминий, магний) сохраняют свойственную им окраску и блеск. Большинство же металлов в порошкообразном состоянии не блестит, а имеет чёрный цвет. Так, например, порошки серебра, никеля, платины чёрного цвета. В сплавленном и отполированном виде цвет большинства металлов колеблется от стальносерого до серебристо-белого. Немногие металлы окрашены иначе: например, медь красная, золото жёлтое, цезий желтоватый, висмут красноватый. Пары некоторых металлов также окрашены: калия — в фиолетовый цвет, натрия — в жёлтый.

Тягучесть и ковкость являются характерной особенностью металлов. Под тягучестью понимают способность веществ вытягиваться в проволоку, а под ковкостью — расплющиваться в тонкие пластинки. Среди всех металлов только сурьма и висмут очень хрупки и не обладают ни тягучестью, ни ковкостью.

Удельный вес металлов колеблется в очень широких пределах. Так, литий самый лёгкий металл, его удельный вес 0,59, он почти вдвое легче воды. Наибольший удельный вес имеет осмий: 22,5. Такие металлы, как литий, натрий, калий, магний, кальций, алюминий и барий, у которых удельный вес меньше 5, называются *лёгкими металлами*, а остальные — *тяжёлыми*.

Электропроводность преимущественно характерна для металлов. В этом отношении наблюдается такая последовательность: лучшие проводники — серебро и медь; уступают им, но всё-таки хорошо проводят ток золото, алюминий и железо; хуже всего проводят ток свинец и ртуть. В такой же последовательности у металлов изменяется и *теплопроводность*. В приведённой ниже таблице дано сравнение электропроводности для некоторых металлов. Электропроводность металлов в этой таблице характеризуется числом метров проволоки сечением в 1 мм², оказывающей при 15° сопротивление, равное 1 ому (ом — сопротивление столба ртути длиной в 1,063 м, сечением в 1 мм² при 0°):

Таблица 40

Серебро	Медь	Золото	Алюминий	Цинк	Железо	Платина	Свинец	Ртуть
72,89	57,40	46,30	31,52	17,95	7,55	5,70	4,56	1,05

Все отмеченные свойства металлов объясняются особенностью их внутреннего строения. Подавляющее большинство металлов кристаллизуется в кубической и гексагональной структурах. В этих кристаллических структурах расположение атомов соответствует наиболее плотной упаковке шаров (рис. 116). Медь, серебро и золото имеют структуру кубического типа. Эти металлы обладают максимальной способностью отражать свет своей поверхностью (блеском), их проводимость тепла и электрического тока является наибольшей.

Способность металлов проводить электрический ток, согласно современным представлениям, объясняется особенностью их строения — присутствием в металлах «свободных» электронов, находящихся в постоянном хаотическом движении, подобно молекулам в газе. Кристалл металла можно представить в виде пространственной решётки, узлы которой заняты не атомами, а ионами, в промежутках между последними располагаются свободные электроны. При наложении разности потенциалов эти электроны движутся, от чего и зависит электропроводность металлов.

Кроме перечисленных выше свойств металлов, очень важное значение имеют их *температуры плавления и кипения*.

Температура плавления металлов весьма разнообразна. Ртуть при обыкновенной температуре — жидкий металл. Цезий и галлий плавятся уже при нагревании их в руках. Рубидий, калий и натрий плавятся ниже 100° . Некоторые металлы, например золото, медь, никель, железо, хром, платина, имеют температуру плавления

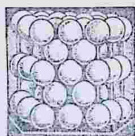
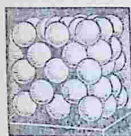


Рис. 116. Наиболее плотная упаковка шаров.

выше 1000° . А такие металлы, как осмий и вольфрам, плавятся при температуре выше 3000° . Температурам плавления металлов соответствует и температура кипения; наиболее низкокипящим металлом (при 357°) является ртуть; у вольфрама, тантала температура кипения достигает 5000° . В вольтовой дуге большинство металлов превращается в парообразное состояние.

Свойства чистых металлов сильно меняются от загрязнения их даже небольшими примесями других элементов. Так, проводимость электрического тока у меди, при наличии в ней следов мышьяка, снижается наполовину. В чистом состоянии железо — ковкий и тягучий металл; содержание в железе 0,3—3% углерода резко меняет его свойства: зауглероженное железо становится очень хрупким.

§ 4. Химические свойства металлов. Коррозия

Соединения металлов образуются путём передачи электронов атомам металла атомам неметаллов.

Эта способность к отдаче электронов и определяет химическую активность металлов. Как указывалось выше (гл. VI, § 5), все металлы по своей химической активности образуют *ряд напряжений*. Порядок размещения металлов в ряду напряжения определён путём измерения электродвижущей силы гальванических элементов, составленных из отдельных пар металлов.

В таблице 41 показано изменение химических свойств металлов в зависимости от местонахождения их в ряду напряжений.

Переход электронов от атомов одного металла к атомам другого осуществляется в гальваническом элементе. Гальванический элемент даёт тем более высокое напряжение, чем дальше друг от друга расположены в ряду напряжения металлы, образующие данный элемент.

Было время, когда гальванические элементы были основным источником электрического тока. Теперь они потеряли своё значение.

Необычайно велика разрушительная роль повсеместно возникающих гальванических пар там, где имеется металл, не защищённый от атмосферных условий. Мы имеем возможность постоянно наблюдать, как металлические сооружения и изделия,

Таблица 41

Ряд напряжения металлов	K	Na	Ba	Ca	Mg	Al	Mn	Zn	Fe	Cd	Ni	Pb	Sn	H	Cu	Bi	Sb	Hg	Ag	Pt	Au
Степень лёгкости отдачи атомом валентных электронов	Уменьшается →																				
Стремление к присоединению ионами электронов	Увеличивается →																				
Окисляемость кислородом воздуха	Легко окисляются на воздухе				Окисляются кислородом воздуха при обыкновенной температуре				Окисляются при нагревании				Не окисляются								
Отношение к воде	Вытесняют водород при обыкновенной температуре				Водород из воды при обыкновенной температуре не вытесняют																
Отношение к кислотам	Вытесняют водород из кислот												Водород из кислот не вытесняют								
													Окисляются концентрир. HNO_3 и H_2SO_4				Не окисляются этими кислотами				
Нахождение в природе	Только в виде химических соединений												В виде соединений и в свободном состоянии								
Способ восстановления металлов из руд	Электролиз расплавленных солей				Восстановление углеродом, водородом и алюминием; электролиз водных растворов				Простое нагревание				Аффинаж								
Ряд напряже-ния металлов	K	Na	Ca	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Pt	Au		

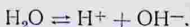
непрерывно подвергающиеся действию атмосферы, со временем приходят в полную негодность. Происходит процесс химического разрушения металла, называемый *коррозией*. Вследствие коррозии ежегодно теряется огромное количество металла (около четверти всей его добычи).

Причиной коррозии является химическое взаимодействие металла с окружающей жидкой и газовой средой. Процесс разрушения начинается с поверхности. Так, например, железные изделия при коррозии с поверхности покрываются слоем ржавчины, состоящей, главным образом, из гидрата окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ржавчина железа очень хрупка и пориста; она постепенно осыпается и тем самым всё больше и больше открывает свежую поверхность металла для дальнейшего воздействия атмосферных факторов. Алюминий, магний, свинец, олово и цинк с поверхности покрываются очень плотной плёнкой их окиси, которая образует своего рода защитную оболочку. Такие оболочки не исключают дальнейшей коррозии, но по сравнению с железом сильно её замедляют.

В результате изучения причин, вызывающих явления коррозии, было установлено, что чистые металлы — никель, олово, цинк и др., в том числе и железо, вполне устойчивы по отношению к разрушительному действию влаги, углекислого газа и кислорода воздуха. Небольшие примеси других элементов, всегда имеющиеся в техническом металле, резко меняют картину, и такой загрязнённый металл подвергается коррозии.

Особенно сильная коррозия возникает по месту контакта поверхности двух металлов.

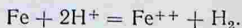
Как это теперь установлено, в основе процесса коррозии металла, соприкасающегося с влагой, лежит реакция вытеснения водорода из молекул воды. Следует помнить, что поверхность металла всегда может быть покрыта слоем воды, а вода хотя и в незначительной степени, но всегда диссоциирована на ионы:



Количество водородных ионов в атмосферной влаге увеличивается за счёт растворения ею углекислого газа воздуха:

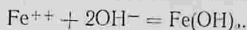


Металл при соприкосновении с водой или влажным воздухом вытесняет водород. Например, для железа реакция вытеснения выразится так:

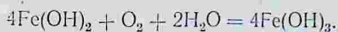


В результате этой реакции происходит разрушение поверхностного слоя металла. В том случае, когда в воздухе оказываются различные газы (SO_2 ; Cl_2 ; H_2S и др.), как это имеет место вблизи химических заводов, кислотный характер влаги воздуха повышается, а вместе с этим повышается и процесс коррозии. Процесс коррозии течёт непрерывно, так как выделившийся водород уда-

ляется с поверхности металла, а ионы железа в результате вторичной реакции связываются с гидроксильными ионами:



Гидрат двухвалентного железа окисляется кислородом воздуха, и получается гидрат окиси железа — окончательный продукт коррозии:



Выделяющийся на первом этапе коррозии атомарный водород более или менее прочно удерживается на поверхности металла и тем самым предохраняет её от дальнейшего разрушения. В том же случае, когда металл неоднороден или когда осуществляется контакт двух металлов, образуется гальваническая пара, и водород выделяется на менее активном металле (катоде). Более активный металл (анод) при таких условиях разрушается ещё быстрее. Так, белая жёсть противостоят ржавлению, но если где-нибудь с поверхности железа олово сошло — появилась царапина или прокол, — сейчас же образуется гальваническая пара. В результате белая жёсть с частично нарушенной поверхностью олова будет ржаветь скорее нелужёного железа.

Впервые В. А. Кистяковский предложил плёчатую теорию пассивности металлов: железа, хрома, алюминия, магния и др. Согласно этой электрохимической теории, коррозия металлов совершается на их поверхности. Кислород воздуха или кислород, растворённый в воде, двуокись углерода, а также ионы водорода и гидроксила на поверхности металлов образуют защитные плёнки.

Д. К. ЧЕРНОВ

Дмитрий Константинович Чернов является творцом металлографии, послужившей научной основой современной металлургии.

Д. К., развивая открытия П. П. Аносова, впервые поставил дело производства и обработки стали на научную основу, открыв тем самым путь к достижению успешных результатов не случайно, по сновровке мастеров-практиков, а постоянно, на основе научного предвидения.

Он первый в мире (в 1868 г.) установил наличие в стали *критических точек*, т. е. таких температур, при которых происходит резкое изменение свойств стали, связанное с перестройкой кристаллографической решётки железа. Позднее (в 1878 г.) Д. К. опубликовал свои исследования, относящиеся к структуре литых стальных слитков, где вскрываются причины пороков стального литья в зависимости от образования в массе слитка не вполне развитых кристаллов. Это учение является основой современного металловедения.

Д. К. также первый предложил способ прямого получения железа из руды, минуя доменный процесс (стадию производства чугуна), и дал теоретическое освещение бессемеровского производства стали.

Д. К. открыл залежи каменной соли в районе Артёмовска, где она после этого разрабатывается в промышленных целях.

Исключительные научные и технические открытия Д. К. Чернова создали ему всемирную известность.

Борьба с коррозией металлов является важнейшей технической проблемой.



Д. К. Чернов (1839—1921).

Поверхности металла от соприкосновения с окружающей средой обычно предохраняют самыми простейшими способами: покрытием готовых изделий или металлических конструкций слоем масляных красок, лаками, эмалью или тонким слоем более устойчивого металла. В последнем случае листы железа покрывают цинком, получается оцинкованное железо; из него изготавливают различные предметы домашнего обихода—вёдра, тазы, ванны и др.; оцинкованное железо употребляют ещё в качестве кровельного материала. Тонкие листы железа, покрытые слоем олова (белая жёсть), в огромном количестве употребляют для изготовления

из них консервных банок. Многие изделия из железа электролитическим путём покрывают тонким слоем никеля или хрома. Такого рода покрытия (никелирование и хромирование) предохраняют железо от разрушения только временно. По мере того как изолирующий слой нарушается, неизбежно начинается разрушение металла вследствие коррозии.

На основании исследований С. А. Бalezина и других наших учёных в настоящее время для замедления коррозии металлических изделий, соприкасающихся с кислотами, применяются некоторые химические вещества (амины, алкалоиды и др.), названные *ингибиторами* (замедлителями коррозии). Повидимому, при обработке растворами таких веществ на поверхности металла образуется защитная плёнка из ингибитора.

Чтобы уменьшить коррозию металлических изделий, их готовят теперь из специальных, так называемых *антикоррозийных сплавов*.

§ 5. Сплавы и их свойства

Материал, из которого делают современные сложные машины, станки, самолёты, танки и т. п., должен удовлетворять разнообразным высоким требованиям. Он должен обладать большой прочностью, быть лёгким, иметь высокую температуру плавления, не подвергаться коррозии и другими ценными свойствами.

Металлы в «чистом» виде: железо, медь, алюминий, хром и др., как правило, этим требованиям не удовлетворяют. Железо сравнительно мягкий, малоустойчивый металл, легко ржавеет и разрушается. Алюминий — лёгкий металл, но очень мягок. Хром не подвергается коррозии, но зато очень хрупкий металл и т. д.

Оказывается, если некоторые металлы с нужными свойствами смешивать в определённой пропорции, то получится их сплав, в котором эти ценные свойства соединяются вместе. Добавки некоторых металлов к алюминию сохраняют его таким же лёгким, но делают его твёрдым, как сталь. Сама сталь представляет собой железо с долями процента углерода. Комбинируя состав смеси, т. е. количественное содержание образующих её отдельных частей, можно получить металлеские сплавы с самыми разнообразными свойствами. Это так называемые *специальные сплавы*.

Изделия из специальных сплавов могут сохраняться многие сотни лет. Машины и детали из таких сплавов могут работать долгое время в очень жёстких условиях: при повышенной кислотности, температуре и давлении без заметных изменений. В подобных условиях изделия из чистых металлов, из которых образованы эти сплавы, не просуществовали бы и короткого времени, они разрушились бы.

Основоположником производства высококачественных сталей является великий русский металлург П. П. Аносов, установивший влияние различных примесей к сталям и разработавший все стадии их производства. Созданная им на Златоустинском заводе на Урале «булатная» сталь в то время была лучшей в мире.

В развитии теоретических и практических основ современной высококачественной металлургии ведущая роль принадлежит русским учёным Д. К. Чернову, Н. С. Курнакову, М. А. Павлову.

Обычный способ приготовления сплавов состоит в расплавлении смеси металлов в больших огнеупорных тиглях или специальных печах. В последнее время стал находить применение метод спекания специально составленной смеси порошков.

Сплавы в отдельных случаях — это механическая смесь нескольких чистых металлов. В других — это смесь чистых металлов и их химических соединений. Некоторые же сплавы представляют собой однородные *твёрдые растворы*. Эти последние и нашли очень широкое применение в быту и технике.

В расплавленном (жидком) состоянии некоторые металлы обладают способностью растворяться друг в друге. По охлаждению затвердевшая масса представляет собой сплав различного кристаллического строения. Атомы металлов, входящие в состав сплава, замещают друг друга в кристаллической решётке без нарушения её структуры. Часто сплавы обладают такими свойствами, какими не обладал ни один из металлов, его образующих. Так, твёрдые растворы металлов обладают рядом очень ценных свойств: они обнаруживают большую механическую прочность и химическую

устойчивость. К числу твёрдых растворов металлов относятся лёгкие сплавы алюминия и магния (дуралюминий, электрон, магналий), применяющиеся в авиационной промышленности. Нержавеющие, жаростойкие и кислотоупорные сплавы также являются твёрдыми растворами.

Возможны и другие явления превращения в расплавленной массе металлов.

При застывании расплавленной смеси металлов не происходит взаимного их растворения. В этом случае остывший сплав состоит из смеси чистых кристаллов каждого компонента.

Многие металлы при их расплавлении взаимодействуют между собой, образуя химические соединения определённого состава (SbSn , CuMg_2 , Cu_3Sb , Zn_3Cu_2 , BaPb_3 , Au_2Al и др.).

Некоторые неметаллы — углерод, кремний и фосфор — также могут растворяться в расплавленных металлах, образуя с ними химические соединения (Fe_3C , Cu_2Si , Fe_3Si_2 , Cu_3P и др.).

В обычной стали углерод с железом находится в виде химического соединения.

В таблице 42 приводятся данные о составе некоторых сплавов с указанием их применения.

Таблица 42

Название сплава	Состав сплава (в %)	Применение
Лёгкие сплавы		
Дуралюминий	Al 93—96; Cu 3—5;	Авиа- и машиностроение Авиастроение
Электрон	Mg 0,5—1; Mn 0,5—1	
Магналий	Mg 94—96; Al 3—4;	
	Mn 0,5—1; Zn 0,5—1	
Специальные стали	Al 70—90; Mg 10—30	
Марганцевая сталь	Fe 83; Mn 12; C 1	Шестерни, стрелки путей, дробильные машины, брони и др.
Хромовая сталь	Fe 83,7; Cr 12; C 0,3	Для различных изделий как нержавеющая сталь
Никелевая сталь	Fe 75; Ni 25; C 0,3	Для броневых плит
Вольфрамовая сталь	Fe 70—85; W 12—23; Cr 2—6; C 0,5—0,6	Для изготовления быстрорежущих инструментов, так как обладает способностью охранять свою закалку до состояния красного каления

Название сплава	Состав сплава (в %)	Применение
Антифрикционные сплавы		
Баббит свинцовый	Pb 80—82; Sb 16—18	} Для подшипников
Баббит оловянный	Sn 82—84; Sb 10—12 Cu ~ 6	
Баббит смешанный	Pb 64—66; Sn 15—17; Sb 15—17; Cr ~ 0,3	
Легкоплавкие сплавы		
Сплав Вуда (t плавл. 61°)	Bi 50; Pb 25 Sn 12,5; Cd 12,5	Для спаивания тонких нитей
Сплав Розе (t плавл. 94°)	Bi 50; Sn 25, Pb 25;	Для спринклеров (противопожарных приспособлений). В типографском деле
Цветные сплавы		
Бронза оловянная	Cu 89—91; Zn 9—11	} Для различного машинного и художественного литья
Бронза алюминиевая	Cu 89—99; Al 1—11	
Бронза фосфористая	Cu 93—94; Sn 6—7; P 0,3—0,4	
Латунь	Cu 66—73; Zn 27—34	} Литьё, листы и трубы в машиностроении
Константан	Cu 45—60; Ni 40—55; Mn 1,4; C 0,1	
Нихром	Ni 54—80; Cr 10—22; Fe 5—2,7	
Припой	Pb 67; Sn 33	Для пайки
Стеллит	Co 55—80; Cr 20—35; W 0—10	Хирургические инструменты
Нетеплопроводный сплав	Ni 64; Fe 35; Cr 1	В приборостроении
Типографский сплав	Pb 55—75; Sb 15—25; Sn 10—20	В печатном деле
Мельхиор	Cu ~ 80; Ni 18—20; Fe 0,5—1	Монеты, разные штампованные изделия
Нейзильбер	Cu 60—70; Zn 15—26; Ni 12—17	Заменяет серебро, идёт для изготовления посуды (ложки, блюда, чайники и др.)
Дроболитейный сплав	Pb 99; As 1	Пули и дробь

Свойства сплавов зависят, главным образом, от их состава. Однако в целом ряде случаев свойства сплавов определяются температурными условиями их обработки. При медленном охлаж-

дении расплавленной смеси составные части легче отделяются друг от друга, и получается грубозернистый сплав. Быстрое же охлаждение (закалка) приводит к образованию однородной мелкокристаллической массы. Сплавы с такой структурой, как правило, хотя и отличаются большой твёрдостью, но они очень хрупки. Перед механической обработкой слишком твёрдые сплавы обычно нагревают до определённой температуры, а затем дают им медленно охладиться; в результате такого процесса, называемого *отпуском*, сплав делается мягче и менее хрупким.

Широким фронтом сейчас ведутся исследования над получением новых сплавов с новыми ценными свойствами. В годы Великой Отечественной войны советскими учёными получены *сверхтвёрдые сплавы* благодаря добавкам к сталям бора и азота и других элементов. Можно надеяться, что скоро будут получены и *сверхлёгкие сплавы* на основе применения самого лёгкого из металлов — лития.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. Какие из металлов наиболее распространены в природе?
 2. В виде каких соединений встречаются металлы в земной коре?
 3. В чём заключаются механические методы обработки руд?
 4. На чём основан способ флотации руды?
 5. Чем различаются способы получения металлов из окисленных и сульфидных руд?
 6. Каким способом происходит выделение лёгких металлов?
 7. Какими свойствами отличаются металлы от неметаллов?
 8. Почему металлы могут проводить электрический ток?
 9. Назовите лёгкие и тяжёлые металлы, а также наиболее легкоплавкие и тугоплавкие из них.
 10. Какие обстоятельства влияют на изменение свойств металлов?
 11. Чем объясняются химические свойства металлов и неметаллов?
 12. Что такое «ряд напряжения металлов»?
 13. Какие свойства проявляют металлы в зависимости от их местонахождения в ряду напряжения?
 14. В чём состоит химизм процесса коррозии металлов?
 15. Какие меры применяются для борьбы с коррозией?
 16. Что собой представляют сплавы?
 17. В каком отношении друг к другу могут находиться два металла в составе сплава?
 18. Что делается со сплавом при его закалке и отпуске?
 19. Из каких сплавов изготовлены известные вам металлические изделия?
-

ГЛАВА XIV

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

§ 1. Нахождение в природе и общая характеристика

Элементы главной подгруппы I группы периодической системы — *литий, натрий, калий, рубидий и цезий* — называются щелочными металлами, потому что гидроокиси их главных представителей (натрия и калия) издавна известны под названием «щелочей».

Эти элементы обладают наиболее ярко выраженными металлическими свойствами. У всех у них в наружном слое имеется всего лишь один электрон, который они очень легко теряют, превращаясь при этом в одновалентный положительно заряженный ион. Будучи все чрезвычайно химически активными элементами, в природе они никогда не встречаются в свободном состоянии, а только в форме своих соединений.

Натрий и калий относятся к одним из самых распространённых элементов в природе: натрий составляет 2,4%, а калий 2,35% от веса земной коры. Остальные члены этой группы являются редкими элементами.

Натрий и калий входят в состав основного вещества земной коры — *полевого шпата* $\text{Na(K)AlSi}_3\text{O}_8$, а также большого числа минералов, образованных различными солями (хлоридами, сульфатами, фосфатами, нитратами и др.) этих металлов. Громадные скопления хлоридов натрия и калия встречаются в различных местах земного шара в виде соляных месторождений.

Подавляющая масса солей натрия содержится в растворённом виде в воде морей и океанов. Содержание хлористого натрия в океане почти постоянно и достигает около 3,5%. По сравнению с хлористым натрием содержание в воде морей солей хлористого калия составляет всего около $\frac{1}{40}$ части. Объясняется это тем, что соли натрия очень легко вымываются из почвы, тогда как соли калия, наоборот, почвой сильно задерживаются. Из почвы калий, являющийся одним из основных питательных средств, поглощается растениями. После их сжигания калий обнаруживается в золе в виде карбонатов (поташа).

Химическая активность в пределах данной группы элементов заметно повышается с возрастанием атомного номера в таблице элементов (сверху вниз). В этом же направлении происходит увеличение способности отдачи атомами их валентных электронов.

Наблюдающаяся закономерность возрастания химической активности идёт параллельно с увеличением размеров атомных радиусов у отдельных элементов (это показано в таблице 43).

Таблица 43

Атомные и ионные радиусы щелочных металлов в Å

	Литий	Натрий	Калий	Рубидий	Цезий
Радиус атома	1,56	1,86	2,36	2,53	2,72
Радиус иона	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65

Принимая во внимание размеры атомов щелочных металлов, можно объяснить изменение их химической активности. В самом деле, чем дальше от ядра атома будут находиться валентные электроны, тем слабее окажется их связь с положительно заряженным ядром атома, а следовательно, такие электроны будут легче отрываться от атома.

У элементов этой группы, а также образованных ими соединений наблюдается сильное сходство и закономерное изменение свойств с возрастанием их атомного номера. Исключение в этом отношении составляет литий, который по сравнению с другими щелочными металлами занимает особое положение. Во многих отношениях свойства лития составляют переход от группы щелочных металлов к группе щелочно-земельных. Такое различие объясняется особенностью электронного строения подстилающей электронной оболочки. У лития под валентной оболочкой располагается оболочка из двух электронов, тогда как у всех остальных щелочных металлов подстилающая оболочка состоит из восьми электронов.

Соли щелочных металлов бесцветны, если только не содержат окрашенных анионов, и почти все они легко растворимы. Соли лития — карбонаты, фториды и фосфаты — в воде трудно растворяются.

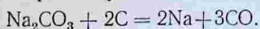
§ 2. Получение щелочных металлов и их свойства

Получение щелочных металлов в настоящее время осуществляется электрохимическим путём, хотя они могут быть выделены и чисто химически, при помощи сильных восстановителей. Натрий впервые был получен электролизом расплавленного едкого натра NaOH. Этот метод, конструктивно усовершенствованный, существует и до настоящего времени. Несколько позднее получали металлический натрий электролизом расплавленной поваренной соли. В производственных условиях предпочитают получать натрий по первому способу. В этом случае процесс работы упрощается, так как не приходится иметь дело с газообразным хлором, получающимся при электролизе поваренной соли. Для получения металлического натрия электролизом расплавленного NaOH применяется специальная ванна (рис. 117).

Электролизер 1 заливается расплавленным электролитом из едкого натра с примесью 10—15% соды. Цилиндрический железный катод 3 и никелевый анод 6 отделены проволоочным цилиндром.

Электролиз ведётся при температуре около 300° и при силе тока в 1000—1250 ампер. Выделяющийся на катоде металлический натрий всплывает вверх в сборник 4 и время от времени снимается. Производительность такой ванны достигает 10 кг натрия в сутки. Электрическая энергия расходуется в количестве около 15 киловатт-часов на килограмм натрия. Жидкий натрий разливается в формы, после застывания слитки режутся на куски. Натрий легко окисляется кислородом воздуха, поэтому его сохраняют в керосине или минеральном масле.

Металлический натрий получается также при накаливании смеси карбоната натрия с углем:



Образующиеся при этом пары натрия отводятся через холодильник, а по мере охлаждения жидкий натрий поступает в сосуд с керосином.

Описанные здесь методы получения металлического натрия в одинаковой мере применимы и для получения калия.

В чистом виде металлы литий, натрий и калий имеют серебристо-белый блеск. На воздухе щелочные металлы сейчас же тускнеют, покрываясь коркой гидроокиси. Поэтому их следует, как указывалось выше, хранить в керосине или минеральном масле.

Все щелочные металлы очень мягки и имеют низкий для металлов удельный вес: литий 0,53, натрий 0,97, калий 0,86. Они также отличаются своей легкоплавкостью: литий 186°, натрий 97,5°, калий — 62,3°. Литий и в этом отношении представляет исключение, он достаточно твёрд и резко отличается по удельному весу и температурам плавления и кипения.

Будучи химически активными элементами, щелочные металлы легко вступают в различного рода реакции. Они разлагают воду и спирт, с выделением водорода:

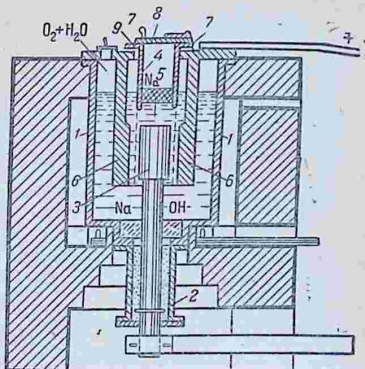
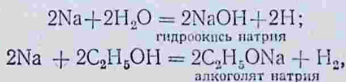


Рис. 117. Получение металлического натрия электролизом расплавленного едкого натра.

причём взаимодействие лития с водой происходит спокойно и без плавления. Натрий при этом плавится, а при взаимодействии с водой калия происходит воспламенение выделяющегося водорода.

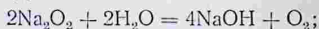
В сухом воздухе с избытком кислорода литий при нагревании сгорает с образованием *оксида* Li_2O , тогда как все остальные металлы этой группы при этих же условиях образуют *перекиси* Na_2O_2 , K_2O_2 .

Нагревание щелочных металлов в сухом водороде приводит к образованию *гидридов*: LiH , NaH , KH , а в атмосфере азота образуются *нитриды*: Li_3N , Na_3N , K_3N . С углеродом и кремнием из щелочных металлов только литий взаимодействует с образованием мало устойчивого *карбида* LiC_2 и *силицида* Li_6Si_2 .

Применяются натрий и калий в больших количествах для получения цианистых солей NaCN , KCN . Натрий применяется при производстве перекиси натрия, а также при синтезе органических веществ. Употребляются эти металлы для получения амальгам, некоторых легкоплавких и подшипниковых сплавов.

§ 3. Химические соединения щелочных металлов

С кислородом натрий образует два соединения: *окись натрия* Na_2O и *перекись натрия* Na_2O_2 . В заводских условиях перекись натрия готовится нагреванием натрия в избытке очищенного воздуха. Перекись натрия — порошок жёлтого цвета; на воздухе она белеет, так как под действием влаги и углекислого газа она превращается в другие соединения:



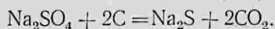
Как видно из приведённых уравнений реакций, при этих процессах выделяется кислород. Именно поэтому перекись натрия применяется в водолазных аппаратах, при подводном плавании и при высотных полётах; при её помощи происходит удаление продуктов дыхания — углекислого газа — и обогащение ограниченного замкнутого пространства кислородом.

Очень большие количества соединений натрия применяются в различных отраслях промышленности.

Соединения натрия — *поваренная соль* NaCl , *сульфат натрия* $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и *сода* $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ являются природными продуктами. Сульфата натрия и соды в природе сравнительно немного, поэтому их получают в промышленности искусственно. Особенно важное значение имеет сода. Она с очень давнего времени употребляется для получения стекла. Главными источниками её получения раньше были содовые озёра Египта и зола некоторых видов морских растений. Впервые искусственным путём сода была получена Лебланом (в 1789 г.).

Способ Леблана в основном заключается в следующем. Сырьё для производства соды — сульфат Na_2SO_4 , уголь и известняк CaCO_3 — до поступления в печь измельчается и смешивается

в определённом соотношении (на 100 весовых частей сульфата берётся 75 частей угля и 105 частей известняка). Хорошо перемешанная смесь (шихта) равномерным слоем насыпается в печь. В печи сначала происходит восстановление серы сульфата углем:



Затем сульфид натрия реагирует с карбонатом кальция:



В результате получается содовый плав, состоящий из смеси соды Na_2CO_3 и сульфида кальция CaS , из которого сода извлекается водой. Отделение этих продуктов основано на том, что сода переходит в раствор, а CaS остаётся в осадке. Отстоявшийся содовый раствор очищают, выпаривают и прокаливают. После измельчения получается порошок белого цвета, содержащий до 98% Na_2CO_3 . Этот продукт называется кальцинированной содой. Отход производства — сульфид кальция CaS — используется для получения свободной серы.

Если вести процесс прокаливания сульфата с углем без прибавления известняка, то получается сульфид натрия Na_2S , который в больших количествах используется в кожевенной промышленности, в производстве органических красок и для других целей.

Леблановский способ получения соды может широко развиваться в Советском Союзе, так как у нас во многих местах имеются природные источники сульфата. В годы Великой Отечественной войны этот способ нашёл у нас широкое развитие.

Более совершенным является аммиачный способ получения соды (Сольвэ). По этому способу рассол поваренной соли насыщают аммиаком в поглотительных башнях, а затем через полученный раствор пропускают углекислый газ под давлением. В результате такого смешения исходных продуктов получают *бикарбонат натрия* NaHCO_3 .

Химизм этого процесса следующий:

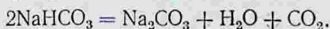


бикарбонат аммония



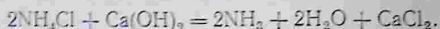
бикарбонат натрия

Бикарбонат натрия, будучи плохо растворимым в холодной воде, выделяется в осадок. От маточного раствора его отделяют фильтрованием. Бикарбонат натрия прокаливают и превращают в карбонат натрия Na_2CO_3 :



Выделяющийся углекислый газ снова поступает в производство. Маточный же раствор, содержащий хлорид аммония, обра-

батывают известковым молоком. Выделяющийся при этом свободный аммиак тоже снова поступает в производство:



Таким образом, если не считать небольшой потери, совершается непрерывный процесс с участием аммиака.

Получение соды по способу Сольве выгодно отличается законченностью производственного процесса (рис. 118). В качестве побочного продукта остаётся только хлорид кальция CaCl_2 , кото-

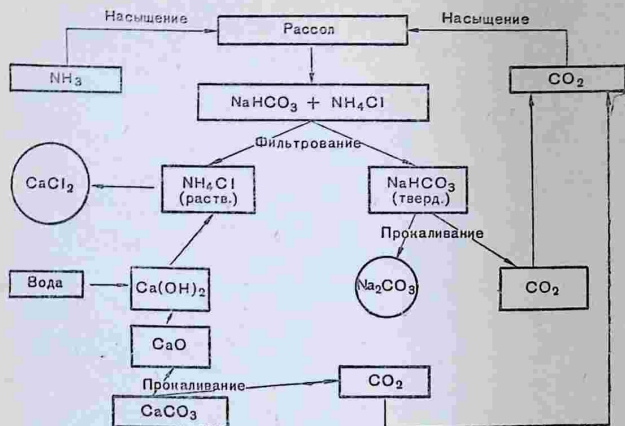


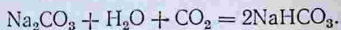
Рис. 118. Получение соды по Сольве.

рый применяется в холодильной технике, а также в качестве осушительного средства.

Безводная сода, называемая также кальцинированной, широко применяется в стекольной, жировой, текстильной, анилино-красочной, бумажной и других отраслях промышленности.

Из кальцинированной соды готовят *бельевую соду* $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а из последней — *питьевую соду* — бикарбонат NaHCO_3 .

Для приготовления питьевой соды через раствор соды пропускают углекислый газ:



Бикарбонат выпадает из раствора в виде мелкокристаллического осадка. Его употребляют в кондитерском производстве и в качестве лекарства для нейтрализации избытка соляной кислоты в желудке.

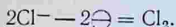
При кипячении раствора кальцинированной соды с известью получается гидрат окиси натрия NaOH , или едкий натр, известный под названием каустической соды:



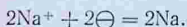
Гидрат окиси натрия фильтрованием и последующим выпариванием отделяют от трудно растворимого карбоната кальция. Аналогичным же способом из поташа готовят гидрат окиси калия.

Каустическая сода в промышленности получается, главным образом, электролизом поваренной соли (рис. 119).

При электролизе растворов NaCl отрицательно заряженные ионы хлора Cl^- , под действием электрического тока, подходят к аноду A и разряжаются:



Газообразный хлор удаляется. У другого электрода — катода — протекает более сложный процесс. Ионы натрия Na^+ , подойдя к катоду K , принимают по одному электрону и превращаются в нейтральные атомы металла:



Атомы натрия затем взаимодействуют с водой:



В результате этой вторичной реакции на катоде выделяется газообразный водород, а образующийся едкий натр растворяется в воде.

Продукты электролиза могут дальше взаимодействовать с образованием солей:



Чтобы избежать этого, в электролизере электроды (катод и анод) отделяют друг от друга пористой диафрагмой D . Раствор едкого натра затем выпаривают и получают легкоплавкое вещество белого цвета. На воздухе оно поглощает влагу и расплывается. Находясь длительное время на воздухе, это вещество поглощает CO_2 и снова твердеет, превращаясь в соду.

Гидрат окиси натрия разъедает кожные покровы, разрушает шерстяные ткани, действует на стекло. В воде гидрат окиси натрия растворяется с выделением большого количества тепла; получающийся при этом раствор едкой щёлочи является сильным основанием.

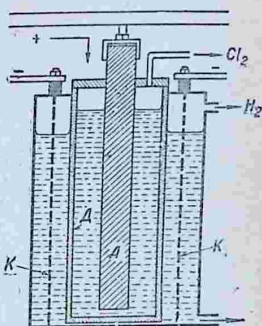


Рис. 119. Электролизер для получения каустической соды.

Едкий натр в больших количествах употребляется для изготовления мыла. Применяют его и в текстильной промышленности для придания хлопчатобумажным тканям шелковистого блеска. Кроме того, большое количество каустической соды применяется для очистки продуктов переработки нефти, производства шёлка, в ряде других производств и химических лабораторий.

Из соединений калия наиболее широкое применение находят *хлорид калия* KCl и *поташ* K_2CO_3 . Хлорид калия используется для удобрения почвы. Поташ употребляется, главным образом, в стекольном производстве. Поташ издавна получался из древесной золы и золы травянистых растений. В дореволюционное время в южных районах России работали десятки небольших заводов, которые извлекали поташ из золы стеблей кукурузы и подсолнечника. Ежегодно многие десятки тысяч тонн поташа вывозились на стекольные заводы за границу; плодородие же полей из-за недостатка в них калия неизменно падало.

В технике поташ получают по способу Леблана. Исходным веществом является хлорид калия KCl . Из него предварительно готовят сульфат калия K_2SO_4 :



Дальнейшая обработка сульфата калия аналогична той, которая принята при производстве соды. В последнее время поташ стали готовить из едкого кали, получаемого электролизом раствора хлорида калия.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. Какими общими свойствами обладают щелочные металлы?
 2. В какой последовательности происходит изменение химической активности этих металлов?
 3. Что является причиной такой последовательности в изменении их химических свойств?
 4. Каким образом получается металлический натрий и калий?
 5. Как получают соду по способу Леблана?
 6. В чём особенность способа получения соды по Сольвэ?
 7. Для каких целей применяется сода и поташ?
 8. Какими способами получают едкий натр?
-

ГЛАВА XV

ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ. МАГНИЙ

§ 1. Общая характеристика

В состав главной подгруппы II группы элементов периодической системы входят: *бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий*. Собственно щелочно-земельными называют: кальций, стронций и барий вследствие того, что свойства этих элементов являются промежуточными между щелочными металлами и «землями», как раньше называли окись алюминия, являющегося главной составной частью глины.

Все элементы этой подгруппы также обладают ярко выраженными металлическими свойствами. На внешней оболочке они имеют два электрона, при потере которых превращаются в двухвалентные положительно заряженные ионы. Элементы этой подгруппы, так же как и щелочные элементы, в природе встречаются только в виде химических соединений.

За исключением бериллия и радия, остальные элементы рассматриваемой подгруппы широко распространены в природе. Кальций и магний относятся к одним из самых распространенных элементов: в составе земной коры кальция содержится 3,25%, а магния 2,35%.

Карбонаты кальция и магния в виде *известняка* и *мела* CaCO_3 , а также *доломита* $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ образуют целые горные цепи. У нас на Урале встречаются мощные залежи *магнезита* MgCO_3 . Грандиозные пласты сульфата кальция — *ангидрита* CaSO_4 покрывают под землей толщу соляных месторождений. Кальций же образует месторождения *гипса* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и *плавикового шпата* CaF_2 , *фосфоритов* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, *апатитов* и других минералов.

Магний также входит в состав разнообразных природных соединений. Громадные скопления магния в Соликамском месторождении в виде *карналлита* $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Широкое распространение имеют силикаты магния: *тальк* $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$, *асбест* $\text{CaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$, *серпентин* $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$ и др.

Барий встречается в виде *тяжелого шпата* BaSO_4 , а стронций — *целестина* SrSO_4 и других минералов.

Химическая активность в ряду этих элементов повышается от бериллия к барию с возрастанием атомного радиуса (табл. 44).

Атомные и ионные радиусы бериллия, магния и щёлочно-земельных металлов в Å

	Бериллий	Магний	Кальций	Стронций	Барий
Радиус атома	1,05	1,62	1,97	2,13	2,23
Радиус иона	0,34	0,78	1,06	1,27	1,43

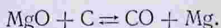
Обращает на себя внимание значительное отличие размера радиуса атома бериллия и магния от остальных членов этой группы. По свойствам они также отличаются от щёлочно-земельных элементов. Такая большая разница у бериллия объясняется тем, что у него в отличие от остальных элементов этой подгруппы в подстилающем электронном слое одержится оболочка из двух электронов, тогда как у магния и следующих за ним элементов второй снаружи слой образован восемью электронами.

В то время как все элементы этой подгруппы образуют бесцветные ионы типа Me^{+2} , бериллий, кроме того, образует аннионы BeO_2^- , являясь в этом отношении типичным амфотерным элементом.

§ 2. Получение металлов и их свойства

Получение металлов этой подгруппы происходит в результате электролиза их расплавленных солей. Для кальция это показано на рисунке 115. Технически наиболее важный из них магний получается путём электролиза обезвоженного и расплавленного *карналлита* $MgCl_2 \cdot KCl$ или смеси соответствующих солей при температуре, превышающей точку плавления магния. Электролиз осуществляется в специальных ваннах, предусматривающих отвод образующегося на графитовом аноде хлора, а всплывающий на поверхность магний в этих ваннах оказывается в атмосфере сухого водорода.

В последнее время стал всё больше применяться *электротермический* способ получения магния. При нагревании смеси окиси магния с размельчённым коксом в дуговой электрической печи (2500°) восстановленный магний выделяется в виде паров:

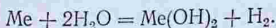


Для того чтобы сдвинуть равновесие вправо, пары магния охлаждаются газообразным водородом. В чистом состоянии рассматриваемые элементы представляют собой серые или белые металлы, блестящие на свежем разрезе, но постепенно тускнеют на воздухе вследствие образования на их поверхности окисной плёнки. Их твёрдость и температуры плавления резко отличны у бериллия и магния. Так, например, температура плавления бериллия 1350° , у магния она наполовину меньше: 651° , а твёрдость у них соответственно (по десятибалльной системе) 6,5 и 2,5.

Наиболее важный из этих металлов магний отличается средней твёрдостью, довольно тягуч, раскатывается в тонкие листы и вытягивается в проволоку.

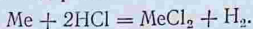
Магний в виде ленты или порошка на воздухе сгорает ослепительно белым светом, богатым ультрафиолетовыми лучами. Этим пользуются при моментальной фотографии. Во влажном хлоре магний самопроизвольно загорается и горит с сильным выделением света. При нагревании магний и щёлочно-земельные металлы легко соединяются с азотом с образованием нитридов общего состава Me_3N_2 , а при нагревании с водородом дают гидриды MeH_2 . В лабораторной практике находит применение гидрид кальция CaH_2 для определения влаги.

Щёлочно-земельные металлы (кальций, стронций и барий) по своим химическим свойствам стоят гораздо ближе к щелочным металлам, чем к магнию. Они значительно мягче магния, хотя и имеют более высокую температуру плавления (Ca и Ba 850° ; Sr 752°). С водой магний взаимодействует очень медленно, а щёлочно-земельные металлы значительно более энергично, особенно стронций и барий.



Гидроокись магния $Mg(OH)_2$ в воде очень трудно растворима. Растворимость гидроокисей щёлочно-земельных металлов возрастает от кальция к барию, в этом же порядке возрастает и основной характер этих соединений. $Ca(OH)_2$ основание средней силы, $Ba(OH)_2$ — *едкий барит* — является сильным основанием.

Разбавленные кислоты весьма энергично растворяют эти металлы с выделением водорода:



Магний и щёлочно-земельные металлы образуют очень многие химические соединения.

Из металлов магний находит широкое и важное применение. В металлургии он применяется в качестве восстановителя для освобождения металлов от растворённых в них окислов и сульфидов; магний у них отнимает кислород и серу, образуя с ними нерастворимые в расплавленном металле соединения.

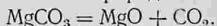
Однако главная масса магния употребляется для изготовления лёгких сплавов, применяющихся в авиа- и моторостроении. Сплав *магналий*, наряду с алюминием, содержит 10—30% магния. В сплаве *электрон* содержание магния достигает 80%, в качестве добавок служат алюминий, цинк, медь и марганец.

В последнее время магний стал добавляться в очень незначительных количествах к чугунам (0,003—0,005%); в этом случае прочность чугуна увеличивается вдвое. Магний входит в состав и других сплавов.

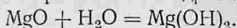
Металлический кальций применяется при восстановительной плавке высококачественных металлов.

§ 3. Химические соединения магния и кальция

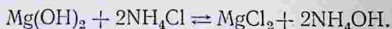
Из соединений магния многие находят практическое применение. Продукт горения магния—окись магния MgO получается в большом количестве при прокаливании природного карбоната (магнезита):



Окись магния представляет собой белый порошок, плавящийся при очень высокой температуре (около 2500°). С водой окись магния взаимодействует с образованием гидрата окиси:



Гидроокись магния белого цвета, аморфное вещество, плохо растворимое в воде, но хорошо растворимое в кислотах и растворах солей аммония:



Растворение гидроокиси магния в растворе хлорида аммония обуславливается образованием мало диссоциированного гидрата окиси аммония.

Из окиси магния изготовляют огнеупорные изделия: тигли, муфели, кирпичи для футеровки топочных пространств металлургических печей и паровозов. В чистом виде окись магния под названием «жжёная магнезия» применяется как лекарство при повышенной кислотности желудка. Смесь окиси магния с концентрированным раствором хлорида магния через некоторое время превращается в очень твёрдую массу. Такая смесь применяется в качестве специального цемента для полов, для изготовления лестничных и оконных плит, точильных камней и других изделий. Из древесных опилок, пропитанных такой смесью, получается искусственный строительный материал — *ксилолит*. Строительные детали — переплёты оконных рам, карнизы, доски и др. — можно готовить из ксилолита путём формования. Смесь окиси магния и асбеста употребляется в качестве теплоизолятора для труб и котлов.

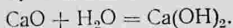
Широкое применение находят природные силикаты магния *асбест*, *тальк* и др.

Особенно разнообразное применение находят соединения кальция. Природный известняк $CaCO_3$ чрезвычайно важен в строительном деле, он употребляется как строительный материал и идёт на изготовление *извести*.

При прокаливании в специальных печах известняка до темно-красного каления карбонат кальция распадается с образованием окиси кальция и углекислого газа:



CaO называется *негашёной известью*, представляет собой аморфное вещество серого цвета. При взаимодействии CaO с водой этот процесс называется *гашением*, выделяется большое количество тепла и происходит присоединение воды:



Получающийся гидрат окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ называется *гашёной известью* или *пушонкой*.

Кроме использования извести в строительной технике, известь находит также применение в самых разнообразных отраслях промышленности для производства белильной извести, соды, аммиака, светильного газа, удобрений, для очистки сахарного сока, при производстве карбида кальция, в керамике, стеклоделии и т. д.

Другой очень важной солью кальция является *гипс* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В природе гипс встречается в виде нескольких кристаллических видоизменений. Чистый гипс образует прозрачные кристаллы или кристаллическую массу белого цвета, но от различных примесей природный гипс часто приобретает желтоватую или красноватую окраску. При прокаливании природного гипса до $150-180^\circ$ он теряет большую часть своей кристаллизационной воды и превращается в вещество состава $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Эта полуводная соль называется *алебастром*. Она при смешении с водой образует тестообразную массу, которая легко принимает любую форму. Через некоторое время (15—20 минут) такая масса становится твёрдой вследствие поглощения воды; в этом случае её состав определяется формулой $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Затвердевание алебаstra сопровождается увеличением объёма (на 1%). Это приводит к плотному заполнению формы. Указанные особенности алебаstra делают его очень ценным материалом для всякого рода скульптурных и лепных изделий, а также для штукатурных работ. Кроме того, алебастр применяется для гипсовых повязок в хирургии при лечении костных повреждений.

Прокаливание гипса при более высокой температуре ($900-1000^\circ$) приводит к полной потере им воды. Такой продукт после измельчения называется *гидравлическим гипсом* CaSO_4 . Гидравлический гипс применяется, между прочим, для набивки полов под линолеум, а также для изготовления различных строительных деталей. При более высокой температуре ($1200-1300^\circ$) гипс не только теряет воду, но и разлагается с образованием окиси кальция и серного ангидрида:



Если образующийся серный ангидрид удалять, то реакция практически нацело сдвигается вправо.

Серный ангидрид может быть использован для получения серной кислоты. В странах, где отсутствуют пирит и сульфидные руды, которые являются сырьём для сернокислотной промышленности, серная кислота получается из гипса.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. Какими общими свойствами обладают щёлочно-земельные элементы?
2. В виде каких соединений распространён кальций в природе?
3. Как получается гашёная известь и для чего она используется?
4. Какие продукты получаются из гипса?
5. В виде каких соединений находится магний в природе?
6. Каким способом получают магний?
7. Для чего применяется магний и его соединения?

ГЛАВА XVI

ЭЛЕМЕНТЫ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ — АЛЮМИНИЙ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

§ 1. Алюминий

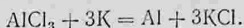
По своему распространению в земной коре алюминий (7,45%) занимает среди элементов третье место, а среди металлов — первое. Он является одним из самых распространённых элементов в природе. Вместе с кислородом и кремнием алюминий входит в состав разнообразных алюмосиликатов, при выветривании которых получается *глина*, имеющая в основном состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Довольно распространены в природе также минералы: *боксит* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и *криолит* Na_3AlF_6 , которые употребляются для получения металлического алюминия. У нас в Союзе — в Хибинях на Кольском полуострове — имеются грандиозные запасы нефелино-апатитовой породы.

Нефелин $(\text{NaK})_2\text{Al}_2\text{SiO}_8$ содержит свыше 30% окиси алюминия Al_2O_3 . В породе нефелин образует более тёмные включения, отчётливо видимые на общем зеленоватом фоне апатита. В процессе промышленного обогащения породы нефелин отделяется от апатита. Нефелин представляет собой исключительно ценное минеральное сырьё. Из него получается окись алюминия, или *глинозём*, а из отходов получают щёлочи и портланд-цемент. В резиновой промышленности нефелин может применяться в качестве наполнителя вместо угольной сажи. Размельчённым нефелин может также найти широкое применение как калийное удобрение.

В природе алюминий встречается также в виде окисла, под названием *корунда* Al_2O_3 . Загрязнённый окисью железа, корунд под названием *наждака* идёт на изготовление абразивных изделий (шлифовальных кругов, брусков и т. д.). Прозрачные кристаллы корунда, окрашенные окислами различных металлов, применяются как драгоценные камни: красные — рубины, синие — сапфиры. Такие драгоценные камни теперь готовятся искусственным образом. Они употребляются как украшения, а также для подшипников в часах и других механизмах.

Алюминий хотя и очень распространённый в природе металл, но широкое практическое применение он нашёл совсем недавно — только в нашем столетии, особенно за последние 25 лет. Впервые

в чистом виде алюминий был получен путём восстановления хлорида алюминия металлическим калием:



Около ста лет назад алюминий был редким металлом, ценился дороже золота и применялся даже для изготовления ювелирных изделий.

Современный способ получения алюминия открыт в 1886 г. Этот способ заключается в растворении глинозёма Al_2O_3 , получающегося при обезвоживании боксита, в расплавленном криолите.

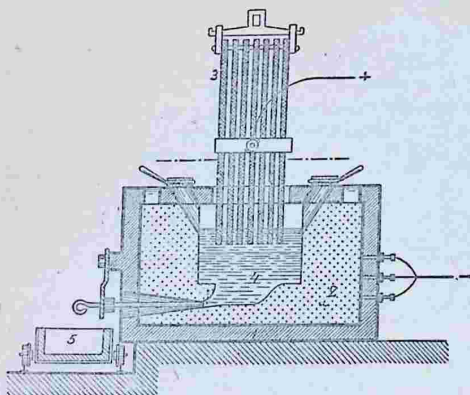
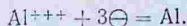


Рис. 120. Получение алюминия.

Из такого расплава алюминий выделяется на катоде при пропускании электрического тока достаточно высокого напряжения. Десятки тонн металлического алюминия были получены в первый же год применения этого нового способа. Выработка металла неизменно росла из года в год, а теперь она составляет ежегодно несколько миллионов тонн.

Получение металлического алюминия производится в специальных электрохимических ваннах (рис. 120), представляющих собой железный ящик 1, внутри выложенный плитами из угля или угольной набивкой 2, которые играют роль катода (—). Анодом (+) же служат угольные стержни 3.

Сначала в ванне расплавляют криолит и затем к нему добавляют окись алюминия. На поверхности катода ионы алюминия разряжаются:



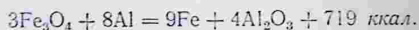
Получившийся расплавленный металл собирается на дне электролизера 4, откуда через специальное отверстие он время от времени выливается в формы 5.

Процесс получения алюминия является очень электроёмким. Для получения тонны металла требуется 24 000 киловатт-часов электрической энергии. Поэтому алюминиевые заводы строятся вблизи источников дешёвой гидроэлектроэнергии. В процессе электролиза угольные аноды, на которых выделяется кислород, сгорают до окиси углерода и поэтому их приходится часто менять. Расход анодов высокий и составляет около $\frac{3}{4}$ от веса металла.

Алюминий в чистом виде — серебристо-белый металл. Его удельный вес 2,7 и температура плавления 660° . Алюминий и алюминиевые сплавы можно отливать в формы, прокатывать в листы любой толщины, вытягивать в проволоку, ковать, сваривать.

Благодаря прочной оксидной плёнке Al_2O_3 , которая образуется на металле при соприкосновении его с воздухом, изделия из алюминия и его сплавов обладают высокой сопротивляемостью по отношению к коррозии. Специальным анодным процессом искусственно увеличивается толщина этой плёнки: научились также придавать ей целую гамму различных оттенков окраски. Эта стойкость алюминия даёт возможность использовать алюминий для изделий широкого потребления, в частности в строительстве жилых зданий и др. В своей массе алюминий идёт, главным образом, для изготовления лёгких сплавов, для авиационной и автомобильной промышленности и для изготовления электрических проводов.

Порошкообразный алюминий применяется для получения некоторых элементов в свободном состоянии методом алюминотермии. Смесь порошка алюминия с закись-окисью железа Fe_3O_4 называется *термитом*; воспламенённый при помощи особого запала, термит горит с выделением очень большого количества тепла, при этом развивается температура свыше 2000° , и железо восстанавливается до свободного состояния:

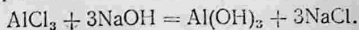


Термит применяется также для сварки металлических частей, стыков рельс, а в военной технике как зажигательное вещество.

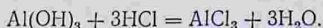
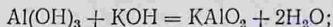
Алюминий применяется и в обыденной жизни: для изготовления различной посуды, алюминиевой фольги для упаковки чая, шоколада, папирос, в качестве особой металлической краски и др.

У нас в Союзе создана мощная алюминиевая промышленность на базе Днепрогэса и комплекса волховско-свирских гидроэлектростанций. Грандиозные запасы нефелина (в Хибинах), бокситов (близ с. Тихвино и на Урале), алунитовых пород и криолита (в Средней Азии) обеспечивают алюминиевую промышленность сырьём в любом количестве.

Окись алюминия Al_2O_3 в воде почти нерастворима, поэтому гидрат окиси алюминия $Al(OH)_3$ получается только косвенным путём, например действием щёлочи на растворимую соль алюминия:



Гидрат окиси алюминия представляет собой объёмистый осадок белого цвета, нерастворимый в воде. $\text{Al}(\text{OH})_3$ хорошо взаимодействует со щелочами и кислотами, проявляя свои амфотерные свойства:

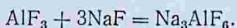


Продукты взаимодействия $\text{Al}(\text{OH})_3$ со щелочами, например KAlO_2 и NaAlO_2 , называются *алюминатами*. Они хорошо растворимы в воде, водные растворы их подвергаются гидролизу.

Такие соли алюминия, как $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 и др., также растворимы в воде и подвержены гидролизу, а потому их растворы имеют кислую реакцию.

Сульфаты и галогениды алюминия с солями, содержащими одноимённые анионы, способны образовывать двойные соли и комплексные соединения. К двойным солям относятся квасцы: калиевые $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ и аммонийные $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Обе эти соли представляют собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Применяются квасцы в качестве коагуляторов при очистке воды, как протрава при крашении тканей, как дубитель для кож, для проклеивания бумаги и т. д.

Галогениды алюминия с галогенидами одновалентных металлов образуют довольно прочные комплексные соединения. Например, реакция между фторидами протекает так:



Эта соль называется *криолитом*, в больших количествах получается искусственным путём и наряду с природным минералом употребляется в алюминиевой промышленности.

Хлорид алюминия AlCl_3 применяется в качестве катализатора при различных органических синтезах и при переработке нефти.

§ 2. Редкоземельные металлы

Редкоземельными металлами называется семейство из 15 элементов с атомными номерами от 57 до 71: лантан La, церий Ce, празеодим Pr, неодим Nd, прометей Pm, самарий Sm, европий Eu, гадолиний Gd, тербий Tb, диспрозий Dy, гольмий Ho, эрбий Er, тулий Tm, иттербий Yb и лютеций Lu. В связи с большим сходством химических свойств иттрий Y и скандий Sc относят к этой же группе элементов.

Вся группа редкоземельных элементов составляет около 0,015% от веса земной коры. Элементы с чётными атомными номерами более распространены, чем соседние с ними элементы с нечётными номерами (см. табл. 45). Это правило также относится и ко всем другим химическим элементам периодической системы.

Несмотря на сравнительно значительную распространённость, особенно некоторых из элементов этой группы, скопления их первичных минералов обычно очень незначительны. Они встречаются в пегматитовых жилах чаще всего совместно с торием, иногда с цирконием и титаном, реже — с ниобием и танталом.

Благодаря процессам выветривания редкоземельные минералы образуют вторичные месторождения, иногда значительной мощности. Таким путём образовались, например, все известные россыпи монацитовых песков. В состав этих песков входит минерал *монацит*, представляющий собой ортофосфат элементов цериевой подгруппы общей формулы CePO_4 , где $\text{Ce} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$. Содержание редкоземельных элементов в виде их окиси Me_2O_3 в монаците достигает примерно 50%, вместе с ними встречается также торий, около 6% в виде ThO_2 . Монацит — один из наиболее распространённых редкоземельных минералов и является одним из главных источников промышленного получения редкоземельных элементов и тория. Месторождения этого минерала известны в Индии, Бразилии, Ю. Африке. В СССР в ряде мест имеются россыпи монацитового песка.

Многие минералы, которыми так богат наш Кольский полуостров, содержат редкоземельные элементы, среди них: *ловчоррит* (Ca, Na, Mg, Mn) $\text{SiO}_3 \cdot \text{Ce}_2 (\text{TiO}_3)_3 \cdot 3\text{CaF}_2$, где $\text{Ce} = \text{Ce, La, Pr, Nd, Y}$; $\text{Ti} = \text{Ti, Zr, Th, Nb, Ta}$, с содержанием до 25% суммы окисей этих элементов; *ксенотим* — безводный ортофосфат элементов иттриевой подгруппы YPO_4 , где $\text{Y} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y, Tu, Yb, Lu}$, в нём содержание суммы окисей достигает 70%, и наряду с ними содержится также торий и цирконий; *апатит*, из которого образованы целые горы в Хибинах, это ортофосфат и фторид (реже хлорид) кальция общего состава $x\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{CaF}_2$, в этом минерале кальций изоморфно частично замещён на редкоземельные элементы, преимущественно цериевой подгруппы, и их содержание местами достигает 5%. Апатитовые месторождения Союза — это большие запасы сырья для получения редкоземельных элементов.

В химическом отношении редкоземельные элементы — активные металлы с характерной валентностью, равной трём. Ионы этой группы элементов отличаются удивительным сходством свойств вследствие того, что разница между ними вызывается не внешними (валентными) электронами. Изменение электронной конфигурации в ряду от лантана до лютеция происходит в глубоколежащем слое и поэтому мало сказывается на их химической характеристике (см. приложение 4).

Постепенное заполнение внутренней 4f электронной оболочки ведёт к подчинению электронов заряду ядра, равномерно увеличивающемуся с увеличением атомного номера. Это приводит к постепенному уменьшению атомных объёмов элементов («лантанидное сжатие»). Закономерное уменьшение вследствие этого и ионных радиусов (см. табл. 45) приводит к постепенному изменению

в некоторых химических свойствах при переходе от лантана к лютецию. Так постепенно происходит изменение в основности гидроксидов, растворимости различных соединений, способности к комплексообразованию и др.

Таблица 45

Элемент	Атомный номер	Радиус иона в Å	Цвета трёхвалентных ионов	Вес элемента в % в литосфере $\times 10^{-4}$ (или граммы на каждую тонну земной коры)	Относительное содержание в сумме редкоземельных элементов ($\epsilon T/R + Y = 100\%$)
Sc	21	0,83	бесцветный	—	—
Y	39	1,06	»	28	17,8
La	57	1,22	»	18	11,4
Ce	58	1,18	»	45	28,6
Pr	59	1,16	зелёный	7	4,45
Nd	60	1,15	краснофиолетовый	25	15,9
Pm	61	—	—	—	—
Sm	62	1,13	светложёлтый . .	7	4,45
Eu	63	1,13	светлорозовый . .	1,2	0,8
Cd	64	1,11	бесцветный	10	6,4
Tb	65	1,09	»	1,5	1,0
Dy	66	1,07	жёлтый	4,5	2,9
Ho	67	1,05	светложёлтый . .	1,3	0,8
Er	68	1,04	розовый	4	2,5
Tu	69	1,04	светлозелёный . .	0,8	0,5
Yb	70	1,00	бесцветный	3	1,9
Lu	71	0,99	»	1	0,6

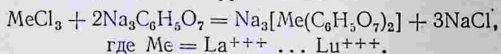
Примечание. $\epsilon T/R$ обозначает сумму редкоземельных элементов.

Обычно редкоземельные элементы трёхвалентны, но некоторые из них способны проявлять и иную «аномальную» валентность. Церий при взаимодействии с окислителями легко переходит в четырёхвалентное состояние, и в этом состоянии он во многом очень сходен с торием. Празеодим и тербий проявляют повышенную валентность только в оксидах. Валентность, отличную от трёх, проявляют ещё самарий, европий и иттербий, которые очень сильными восстановительными средствами могут быть превращены в двухвалентное состояние. В состоянии низшей валентности эти элементы по свойствам похожи на стронций и барий.

Оксиды общего состава Me_2O_3 растворяются в кислотах, превращаясь при этом в соли соответствующего состава: *хлориды* — $MeCl_3 \cdot 6H_2O$, *нитраты* — $Me(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, *сульфаты* — $Me_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ и др. Из галогенидов очень плохо растворяются в воде фториды. Сравнительно мало растворимы и сульфаты; их растворимость понижается с повышением температуры. Двойные сульфаты щелочных и редкоземельных элементов резко отличаются по растворимости. Первые шесть элементов этой группы (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd) образуют трудно растворимые двойные

сульфаты общего состава: Na_2SO_4 , $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Сульфаты остальных элементов (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y, Tu, Yb, Lu) в избытке сульфатов щелочных металлов дают хорошо растворимые комплексные соединения общего состава $\text{Na}_3[\text{Me}(\text{SO}_4)]$. Гадолиний в этом отношении занимает промежуточное положение. Различной растворимостью двойных сульфатов группы редкоземельных элементов пользуются для разделения её на подгруппы: «цериевую» — трудно растворимую и «иттриевую» — легко растворимую.

Исследованиями Рябчикова и его сотрудников группа редкоземельных элементов впервые была охарактеризована в отношении способности к комплексообразованию. Все редкоземельные элементы в трёхвалентном состоянии обладают координационным числом, равным шести. От обычных элементов комплексообразователей группа редкоземельных элементов существенно отличается тем, что последние дают сколько-нибудь прочные комплексные соединения преимущественно с аддендами, осуществляющими свою связь с ионами металла через атом кислорода, например SO_4^{--} , CO_3^{--} , остатками органических кислот. Растворимые соли редкоземельных элементов со щелочными солями органических кислот, например лимонной кислоты, взаимодействуют с образованием комплексных соединений по уравнению:



В комплексном анионе такого соединения, наряду с ионом редкоземельного элемента, располагаются два остатка соли лимонной кислоты, каждый из которых занимает по три координационных места.

Прочность комплексных соединений редкоземельных элементов увеличивается с возрастанием атомного номера элемента и уменьшением кислотности среды. В щелочной среде из комплексных нитратов ион редкоземельного металла не осаждается даже фторидами.

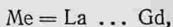
Некоторые двойные нитраты, например



и



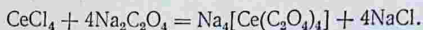
где



применяются в практике разделения смеси редкоземельных элементов методом дробной кристаллизации. При этом методе используется небольшое различие в растворимости двойных солей, закономерно повышающееся с увеличением атомного номера элемента. Отделение основной массы данного элемента от остальных, присутствующих всегда вместе при их выделении из природного материала, возможно при выполнении многих тысяч однотипных операций перекристаллизации, на что требуются многие месяцы непрерывной работы.

Разделение этим методом элементов подгруппы иттрия возможно на основе дробной кристаллизации их броматов, сульфатов и карбонатов.

В настоящее время используются и другие методы выделения отдельных редкоземельных элементов из природной смеси. Так, церий в очень чистом виде может быть отделён переводением в четырёхвалентное состояние рядом методов. Один из них — метод Орлова — основан на том, что все остальные элементы цериевой подгруппы в трёхвалентном состоянии с солями щавелевой кислоты дают трудно растворимые оксалаты состава $\text{Me}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, тогда как окисленный до четырёхвалентного состояния церий с солями щавелевой кислоты взаимодействует с образованием легко растворимого комплексного соединения по уравнению:



Четырёхвалентный церий в отличие от трёхвалентного обладает координационным числом, равным восьми.

Элементы самарий, европий и иттербий могут быть восстановлены до двухвалентного состояния электролизом на ртутном катоде или методом амальгамирования. Получающиеся при этом хлориды и сульфаты двухвалентных самария, европия и иттербия существенно отличаются по растворимости от аналогичных соединений других элементов, остающихся при этом в трёхвалентном состоянии, и поэтому могут быть от них отделены.

В последнее время для получения препаратов редкоземельных элементов высокой чистоты с большим успехом нашёл применение метод ионообменной хроматографии (метод Цвета) при помощи синтетических смол.

По этому методу поглощённая верхним слоем смолы в колонке сумма редкоземельных элементов промывается разбавленным раствором соли лимонной кислоты при определённых значениях кислотности. В результате такого промывания, вследствие различия в устойчивости комплексных соединений разделяемых элементов, из колонки первыми будут выделяться редкоземельные элементы с меньшим ионным радиусом.

Редкоземельные элементы в виде их оксидов, различных солей, а также металлов и их сплавов нашли разнообразное применение. Оксиды природной смеси этих элементов являются лучшим материалом при шлифовке оптического стекла. Соли четырёхвалентного церия применяются в качестве окислителя («церометрия»). Смесь оксидов церия и тория идёт при производстве газонакалильных сеток. Фториды этих элементов входят в состав угольных стержней, применяющихся для дугового освещения. Оксиды празеодима и неодима применяются при изготовлении различных марок оптического и специального стекла. Ацетаты редкоземельных элементов применяются для протравы текстильных изделий, для предохранения их от огня, а также в красильных и набивочных процессах. В металлическом состоянии церий и некоторые другие более распро-

странённые элементы его подгруппы применяются как раскислители в металлургии, а также идут при изготовлении пиррофорных и специальных сплавов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. В виде каких минералов встречается алюминий в природе?
 2. В чём заключается технический способ получения алюминия?
 3. Какими физическими и химическими свойствами обладает алюминий?
 4. Для чего применяется алюминий и его соединения?
 5. Какие из металлов входят в состав группы редкоземельных элементов?
 6. В состав каких минералов входят редкоземельные элементы?
 7. Чем объясняется сходство химических свойств элементов редкоземельной группы?
 8. Какие из редкоземельных элементов проявляют «аномальную» валентность?
 9. На чём основываются методы, применяющиеся для разделения элементов этой группы?
 10. Какое практическое применение находят редкоземельные элементы?
-

ГЛАВА XVII

ВАЖНЕЙШИЕ МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП

§ 1. Медь, серебро, золото

В периодической системе элементов медь, серебро и золото находятся в I группе, образуя в ней особую побочную подгруппу.

Так же как и у щелочных металлов, составляющих главную подгруппу I группы, у меди, серебра и золота на внешней электронной оболочке находится только один электрон и отсутствует способность к их дальнейшему присоединению. Однако элементы подгруппы меди по своим свойствам существенно отличаются от щелочных металлов, что объясняется различным строением электронной оболочки, находящейся непосредственно за внешней, валентной. У атомов меди, серебра и золота этот второй снаружи слой состоит из 18 электронов, тогда как у щелочных металлов в нём находится по 8 электронов. Так как 18-электронный слой является недостаточно устойчивым, то при определённых условиях потеря электронов может происходить частично также и из этого слоя. С этим связано то обстоятельство, что медь и серебро могут быть одно- и двухвалентными, золото — одно-, двух- и трёхвалентным.

Медь, серебро и золото имеют между собой много общего. Все они обладают высокой электропроводностью и теплопроводностью. Температура их плавления около 1000° . По отношению к кислороду эта группа элементов очень устойчива. Медь образует окись меди CuO только при прокаливании в присутствии значительного количества кислорода. Серебро кислородом совсем не окисляется, однако может быть окислено озоном. Золото же и в этих условиях не подвергается никаким изменениям.

Медь. Металлическая медь известна с древних времён. Так, находки медных предметов в Египте относятся к V в. до н. э.

Наиболее распространённая медная руда, из которой добывается медь, содержит в своём составе соединения сульфида меди с сульфидом железа — *медный колчедан* CuFeS_2 . Для получения металлической меди руда подвергается обжигу для удаления содержащейся в ней серы; получающийся при этом окисел меди затем восстанавливают углем.

Промышленные отходы меди применяются в качестве микроудобрений под различные сельскохозяйственные культуры на торфянистых почвах, получающихся после осушения болот.

Выплавленная на металлургическом заводе медь обычно содержит примеси различных металлов, сильно снижающих её электропроводность. Между тем медь применяется, главным образом, в качестве проводников электрического тока. Поэтому выплавленная черновая медь подвергается дальнейшей тщательной очистке

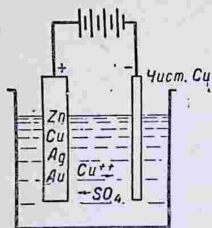


Рис. 121. Электрорафинировка меди.

электрорафинированием. Электрорафинирование (рис. 121) ведётся в специальных электролитических ваннах. Из черновой меди отливаются толстые электроды, которые в ванне служат анодами. В качестве катодов берутся тонкие листы чистой меди. Оба электрода погружают в ванну, наполненную раствором сульфата меди CuSO_4 . К электродам подводят ток низкого напряжения (около 0,4 вольта). В результате электрохимического процесса происходит растворение черновой меди на аноде и осаждение чистой меди на катоде. При таком низком напряжении на медном катоде выделяется только одна чистая, красная медь.

Находящиеся в черновой меди примеси золота, серебра и некоторых других металлов не растворяются на аноде и падают на дно ванны в виде чёрного порошка — шлама. Из шлама благородные металлы извлекаются затем путём специальной обработки.

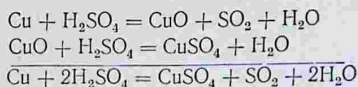
Природные основные карбонаты меди имеют очень красивую окраску: *малахит* $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ — яркозелёную, *медная лазурь* $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ — темносинюю. Лучшие образцы таких минералов употребляются в качестве материала для художественных изделий.

Медь представляет собой металл характерного красноватого цвета. Благодаря довольно большой мягкости и вязкости раскалённая медь легко прокатывается в тонкие листы и вытягивается в проволоку. Чистая медь, как было указано, отличается очень высокой электропроводностью и теплопроводностью. Удельный вес меди 8,92, температура плавления 1083° . По отношению к окислению при обыкновенной температуре устойчива, почему встречается иногда в самородном состоянии. При прокаливании окисляется, в зависимости от количества поступающего воздуха и температуры, или в красную закись меди Cu_2O , или чёрную окись меди CuO . В обыкновенном влажном воздухе, содержащем углекислый газ, медь постепенно покрывается зелёным налётом основной углекислой соли $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$.

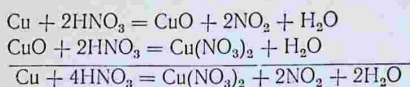
Медь соединяется с галогенами и серой. Со многими металлами образует сплав, из которых наибольшее значение имеют бронза (Cu с Sn) и латунь (Cu с Zn). Сплав, содержащий от 38 до 45%

цинка, употребляется для изготовления монет, почему называется монетным металлом.

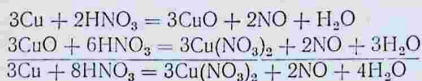
В электрохимическом ряде напряжений медь стоит после водорода и не вытесняет его из воды и кислот даже при очень высокой температуре. В соответствии с этим медь растворяется только в тех кислотах (азотная и концентрированная серная), которые могут окислить её, отдав часть своего кислорода. Сами кислоты восстанавливаются при этом до соответствующих низших окислов. Серная кислота до сернистого газа SO_2 :



Концентрированная азотная кислота восстанавливается до двуокиси азота NO_2 , выделяющегося в виде бурого газа:



Реакция между медью и разбавленной азотной кислотой идёт с выделением бесцветного газа — окиси азота NO :



Окись азота быстро бурет на воздухе, окисляясь до двуокиси NO_2 .

Медь образует соединения, в которых она может быть одновалентной и двухвалентной.

Оксид одновалентной меди — красная закись меди Cu_2O — встречается в природе в виде красной медной руды. Сульфид Cu_2S — в виде руды, называемой *медным блеском*.

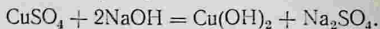
Соли одновалентной меди имеют общую формулу CuX , где X — одновалентный кислотный остаток, и отличаются тем, что все они практически нерастворимы в воде, но легко дают растворимые комплексные соединения с концентрированными галонитрохлоридными кислотами и аммиаком. Закись меди растворяется также в разбавленных кислотах, однако при этом образуется соль двухвалентной меди и одновременно выделяется металлическая медь:



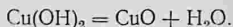
Соединения двухвалентной меди более устойчивы и имеют большее практическое значение.

Окись меди CuO встречается в природе в виде чёрной медной руды. Соответствующий гидрат окиси $\text{Cu}(\text{OH})_2$ имеет голубой цвет,

получается при взаимодействии растворов солей двухвалентной меди со щелочами, например:



При нагревании гидрат окиси меди легко разлагается на чёрную окись и воду:



Соли двухвалентной меди имеют общую формулу CuX_2 и, в противоположность солям одновалентной меди, легко растворимы в воде. Соли меди, содержащие кристаллизационную воду, имеют голубой цвет, безводные соли — белого цвета. Наибольшее практическое значение имеет сульфат меди, который получается обычно взаимодействием окиси меди с серной кислотой:

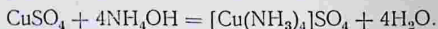


Сернистая медь из раствора выделяется в виде кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, называемого *медным купоросом*. Эта соль находит чрезвычайно широкое техническое применение: для борьбы с вредителями сельского хозяйства, изготовления различных минеральных красок, пропитки древесины для предохранения её от гниения, для протравки семян и т. д.

Для двухвалентной меди, так же как и для одновалентной, характерна склонность к образованию комплексных соединений. Благодаря этому гидрат окиси меди легко растворяется в водном растворе аммиака:

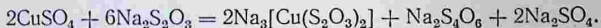


Соли меди дают аналогичные комплексные соединения, например:

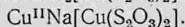
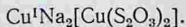


Получающиеся таким образом аммиакаты меди имеют интенсивно синюю окраску, свойственную комплексному иону $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{++}$. Реакция эта очень чувствительна и применяется для качественного обнаружения ионов меди в растворе.

Необычайно прочное комплексное соединение получается при взаимодействии солей двухвалентной меди с тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который одновременно восстанавливает её до одновалентного состояния:



Ионы меди в этом комплексном соединении не могут быть обнаружены обычными реакциями с аммиаком и щёлочью, а радикал $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ — не разрушается кислотами. Частично ионы натрия во внешней сфере комплекса могут быть замещены одновалентной или двухвалентной медью с образованием трудно растворимых соединений:

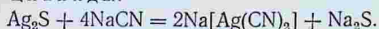


Серебро. В самородном состоянии серебро встречается довольно редко. Чаще всего оно находится в соединении с серой в виде сульфида Ag_2S (серебряный блеск). Сернистое серебро встречается также, как примесь к медным, свинцовым и цинковым рудам и в виде соединений с сульфидами сурьмы и мышьяка: $\text{Ag}_3(\text{SbS}_3)$ (тёмная красная серебряная руда, или *приараргирит*) и $\text{Ag}_3(\text{AsS}_3)$ (светлая красная серебряная руда, или *прустит*).

Для получения серебра используются, главным образом, свинцово-серебряные руды, которые встречаются у нас в Союзе на Алтае, в Казахстане, на Урале и Кавказе. Прокаливание такой руды при доступе воздуха приводит к окислению свинца до оксида PbO (*глет*). Последний плавится в подвижную жидкость, которая легко сливается с поверхности. Серебро не окисляется и остаётся в металлическом виде.

Большое значение имеют также медно-серебряные руды. Их обработка заключается в неполном обжиге, после которого медь растворяют концентрированной горячей серной кислотой, серебро же остаётся в остатке.

В настоящее время широкое применение находит также способ извлечения серебра из руд при помощи цианидов щелочных металлов, с которыми серебро даёт хорошо растворимые комплексные соединения — **цианиды**:



Металлическое серебро выделяется из раствора при добавлении цинковой пыли.

Серебро, полученное описанными способами, содержит примеси, главным образом, свинца, меди и золота. Очистка серебра производится путём электрорафинирования.

Чистое серебро представляет собой металл белого цвета. Удельный вес 10,5, температура плавления $960,5^\circ$. На воздухе серебро медленно темнеет вследствие образования тонкой плёнки сульфида серебра от действия обычно находящегося в воздухе сероводорода:



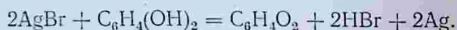
Серебро легко растворяется в азотной кислоте, причём образуются окислы азота и нитрат серебра. Концентрированная серная кислота действует на серебро только при высокой температуре, восстанавливаясь при этом до сернистого газа.

Серебро очень мягкий металл, поэтому употребляется обычно не в чистом виде, а в сплаве с различным количеством меди. Серебряная разменная монета большинства стран содержит 50% серебра и 50% меди. Предметы домашнего обихода и ювелирные изделия содержат такое количество серебра, которое указано так называемой «пробой», т. е. числом весовых частей серебра в 1000 весовых частей сплава. Обычно употребляют изделия, имеющие пробу 800. Прежняя русская «проба» соответствовала числу золотников благородного металла в одном фунте (96 золотников сплава). Серебряные изделия изготовлялись 84-й пробы, золотые 56-й пробы.

Металлическое серебро употребляется также для изготовления химических приборов, в электротехнике, медицине. Широкое применение находят также некоторые химические соединения серебра. Так, комплексные цианиды идут для серебрения медных и бронзовых изделий путём электролиза. Этот метод покрытий называется *гальваностегией*. Нитрат серебра AgNO_3 под названием *яписа* применяется в медицине для кожных прижиганий, а в лабораториях используется как реактив при определении хлора, брома и йода. Кроме того, нитрат серебра идёт для изготовления зеркал. Пожалуй, самое важное применение серебра находит в фотографии.

Ещё алхимиками было замечено, что все предметы, смазанные раствором нитрата серебра (тогда называлась эта соль «адским камнем»), на дневном свете очень быстро темнеют. Потемнение солей серебра происходит вследствие распада их под влиянием световых лучей с выделением тонкого серебряного порошка, который имеет чёрную окраску. Это свойство солей серебра используется в фотографии. Фотографические пластинки и бумага покрываются светочувствительным слоем, представляющим собой эмульсию бромистого серебра AgBr в растворе желатины.

После экспозиции в камере фотоаппарата светочувствительная пластинка проявляется. Этот процесс заключается в восстановлении бромистого серебра до металлического. Количество серебра, выделяющегося в разных частях пластинки, прямо пропорционально количеству упавшего на них света при экспозиции. Химический процесс, идущий при проявлении пластинки гидрохиноном, выражается уравнением:



Избыток бромистого серебра удаляется обработкой пластинки тиосульфатом натрия (*фиксирование*). Происходит растворение AgBr с образованием комплексного соединения:

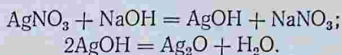


Отмытая от солей пластинка представляет собой *негатив*. На негативе изображение в отношении света и тени получается обратным тому, которое имело место в действительности. Изображение, сходное с действительным, — *позитив* — получается повторением фотографирования с негатива (рис. 122).

Получение кинематографических снимков на плёнке проходит аналогичным образом. Благодаря применению в этом случае более чувствительного к свету йодида серебра AgI процесс экспозиции сокращается, что даёт возможность снимать на киноплёнку предметы в движении.

В своих соединениях серебро, главным образом, одновалентно. Так как кислородом серебро не окисляется, то окись серебра может быть получена только косвенным путём, например действием щелочей на растворы солей серебра. Образую при этом гидро-

окись неустойчива и сейчас же распадается с выделением черного осадка окиси:



Все соли серебра соответствуют общей формуле AgX (X — одновалентный кислотный остаток). Очень многие из них практически нерастворимы в воде (AgCl , AgBr , AgI , Ag_2CO_3 , Ag_2S).

Серебро характеризуется большой склонностью к образованию комплексных соединений. Поэтому нерастворимые его соли и окись

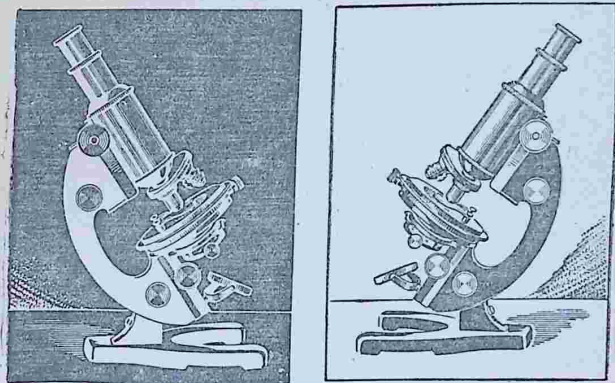
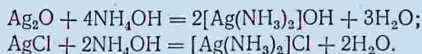


Рис. 122. Негатив и позитив.

растворяются, как было указано выше, в цианидах щелочных металлов и гипосульфите. Также легко образуются комплексные соединения и с аммиаком:



Золото. Как благородный металл, золото встречается в природе большею частью в самородном состоянии. Возможно, что именно золото было первым металлом, который стал известен человеку. Красивый цвет и блеск его самородков не могли не привлечь внимания древнего охотника. Об этом свидетельствуют золотые украшения, найденные в остатках каменного века.

С очень древнего времени поиски золота для многих служат заманчивым ремеслом. Поэтому там, где живёт человек, золотые месторождения в большинстве случаев уже иссякли. Лишь в народных сказаниях осталась память о «золоте Рейна». Только наша

Сибирь и Урал всё больше удивляют мир своими богатствами и в том числе природными запасами золота. У нас было найдено немало довольно крупных самородков золота. Так, например, в 1936 г. на Южном Урале найдено два самородка весом в 9,5 кг и 14,37 кг. В 1935 г. найден самородок в 13,8 кг. Здесь же найден крупнейший самородок золота весом в 36 кг.

Главная масса золота добывается из золотоносных руд, представленных кварцевыми породами, в которых вкраплено золото. Содержание золота в таких породах невысокое (10—20 г на тонну), но и это количество оказывается достаточным для промышленной добычи золота. Продукты разрушения кварцевых пород образовали россыпи, где золото находится в виде зёрен различной величины, смешанных с песком и гравием. В виде небольшой примеси золото встречается также и в различных сульфидных рудах.

В форме химического соединения золото встречается в природе только с теллуридом AuTe_2 . В таком соединении, наряду с золотом, часто содержится до 20% серебра.

Из золотоносных песков и измельчённых горных пород золото добывается путём отмывания водой, основанного на том, что чистое золото обладает большим удельным весом и удерживается в верхней части наклонного дна, а более лёгкая пустая порода, взмученная в воде, уносится ею.

Более полное извлечение золота достигается применением химических методов. Метод амальгирования состоит в том, что измельчённая руда перемешивается с ртутью. Ртуть растворяет золото, образуя золотую амальгаму, и в такой форме отделяет золото от других частей руды. Эту амальгаму затем нагревают. Ртуть испаряется, а золото остаётся в чистом виде. Второй способ — цианирование — основан на обработке измельчённой породы или золотоносного песка раствором цианида калия KCN . В результате такой обработки золото переводится в растворённое состояние в виде комплексной соли состава $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$:



Из полученного раствора золото выделяется электролизом или восстановлением при помощи металлического цинка.

Золото — металл довольно мягкий и ковкий; из него можно получить листочки толщиной в 0,0001 мм. В проходящем свете такие листочки становятся зелёными. Удельный вес 19,3; температура плавления 1063°. Золото в кислотах не растворяется, но растворяется в так называемой царской водке (смесь трёх частей соляной кислоты и одной части азотной).

Золото используется, главным образом, для изготовления драгоценных украшений и как мерило стоимости.

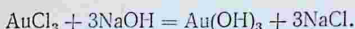
Но так как золото металл довольно мягкий, его обычно употребляют в форме сплавов с серебром или медью, придающих ему большую твёрдость. Из этих сплавов готовят различные изделия (ювелирные, монеты и др.). Золото употребляется также для золо-

чения предметов домашнего обихода (ложки, посуда и т. д.), а также для отделки конструкций в монументальных архитектурных сооружениях. Храмы Кремля и Исаакиевского собора имеют золочёные купола. Обрамление кремлёвских звёзд и шпиль здания Адмиралтейства в Ленинграде изготовлены также из золочёных листов.

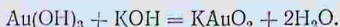
В своих соединениях золото обычно бывает одновалентным или трёхвалентным. Соответствующие окислы Au_2O серо-фиолетового цвета и Au_2O_3 темнокоричневого цвета могут быть получены только косвенным путём. Соли одновалентного золота общей формулы AuX характеризуются неустойчивостью в водных растворах. Так, трудно растворимое хлористое золото $AuCl$ разлагается водой на хлорид $AuCl_3$ и металлическое золото:



Краснобурый гидрат окиси выпадает в осадок при действии щелочей на концентрированный раствор $AuCl_3$:



Гидрат окиси $Au(OH)_3$ является амфотерным соединением. Благодаря преобладанию кислотного характера его называют золотой кислотой. Соли этой кислоты (*аураты*) производятся от метаформы гидрата $HAuO_2$ и образуются при растворении $Au(OH)_3$ в сильных щелочах:



Аурат калия выделяется из раствора в виде кристаллогидрата $KAuO_2 \cdot 3H_2O$. При растворении гидроокиси золота в сильных кислотах образуются её соли:



Для золота ещё в большей степени, чем для меди и серебра, характерна ярко выраженная способность к комплексообразованию. Так, даже в обычном водном растворе хлорида золота соль находится в виде комплексного соединения с водой (аквакислота):



Коричнево-красный раствор хлорида золота при добавлении HCl становится яркожёлтым благодаря образованию золотохлористоводородной кислоты:

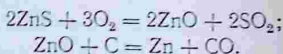


Та же кислота выделяется в виде яркожёлтых игольчатых кристаллов состава $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ (расплывающихся на воздухе) при упаривании раствора золота в царской водке с избытком HCl . Золотохлористоводородная кислота в продаже неправильно называется «хлорным золотом». Из её солей, хлорауратов, наибольшее значение имеет хлораурат натрия, или золотая соль $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$.

§ 2. Цинк, кадмий, ртуть

Цинк, кадмий и ртуть образуют побочную подгруппу II группы периодической системы элементов, называемую подгруппой цинка. Атомы этих трёх элементов имеют на внешней электронной оболочке по два электрона. Второй снаружи слой содержит 18 электронов, что отличает металлы подгруппы цинка от элементов главной подгруппы. Цинк, кадмий и ртуть не способны к дальнейшему присоединению электронов и сравнительно легко отдают оба внешних электрона, переходя в положительно заряженные двухвалентные ионы.

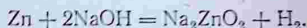
Цинк. В природе цинк встречается, главным образом, в виде сульфида цинка ZnS (*цинковая обманка*). Для получения металлического цинка руда подвергается обжигу. Получающаяся при этом окись цинка ZnO восстанавливается углем. Таким образом, процесс проходит в две стадии:



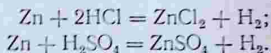
Пары металла сгущаются в конденсаторе. Некоторая часть их уносится дальше и оседает в виде тонкого порошка цинковой пыли. Выделяющийся в большом количестве сернистый ангидрид может быть использован для производства серной кислоты.

Цинк представляет собой серебристо-белый металл, удельный вес 7,14. Во влажном воздухе он постепенно покрывается плёнкой окисла и теряет свой блеск. При обыкновенной температуре цинк хрупок, но при 100—150° делается тягучим; в таком состоянии его можно прокатывать в листы и вытягивать в проволоку. При 200° и выше цинк становится настолько хрупким, что легко растрескивается в порошок. При 419,4° цинк плавится и уже при 907° кипит.

Цинк легко растворяется не только в кислотах, но и в сильных щелочах. В последнем случае образуется соль цинковой кислоты по уравнению:



Так как цинк в ряду напряжений стоит до водорода, то вытесняет его при взаимодействии с соляной и серной кислотой:



Азотная кислота и горячая концентрированная серная кислота растворяют цинк, аналогично меди, с выделением окислов азота и сернистого газа.

Металлический цинк применяется для покрытия железных листов в целях предохранения их от коррозии. Образующаяся на поверхности цинка плёнка окисла предохраняет металл от дальнейшего окисления. Такое оцинкованное железо употребляется для изготовления кровельных листов, вёдер, тазов, ванн и пр. Из сплавов цинка наиболее важным является латунь. В технике находит

также применение цинковая пыль, как хороший восстановитель. При получении водорода в лабораториях часто употребляется цинк в виде маленьких кусочков неправильной формы — так называемый *гранулированный цинк*.

Большое практическое значение имеют и некоторые соединения цинка.

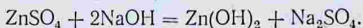
Оксид цинка ZnO — порошок белого цвета, идёт для изготовления белой краски, которая носит название цинковых белил. В медицине из окиси цинка готовятся мази кожного действия. Оксид цинка используется также в качестве наполнителя в производстве изделий из каучука и линолеума.

Хлорид цинка $ZnCl_2$ в растворённом состоянии «расщепляет» целлюлозу, отчего последняя приобретает пластические свойства и может формоваться в различные изделия. Раствор $ZnCl_2$ употребляется также при паянии, так как он способствует очистке поверхности соединяющихся при этом металлов от окислов.

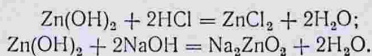
Сульфат цинка выделяется из раствора в виде кристаллогидрата $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, называемого *цинковым купоросом*. Соль находит разнообразное применение. В значительных количествах сульфат цинка расходуется для электролитического покрытия железа цинком.

Сульфид цинка ZnS обладает свойством светиться в темноте после предварительного облучения. Из него готовят светящиеся экраны для рентгеновских аппаратов.

В своих соединениях цинк всегда положительно двухвалентен. При прокаливании на воздухе цинк сгорает с образованием окиси цинка ZnO . Соответствующая гидроксид цинка $Zn(OH)_2$ может быть получена в виде белого студенистого осадка при осторожном прибавлении щёлочи к растворам цинковых солей:



Гидрат окиси цинка является амфотерным соединением, т. е. одновременно обладает как основными, так и кислотными свойствами. Поэтому $Zn(OH)_2$ легко растворяется не только в кислотах, но и в избытке сильных щелочей:

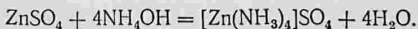


В первом случае гидрат окиси цинка проявляет основные свойства, которые у него преобладают, во втором — кислотные.

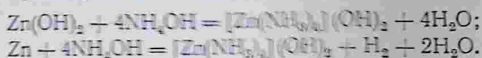
Соли цинковой кислоты Na_2ZnO_2 , K_2ZnO_2 называются *цинкатами*. Последние легко гидролизуются, поэтому в водных растворах существуют только при большом избытке щёлочи.

Все соли цинка бесцветны, и большинство из них хорошо растворимы в воде. Трудно растворимы карбонат $ZnCO_3$ и сульфид ZnS .

С аммиаком соли цинка легко дают комплексные соединения, называемые аммиакатами:



Благодаря образованию комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ гидроксиды цинка, нерастворимые соли цинка и сам металлический цинк легко растворяются в водном растворе аммиака:



Кадмий. В природе кадмий находится чаще всего вместе с цинковыми рудами в виде сульфида CdS . При металлургической обработке руды кадмий накапливается в цинковой пыли и благодаря большей летучести отделяется от цинка дробной перегонкой.

Кадмий представляет собой, так же как и цинк, серебристо-белый металл. Во влажном воздухе тускнеет благодаря образованию окисной плёнки. Удельный вес 8,64. Температура плавления $320,9^\circ$, температура кипения 767° .

В противоположность цинку, кадмий растворяется только в кислотах.

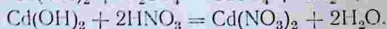
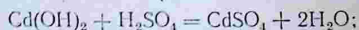
Кадмий применяется, главным образом, для изготовления щелочных аккумуляторов и как составная часть легкоплавких сплавов. Амальгама кадмия (сплав с ртутью) употребляется для пломбирования зубов. При изготовлении электрических проводов небольшие количества кадмия добавляются к меди для повышения её прочности.

Из соединений кадмия наиболее широкое применение находят сульфид CdS — как краска в художественной живописи и сульфат CdSO_4 — для изготовления гальванических элементов. Некоторые соединения кадмия применяются также в медицине.

В своих соединениях, так же как и цинк, кадмий только двухвалентен. Окись кадмия CdO коричневого цвета. Может быть получена при нагревании металла на воздухе. Соответствующая гидроксид $\text{Cd}(\text{OH})_2$ выделяется в виде белого студенистого осадка при действии щелочей на соли кадмия:



Гидрат окиси кадмия обладает основными свойствами, поэтому легко растворяется в кислотах с образованием соответствующих солей:



В противоположность цинку, кислотные свойства гидроксиды кадмия выражены чрезвычайно слабо. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ растворяется только в большом избытке горячего концентрированного раствора сильной щёлочи.

В остальном по своим химическим свойствам цинк и кадмий очень сходны.

Ртуть. Ртуть принадлежит к числу металлов, известных человечеству с наиболее давних времён. Так, ртутные препараты использовались в Китае ещё за 3 тысячи лет до н. э. Греки и римляне знали свойство ртути растворять золото и пользовались этим

для позолоты. Они умели также искусственно готовить сернистую ртуть, служащую прекрасным красящим материалом. В средние века алхимики придавали большое значение ртути, считая её общей составной частью всех металлов. Основываясь на этом, они пытались осуществить превращение одного металла в другой добавлением различного количества ртути.

В природе ртуть встречается, главным образом, в виде сульфида, называемого *киноварью* HgS .

Чистая ртуть получается при нагревании киновари в токе воздуха:



Ртуть представляет собой жидкий при обыкновенной температуре металл серебристо-белого цвета. Удельный вес её 13,546. При $-38,87^\circ$ она затвердевает, при $356,90^\circ$ кипит, превращаясь в парообразное состояние.

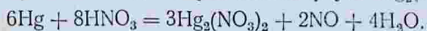
В небольшом количестве ртуть заметно испаряется и при обыкновенной температуре. Пары ртути чрезвычайно ядовиты, поэтому при работе с ней следует соблюдать особую осторожность.

Ртуть применяется для наполнения термометров, барометров, в вакуумной технике, для изготовления выпрямителей электрического тока и в качестве катализатора. В больших количествах ртуть расходуется для добычи золота по методу амальгамирования.

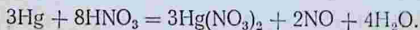
Со многими металлами (Na, K, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb) ртуть легко даёт сплавы, называемые *амальгами*. Характерная особенность амальгам заключается в том, что большинство из них при обыкновенной температуре жидки или тестообразны. Амальгама кадмия становится твёрдой при температуре человеческого тела, что, как указывалось выше, позволяет употреблять её для пломбирования зубов.

Ртуть во многом отношении сходна со своими аналогами цинком и кадмием, но, как более тяжёлый металл, отличается от них целым рядом свойств: труднее окисляется, легче реагирует с серой и галогенами, легче разлагаются её соединения. Кроме того, для ртути характерно образование группировки — $\text{Hg} - \text{Hg} -$. Так как два атома ртути затрачивают по одной единице валентности на соединение друг с другом, то формально в этом случае ртуть является одновалентной. Соединения, в состав которых входит эта группировка, считаются поэтому соединениями одновалентной ртути или соединениями закиси ртути.

В ряду напряжений ртуть стоит после водорода, поэтому она нерастворима в разбавленной HCl и H_2SO_4 , но легко растворяется в азотной кислоте. При этом в случае избытка ртути получается легко растворимый в воде нитрат закиси ртути $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$:

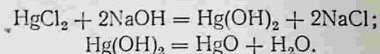


При растворении ртути в избытке HNO_3 образуется нитрат окиси $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$:

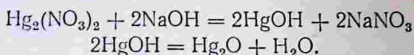


При нагревании ртуть окисляется медленно, постепенно превращаясь в окись HgO . Последняя имеет яркокрасный цвет, но при сильном измельчении желтеет. Поэтому при различных химических реакциях образуется HgO жёлтого цвета.

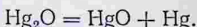
Соответствующий гидрат окиси ртути $\text{Hg}(\text{OH})_2$ отличается большой неустойчивостью и разлагается в момент своего образования. Благодаря этому при действии щелочей на ртутные соли образуется жёлтая окись:



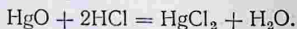
При добавлении щелочей к растворам одновалентной ртути выпадает чёрный осадок закиси ртути Hg_2O :



Закись ртути неустойчива и постепенно распадается на окись и металлическую ртуть:



При растворении окиси ртути в кислотах получают соответствующие соли, например:



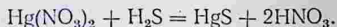
Большинство солей двухвалентной ртути бесцветны и хорошо растворимы в воде.

Хлорная ртуть HgCl_2 , называемая также *сулемой*, бесцветна, хорошо растворима в воде. Находит широкое применение в медицине, главным образом, для целей дезинфекции. Растворимость галогенидов ртути HgCl_2 , HgBr_2 и HgI_2 уменьшается от хлора к йоду.

Нитрат ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ — бесцветная, хорошо растворимая соль; обычно получается при растворении ртути в азотной кислоте. Служит исходным продуктом для получения остальных соединений ртути.

Сульфат ртути HgSO_4 также бесцветная соль, в воде растворима труднее.

Практически нерастворимой солью ртути является сульфид HgS , существующий в двух модификациях: красной (киноварь) и чёрной. Искусственно приготовленная киноварь употребляется для изготовления красок. Сульфид ртути образуется при пропускании газообразного сероводорода в водные растворы солей:



Все соединения двухвалентной ртути являются сильными ядами.

Большинство солей одновалентной ртути также бесцветны, но трудно растворимы в воде. К легко растворимым относится нитрат $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, получающийся, как было указано выше, при растворении избытка ртути в азотной кислоте.

Наибольшее значение из солей одновалентной ртути имеет трудно растворимый хлорид Hg_2Cl_2 , называемый *каломелью*. Применяется, главным образом, в медицине в качестве лечебного средства и для изготовления стандартного электрода, применяющегося при измерении электродвижущих сил.

§ 3. Олово, свинец

Олово и свинец находятся в IV группе периодической системы. Во внешнем слое они имеют 4 электрона, во втором снаружи слое 18 электронов. По сравнению с углеродом и кремнием благодаря большему радиусу атомов олова и свинца сильно уменьшается их склонность к пополнению внешнего электронного слоя до октета и, наоборот, увеличивается стремление к отдаче электронов, что усиливает их металлический характер.

Олово. Олово было известно ещё в глубокой древности. Вместе с медью оно употреблялось для получения бронзы, из которой делались первые орудия труда и защиты (бронзовый век).

В природе олово встречается в виде минерала *касситерита*, или *оловянного камня* SnO_2 .

Олово получается восстановлением руды углем в печах специальной конструкции:



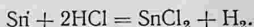
Чистое олово — серебристо-белый блестящий металл; удельный вес 7,28, температура плавления $231,85^\circ$. Благодаря довольно большой мягкости и тягучести олово легко прокатывается в очень тонкие листочки, называемые *фольгой*. Олово имеет крупнокристаллическое строение; при медленном сгибании оловянной палочки слышится своеобразный звук, так называемый «крик олова», причиной которого является трение кристалликов друг о друга. При нагревании до 200° олово, так же как и цинк, становится настолько хрупким, что его можно растолочь в порошок. При низких температурах обычное белое олово переходит в другое аллотропическое видоизменение — порошкообразное серое олово. В процессе его образования на поверхности металла появляется характерная «сыпь», и кусок олова постепенно превращается в серый порошок. Это явление известно под названием *оловянной чумы*.

Металлическое олово используется, главным образом, для приготовления различных сплавов: бронзы, баббита, типографских сплавов, припоя и др.; для лужения, т. е. покрытия тонким слоем олова, с целью предохранения от окисления, медной посуды и тонких листов железа. В последнем случае получается так называемая «белая жёсть», употребляющаяся в консервной промышленности; тонкие листочки олова (станиоль) используются в электротехнической промышленности для изготовления конденсаторов.

Олово в своих соединениях может быть в двух- или четырёхвалентном состоянии.

По отношению к окислению при обыкновенной температуре устойчиво, при высоких температурах окисляется, превращаясь в окисел SnO_2 .

В ряду напряжений олово стоит очень близко к водороду, поэтому с разбавленными кислотами реагирует медленно. Энергично растворяется олово в концентрированной соляной кислоте с образованием хлористого олова:



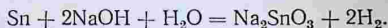
Концентрированная азотная кислота также энергично взаимодействует с оловом, но превращает его в белый порошок — метаоловянную кислоту H_2SnO_3 :



В горячей концентрированной серной кислоте олово медленно растворяется с образованием сернокислого четырёхвалентного олова и выделением SO_2 :

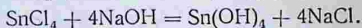
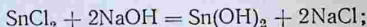


Олово растворяется также и в сильных щелочах при нагревании. В этом случае образуются соответствующие соли метаоловянной кислоты:

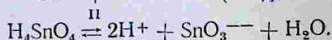
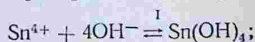
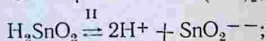
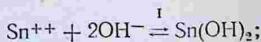


Олово даёт два типа окислов: SnO — окись олова, чёрного цвета и SnO_2 — двуокись олова, белого цвета.

Окись олова используется в стекольном производстве для получения рубинового стекла, двуокись олова — в керамической промышленности при изготовлении глазурей и эмалей. Оба окисла в воде нерастворимы. Соответствующие им гидраты могут быть получены косвенным путём, при действии щелочей на растворы солей двух- и четырёхвалентного олова:



Гидраты окиси и двуокиси олова — соединения амфотерные. Поэтому незначительная часть их, которая переходит в раствор, диссоциирует одновременно по двум направлениям:



У гидрата окиси олова преобладают основные свойства (диссоциация по I типу), у гидрата двуокиси — кислотные (диссоциация по II типу).

Соли, отвечающие кислотным функциям $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$, называются соответственно *станнитами* Me_2SnO_2 и *станнатами* Me_2SnO_3 . Последние, как более устойчивые, получены также и в кристаллическом состоянии. Станиат натрия $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ применяется в текстильной промышленности в качестве протравы при крашении некоторых сортов тканей.

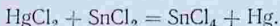
Соли, отвечающие основным функциям гидратов $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$, имеют общие формулы SnX_2 и SnX_4 .

Большинство солей первого типа бесцветны и хорошо растворимы в воде. Нерастворим в воде и разбавленных кислотах сульфид олова SnS , выпадающий в виде темнубурого осадка при пропускании тока сероводорода через растворы солей двухвалентного олова, например:

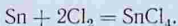


Катион Sn^{++} легко переходит в Sn^{4+} . Поэтому все соли двухвалентного олова являются сильными восстановителями.

Наибольшее значение имеет хлористое олово $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эта соль находит применение в технике как сильный восстановитель при производстве органических красок. В аналитической химии хлористое олово применяется также как реактив с сильными восстановительными свойствами. Так, соли Ag , Au , Hg восстанавливаются им до свободных металлов. Например:



Соли четырёхвалентного олова SnX_4 , как соли, образованные очень слабым основанием, в водном растворе сильно гидролизованы. Из них наибольшее значение имеет хлорное олово SnCl_4 . В технике эта соль получается в виде бесцветной, дымящей на воздухе жидкости при взаимодействии олова с газообразным хлором:



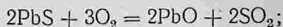
Эта реакция применяется для извлечения олова из отходов белой жести и старых консервных банок. Хлорное олово применяется, как и хлористое олово, также в качестве протравы при крашении тканей.

Свинец. Свинец, так же как и олово, принадлежит к числу металлов, известных человечеству с наиболее древних времён. В Египте умели получать свинец из руды уже за 3 тысячи лет до н. э. Этот элемент интересен тем, что представляет собой конечный продукт распада радиоактивных элементов урана и тория.

В природе свинец находится, главным образом, в виде минерала *галенита*, или *свинцового блеска* PbS .

У нас в Союзе находятся богатые месторождения свинцовых руд на Алтае, Кавказе и юге Казахстана

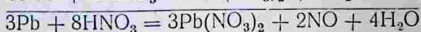
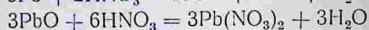
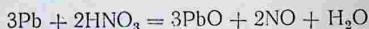
Выплавка свинца из руды основана на её обжиге до получения окиси PbO , которая восстанавливается затем углем до металла:



Свинец — металл характерного синева-белого цвета. Поверхность свежего разреза блестяща, однако на воздухе вследствие окисления свинец быстро тускнеет и становится синева-серым. Удельный вес свинца 11,34, температура плавления $327,4^\circ$. Свинец очень мягкий металл, режется ножом и царапается ногтем. Легко прокатывается в тонкие листы и выдавливается в трубы без шва.

Применяется свинец для получения многих сплавов (баббиты, типографские сплавы, припой и др.), в химической промышленности как материал для изготовления аппаратуры, в производстве аккумуляторов, электрических кабелей, изготовления пуль и дроби. В сернокислотном производстве листами свинца покрываются камеры, в которых получается серная кислота. Много свинца расходуется для изготовления различных его соединений. Особым образом приготовленная окись свинца PbO представляет собой красновато-жёлтый порошок, называемый глетом. Глет применяется для изготовления свинцовых стёкол, гончарной лазури, красок и лаков. В результате длительного прокаливания свинца на воздухе получается так называемый *сурик* Pb_3O_4 , представляющий собой яркокрасный порошок; применяется он в качестве красной краски. Основной карбонат свинца $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, известный под названием *свинцовых белил*, применяется как белая краска.

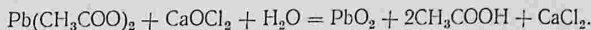
В электрохимическом ряду напряжений свинец находится непосредственно перед водородом. Благодаря незначительной разнице в их нормальных потенциалах свинец не вытесняет водород из разбавленной и концентрированной соляной кислоты и разбавленной серной, поэтому и не растворяется в них. Свинец не растворяется также и в концентрированной H_2SO_4 , так как в этом случае его поверхность покрывается тонким слоем нерастворимого сульфата $PbSO_4$. Азотная кислота легко растворяет металлический свинец, восстанавливаясь при этом до окислов азота. Реакция протекает в две стадии:



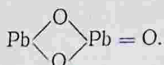
В своих соединениях свинец, так же как и олово, может быть двух- или четырёхвалентным.

На воздухе свинец быстро покрывается тонким слоем окисла, который предохраняет его от дальнейшего окисления. При нагревании свинец целиком превращается в окись PbO . Окисел четырёх-

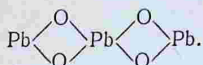
валентного свинца — двуокись PbO_2 темнокоричневого цвета — получается окислением уксуснокислого свинца хлорной известью:



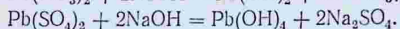
Свинец даёт также два смешанных окисла: закись-окись Pb_2O_3 оранжевого цвета и сурик Pb_3O_4 яркокрасного цвета. Первый является продуктом соединения окиси свинца, обладающей преимущественно кислотными свойствами. Таким образом, это соединение является солью метасвинцовой кислоты H_2PbO_3 :



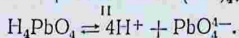
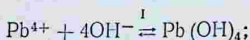
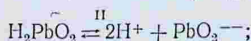
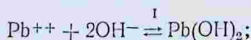
Сурик представляет собой соль ортосвинцовой кислоты H_4PbO_4 :



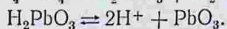
Гидраты $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и $\text{Pb}(\text{OH})_4$ могут быть получены при взаимодействии щелочей с растворами солей двухвалентного и четырёхвалентного свинца:



По своим химическим свойствам оба гидрата представляют собой амфотерные соединения. Их диссоциация в водном растворе может идти поэтому в двух направлениях:



Ортоформа гидрата H_4PbO_4 легко превращается в метаформу, теряя одну молекулу воды:



Гидрат окиси $\text{Pb}(\text{OH})_2$ имеет преимущественно основной характер, в то время как гидрат двуокиси $\text{Pb}(\text{OH})_2$ — кислотный.

Соли, образующиеся при взаимодействии окислов Pb или их гидратов с сильными щелочами, носят название *плюмбитов* для

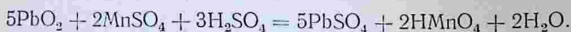
двухвалентного свинца Me_2PbO_2 и *плюмбатов* для четырёхвалентного Me_2PbO_3 .

Соли, соответствующие основным функциям гидратов $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и $\text{Pb}(\text{OH})_4$, имеют общие формулы PbX_2 и PbX_4 .

Многие из солей первого типа нерастворимы в воде: галогениды PbI_2 , карбонат PbCO_3 , сульфат PbSO_4 , сульфид свинца PbS . Из растворимых солей наибольшее значение имеют нитрат $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Основные свойства $\text{Pb}(\text{OH})_4$ выражены чрезвычайно слабо, поэтому соли типа PbX_4 не характерны для свинца. Выделено их немного: сульфат $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, ацетат $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, фторид PbF_4 и хлорид свинца PbCl_4 .

Устойчивыми и типичными соединениями являются соли двухвалентного свинца. Поэтому, в противоположность олову, они не являются восстановителями. Наоборот, для ионов четырёхвалентного свинца характерно стремление перейти в двухвалентное состояние: $\text{Pb}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Pb}^{2+}$. В связи с этим производные четырёхвалентного свинца являются чрезвычайно сильными окислителями. На этом основано применение PbO_2 в аналитической химии для таких реакций, как окисление солей двухвалентного марганца в марганцевую кислоту HMnO_4 :



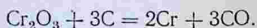
Принцип работы свинцового аккумулятора также основан на стремлении четырёхвалентного свинца перейти в двухвалентное состояние. Устройство аккумулятора описано в главе VI, § 5.

§ 4. Хром и марганец

Хром является элементом побочной подгруппы VI группы периодической системы. Он сравнительно мало распространённый элемент. В земной коре хрома содержится около 0,02 %. Встречается он в природе, главным образом, в виде окисла вместе с железом. Такая хромовая руда носит название *хромит*, или *хромистый железняк* $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Богатые залежи хромистого железняка находятся на Урале.

При восстановлении руды углем в электрических печах получается сплав железа с хромом (60—70 %) — *феррохром*.

В свободном состоянии хром получается из окислов хрома Cr_2O_3 , которые выделяются в результате химической обработки руды. Окислы хрома затем подвергают восстановлению углем в электрической печи:



Хром выделяют также алюмотермическим способом при нагревании смеси окиси хрома с порошком металлического алюминия:



В чистом состоянии хром получается электролизом его солей.

Хром представляет собой белый металл. Он очень твёрд, но хрупок. Температура плавления хрома 1615° , удельный вес 6,92.

Металлический хром находит себе очень важное практическое применение. Сплавы с хромом обладают ценными качествами. Сплавы железа с хромом (около 12%) и углеродом (0,3%) называются *нержавеющей сталью*. Изделия из такой стали не поддаются действию воздуха, воды и даже кислот. Специальная сталь, приготовленная на основе добавок хрома (13%) и кобальта (4%), применяется для изготовления клапанов двигателей внутреннего сгорания. Быстрорежущая инструментальная сталь представляет собой сплав железа с хромом, вольфрамом и некоторыми другими элементами. Инструменты (резцы, свёрла и др.), сделанные из такой стали, сохраняют свою исключительную твёрдость, даже будучи нагретыми докрасна. Хром в больших количествах применяется также для покрытия тонким слоем поверхности других металлов, для *хромирования*. Будучи очень стойким по отношению к коррозии, слой хрома предохраняет изделия от разрушения и придаёт им красивый блестящий вид.

В своих химических соединениях хром может проявлять различную валентность: он может быть двухвалентным (Cr^{++}), трёхвалентным (Cr^{+++}) и шестивалентным (Cr^{6+}).

Соли двухвалентного хрома — хлорид хрома CrCl_2 , сульфат хрома CrSO_4 и др. — окрашены в яркосиний цвет. Они довольно непрочны, легко окисляются. Трёхвалентные соли хрома очень устойчивы, они окрашены в зелёные или фиолетовые цвета. Многие соли высшей валентности хрома находят широкое применение.

О к и с ь х р о м а Cr_2O_3 — порошок зелёного цвета, чрезвычайно стойкое вещество. Плавится окись хрома только при температуре белого каления. Она применяется для получения зелёной масляной краски.

Сульфат хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ чаще всего получают в виде двойной соли с сульфатом калия — *хромовые квасцы* $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Квасцы представляют собой темнофиолетовое кристаллическое вещество; применяются они в кожевенной промышленности, при хромовом дублении.

Высшее кислородное соединение хрома — хромовый ангидрид CrO_3 . Это кристаллическое вещество красного цвета — ядовито. Оно является очень сильным окислителем. В воде хромовый ангидрид растворяется с образованием хромовой кислоты:

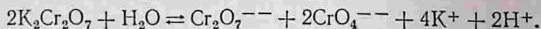


Хромовая кислота непрочна: она существует только в водном растворе, в свободном состоянии неизвестна. Соли этой кислоты — *хроматы* Me_2CrO_4 — получают сплавлением размельчённого хромистого железняка с поташом и селитрой. Хромат калия K_2CrO_4 после его выщелачивания из плава и кристаллизации получается в виде крупнокристаллического продукта жёлтого цвета.

Большое практическое значение имеет *бихромат калия* $K_2Cr_2O_7$, называемый часто *хромпиком*. Получается хромпик в результате обработки хромата калия серной кислотой:



Хромпик — желтовато-красное кристаллическое вещество. В водном растворе он диссоциирует с отщеплением ионов $Cr_2O_7^{--}$, CrO_4^{--} :



В кислом растворе хромпик разрушается, и накапливается хромовый ангидрид:



В кислом растворе бихроматы являются очень сильными окислителями.

Смесь равного объёма хромпика (10%) с серной кислотой называется *хромовой смесью*. Она широко употребляется в лаборатории для очистки посуды от всякого рода загрязнений, особенно жировых.

В процессе окисления оранжевый раствор переходит в зелёно-фиолетовый. Это свидетельствует о превращении шестивалентного хрома в трёхвалентный.

Применяется хромпик в кожевенной, текстильной, красочной промышленности.

Марганец. Марганец является элементом побочной подгруппы VII группы периодической системы. Он относится к довольно распространённым элементам в природе; в земной коре его содержится до 0,1%. Главной марганцевой рудой является темнубурая двуокись марганца MnO_2 , называемая *пиролузитом*.

У нас в Союзе имеются мощные залежи марганцевых руд: в Чинатурах (Грузинская ССР), под Мелитополем (Украинская ССР) и на Урале.

Марганец, подобно хрому, получается восстановлением его окислов углем при высокой температуре или алюмотермическим путём.

Марганец представляет собой серовато-белый твёрдый, но хрупкий металл. В чистом виде он на воздухе почти не окисляется. С разбавленными кислотами он взаимодействует довольно энергично. Температура его плавления 1260° , а удельный вес 7,2.

Металлический марганец идёт, главным образом, для приготовления специальных сталей. Марганцевые стали обладают высокой твёрдостью и прочностью. Из таких сталей готовятся, например, рельсы, колёса, машинные части, камнедробилки и другие изделия, испытывающие высокую нагрузку и удары. Сплав марганца (13%) с медью и никелем (4%), называемый *манганином*, обладает постоянной электропроводностью и применяется в электротехнике.

Из химических соединений марганца лишь немногие имеют практическое применение. Очень важное значение имеет *перманганат*

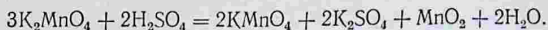
калия KMnO_4 , который употребляется как окислитель и в качестве дезинфицирующего средства.

Получается перманганат калия путём сплавления двуокиси марганца с селитрой и едким кали в присутствии кислорода воздуха.

Сначала образуется зелёная масса манганата калия K_2MnO_4 :



При взаимодействии с серной кислотой получается темнокрасный раствор перманганата калия KMnO_4 , из которого выкристаллизовывается темнофиолетовая соль:



Подкислённый раствор перманганата является сильным окислителем вследствие того, что семивалентный марганец в присутствии восстановителя в этих условиях восстанавливается до двухвалентного. В кислой среде перманганат окисляет целый ряд веществ: йодид калия KI — до свободного йода, щавелевую кислоту $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ — до углекислого газа, сернистую кислоту H_2SO_3 — до серной, азотистую кислоту HNO_2 — до азотной и т. д.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. В чём сходство и различие металлов побочных подгрупп с остальными элементами соответствующей группы периодической системы?
 2. Как изменяются свойства металлов подгруппы меди?
 3. В чём суть процесса электрохимического рафинирования меди?
 4. Охарактеризуйте важнейшие химические соединения отдельных элементов рассматриваемых подгрупп.
 5. В результате каких технологических процессов получают в чистом виде отдельные металлы?
 6. Какое практическое значение имеют отдельные металлы побочных подгрупп и их соединения?
-

ГЛАВА XVIII

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ

К этой группе относятся элементы не только малораспространённые, такие, как: молибден Mo, вольфрам W, ванадий V, ниобий Nb, тантал Ta, цирконий Zr, но и мало-концентрированные или рассеянные в природе: рубидий Rb, цезий Cs, галлий Ga, индий In и др. К группе «редких» относятся также малоизученные элементы, как относительно химических свойств, так и характера распространения их в природе, например редкоземельные элементы. Почти $\frac{2}{3}$ всех металлов относятся к рассматриваемой группе элементов. Однако само понятие «редкие элементы» нельзя считать строго установленным, и оно, конечно, не может являться характеристикой для каждого данного элемента. Так, например, алюминий в середине прошлого столетия был «редким металлом», ценился наравне с золотом и применялся даже для изготовления ювелирных изделий. В наше время этот металл один из самых распространённых и технически важных. Также к группе «редких» не причисляются медь (0,01%), олово (0,004%), свинец (0,0016%) и некоторые другие металлы, уже давно вошедшие в технический обиход.

§ 1. Рубидий и цезий

Рубидий и цезий встречаются в месторождениях калия, например Соликамском, а также в виде изоморфной примеси к силикатам.

В химическом отношении эти элементы очень схожи со своими аналогами натрием и калием, однако они являются ещё более химически активными. К наиболее характерным свойствам рубидия и цезия принадлежит высокий фотоэлектрический эффект; рубидий, кроме того, отличается слабо выраженной радиоактивностью.

Рубидий — металл серебристо-серого цвета, блестящий на свежем разрезе; мягок, как воск. Точка плавления $38,5^{\circ}$, точка кипения 700° . Пары рубидия синего цвета.

Цезий — металл золотисто-жёлтого цвета, наиболее мягкий из всех металлов. Точка плавления $28,5^{\circ}$, точка кипения 670° .

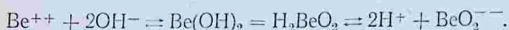
Основное применение рубидий и цезий нашли в производстве фотоэлементов. Так называются приборы, в которых происходит

превращение лучистой (световой) энергии в электрическую. Фотоэлементы теперь находят очень широкое применение в звуковом кино, телевидении и многочисленных автоматических приборах.

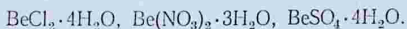
§ 2. Бериллий

Бериллий сходен по свойствам с магнием и алюминием, вероятно, находится в виде изоморфной примеси во всех алюмосиликатах. Встречается в виде минералов: *берилла* $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, *хризоберилла* BeAl_2O_4 , *фенакита* Be_2SiO_4 и др. Красивые экземпляры природных кристаллов этих минералов с глубокой древности употреблялись в украшениях как драгоценные камни (зелёные — изумруды, голубые — аквамарины).

Получение чистого бериллия производится электролизом расплавленной смеси солей BeCl_2 и NaCl в атмосфере водорода или восстановлением BeF_2 металлическим магнием. Бериллий — светло-серый металл, очень лёгкий (удельный вес 1,81), но твёрдый металл с высокой температурой плавления (1350°). Элемент этот очень реакционно способен, легко растворяется в кислотах, за исключением холодной HNO_3 , соединяется с галогенами, серой, азотом, а при нагревании на воздухе ослепительно сгорает с образованием окиси BeO , очень тугоплавкого белого порошка. В отличие от MgO , окись бериллия, так же как и Al_2O_3 , растворяется не только в кислотах, но и щелочах, проявляя в этом свой амфотерный характер. Гидрат окиси бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ диссоциирует по схеме:



При растворении металла или его окиси в кислотах образуются соответствующие соли, большинство которых хорошо растворимо в воде:



Соединения бериллия ядовиты. В связи с тем, что в природном сырье бериллий находится совместно с алюминием, в процессе производства важно их отделить друг от друга. Это делается возможным вследствие различного отношения их гидроокисей к карбонату аммония: $\text{Al}(\text{OH})_3$ в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ нерастворим, тогда как $\text{Be}(\text{OH})_2$ хорошо растворяется с образованием комплексной соли состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$.

Металлический бериллий в настоящее время нашёл чрезвычайно важное применение при получении специальных сплавов. Сплавы бериллия с медью (бериллиевые бронзы) обладают рядом очень ценных свойств. Они тверды, устойчивы в отношении коррозии, обладают очень высокой прочностью на разрыв и износ и стойки при высоких температурах. Пружины из бериллиевой бронзы выдерживают в 15 раз больше изгибов без излома, чем такие же пружины из фосфористой бронзы или латуни. Сплавы бериллия с никелем, алюминием, также обладавая высокой прочностью и рядом

других ценных качеств, находят вместе с бериллиевыми бронзами важное применение в авиа- и моторостроении, при изготовлении точной и специальной аппаратуры. Бериллий почти в 20 раз меньше, чем алюминий, задерживает рентгеновские лучи, поэтому он применяется в качестве «окон» при изготовлении рентгеновских трубок.

§ 3. Титан и цирконий

Оба эти элемента совершенно неправильно считаются редкими. В земной коре они довольно распространены (см. приложение 2). Титан в соединениях с железом образует залежи титанистых железняков, в которых TiO_2 иногда содержится до 25%. В данном случае «редкость» этих элементов объясняется прежде всего недостаточной степенью их изученности, а в связи с этим несовершенством методов их промышленного получения.

Титан образует в природе очень много минералов: *рутил* TiO_2 , *ильменит* FeTiO_3 , *титанит* CaTiSiO_5 и др. Богатейшие месторождения титана находятся у нас на Урале и Кольском полуострове. В малых количествах титан входит в состав почти всех горных пород, глин, песков и пр.

В чистом виде титан получается после сложной переработки руды из окиси титана алюмотермическим методом или нагреванием его хлоридов с металлическим натрием или магнием. Титан — типичный металл, имеющий вид стали, его удельный вес 4,5, температура плавления 1800° . Металлический титан обладает громадным сродством по отношению к кислороду и азоту.

Титан служит замечательным очистительным средством при получении высококачественных сплавов. При его помощи легко удаляются из расплавленной стали пузырьки воздуха (главным образом, азота). Обработанная титаном сталь становится однородной, не даёт раковин при отливках, такая сталь применяется для ответственных изделий. Добавка к стали небольших количеств титана придаёт ей эластичность и большую твёрдость. Из такой стали изготавливаются рельсы, оси и колёса для вагонов.

Двуокись титана TiO_2 находит разнообразное применение: из неё готовят хорошего качества белую масляную краску («титановые белила»), в керамических изделиях она входит в состав глазурей, эмалей и фарфоровой массы.

Карбид титана TiC очень тугоплавок (температура плавления 3140°) и хорошо проводит электрический ток; из него изготавливают угли для дуговых ламп; кроме того, он очень твёрд и поэтому применяется как абразивный и шлифовальный материал. Четырёххлористый титан TiCl_4 применяется в военной технике для дымовых завес. Трёххлористый титан TiCl_3 благодаря своим энергичным восстановительным свойствам применяется в химической промышленности и аналитической химии.

Цирконий в виде двуокиси ZrO_2 или её соединения с кремнезёмом входит в качестве примесей во многие минералы. Наиболее

распространённым минералом, имеющим практическое значение, является *циркон* $ZrSiO_4$.

Получение металлического циркония возможно при помощи ряда довольно сложных методов. В частности, путём восстановления металлическим натрием или магнием ZrO_2 или ZrF_4 получается порошкообразный цирконий. Ковкий цирконий получается в результате сложной химической переработки. Он имеет золотистую окраску, обусловленную поверхностной плёнкой нитридов; удельный вес 6,4, температура плавления 1900° .

Вода, соляная, азотная и разбавленная серная кислоты не действуют на металлический цирконий даже при нагревании. Растворяется же он в царской водке, плавиковой кислоте или расплавленных щелочах. Цирконий обладает очень большим сродством к кислороду, азоту, сере и фосфору. Цирконий и некоторые его химические соединения нашли важное применение в чёрной и цветной металлургии, в производстве электротехнической, химической керамики, в промышленности огнеупоров, в стекловом производстве и т. д.

В частности, сталь с добавкой 0,15—0,20% циркония обладает высокой механической прочностью, ковкостью, исключительной свариваемостью, вследствие чего такая сталь применяется в танко- и кораблестроении. Цирконий, действуя как раскислитель и десульфуратор, резко снижает содержание неметаллических включений в специальных сталях, обеспечивая у них мелкозернистую структуру, что значительно увеличивает качество нержавеющей, жароупорных, шарикоподшипниковых, буровых сталей.

Двуокись циркония, плавящаяся при высокой температуре (2900°), нашла широкое применение в качестве огнеупоров. Её стойкость к действию кислот широко используют при изготовлении лабораторного оборудования (тигли, муфели, трубки). Из циркония, содержащего фарфор, изготавливают изоляторы для линий высоковольтных передач, запальных свечей к моторам и др.

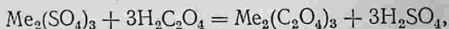
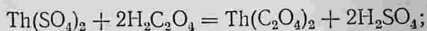
Двуокись циркония даёт непрозрачную, белую, кислотоупорную эмаль. Применяются также другие соединения: силикаты для особо белых глазурей, фосфаты и карбонаты — красители, ацетат — утяжелитель шёлка и др.

§ 4. Торий

Торий встречается в виде *торита* $ThSiO_4$ и *торианита* ThO_2 , в составе которого двуокиси тория содержится 50—70%. Главным источником получения служит монацитовый песок, в котором торий содержится в качестве примеси 2—5%, наряду с элементами редкоземельной группы.

Выделение и очистка тория представляет довольно сложный химический процесс. Монацитовый песок, содержащий минерал *монацит* (ортосиликат тория и ортофосфат редкоземельных элементов), при нагревании разлагается крепкой серной кислотой. Полу-

ченные сульфаты выщелачиваются водой. Из раствора торий и редкоземельные элементы выделяются щавелевой кислотой:



где Me — редкоземельные элементы.

Оксалаты тория и редкоземельных элементов в воде очень плохо растворимы. Таким образом, после выделения из породы торий оказывается вместе с редкоземельными элементами. От последних торий отделяется характерными для него реакциями, среди которых можно указать на такие:

1. Тиосульфат натрия при нагревании выделяет в осадок только торий в виде трудно растворимого соединения, образующегося по реакции:

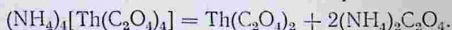


Тиосульфаты редкоземельных элементов очень хорошо растворимы.

2. Насыщенный раствор оксалата аммония при нагревании выделяет редкоземельные элементы в виде их трудно растворимых оксалатов общего состава $\text{Me}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. При этом торий вследствие комплексообразования переходит в растворимую форму:



После отделения солей редкоземельных элементов фильтрованием и добавления кислоты вследствие разрушения комплексного соединения в осадок выделяется оксалат тория:



После прокаливании оксалата тория последний получается в виде двуокиси ThO_2 .

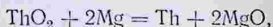
3. Образующийся при реакции с йодатом калия белый осадок йодата тория



очень трудно растворим даже в концентрированной азотной кислоте. Йодаты редкоземельных элементов (за исключением четырёхвалентного церия) легко растворяются в азотной кислоте и отделяются фильтрованием.

Вполне надёжного количественного метода отделения тория от редкоземельных элементов до сих пор не имеется.

В чистом виде торий получается в результате восстановления двуокиси металлическим магнием:



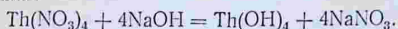
или восстановлением хлорида тория натрием под давлением при температуре красного каления:



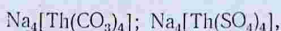
Получается серебристо-белый довольно твёрдый металл с температурой плавления 1845°. Сплавленный металл сравнительно устойчив к разбавленным минеральным кислотам, однако крепкая соляная кислота и царская водка его легко растворяют.

Во всех своих химических соединениях торий только четырёх-валентен. В химическом отношении торий довольно активный металл: при 500° он непосредственно соединяется с галогенами, серой и азотом, образуя с последним нитрид состава Th_3N_4 . В атмосфере кислорода сгорает до двуокиси, а при нагревании с водородом образует гидрид тория непостоянного состава.

Для тория легко можно получить разнообразные соли: галогениды, сульфат, нитрат. Все они хорошо растворимы, за исключением фторида ThF_4 . Осаждение тория в виде фторада является одной из реакций его отделения. Из солей наибольшее значение имеет нитрат тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Все соли тория довольно легко гидролизуются. Из раствора действием щелочей и гидрата окиси аммония торий выделяется в виде очень трудно растворимого аморфного основания:



Свежеосаждённая гидроокись легко растворима в кислотах и сильно поглощает углекислоту из воздуха, т. е. является довольно сильным основанием. Торий весьма склонен к образованию двойных и комплексных солей. В избытке щелочных карбонатов или сульфатов получаются соответственно такие комплексные соединения:



в которых при координированном числе тория, равным восьми, во внутренней сфере располагается по четыре кислотных остатка, каждый из которых занимает по два координационных места.

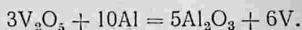
Длительное время торий употреблялся почти исключительно при изготовлении сеток накаливания. После пропитки специальных колпачков из ткани раствором нитрата тория с примесью (1%) соли церия и последующего прокаливания получалась формочка из чистой двуокиси тория. При высоких температурах эта масса излучает яркий свет. Это свойство используют и в производстве специальных прожекторных углей. В настоящее время торий применяется в качестве катализатора в ряде органических и неорганических синтезов.

Торий — радиоактивный элемент с периодом полураспада в 13,9 миллиарда лет, является родоначальником ториевого ряда (см. приложение 5).

§ 5. Ванадий

Этот элемент в земной коре довольно распространён, но сильно рассеян. Он обнаруживается во многих изверженных и осадочных породах. Значительное содержание ванадия иногда обнаруживается в золах углей и нефти некоторых месторождений, что указывает на важную роль этого элемента в жизни растений.

Главнейшими минералами, содержащими ванадий, являются: *ванадинит* $(\text{PbCl})\text{Pb}_4(\text{VO}_4)_3$ и *деклоизит* $(\text{Pb,Zn})_2\text{OHVO}_4$. У нас в Союзе ванадий в качестве примеси содержится в некоторых железных рудах. Процесс получения чистого ванадия связан со сложной схемой получения его окиси V_2O_5 , из которой затем алюмотермическим способом выделяется металл по схеме:



Ванадий — сероватый металл с температурой плавления 1720° , твёрдый, но не хрупкий, хорошо поддаётся механической обработке. Он сравнительно устойчив по отношению к химическим реагентам и растворяется лишь в плавиковой кислоте и царской водке.

Ванадий может образовать химические соединения в разных валентных состояниях II, III, IV и V. Пятивалентное состояние более характерно для этого элемента. Высший окисел V_2O_5 (ванадиевый ангидрид) растворяется лишь в щелочах, образуя соответствующие *ванадаты*: NaVO_3 , NH_4VO_3 . Все растворимые соединения ванадия ядовиты.

Ванадий преимущественно применяется в металлургии стали, так как добавка его в количестве 0,2—0,3% существенно улучшает механические свойства стали, увеличивает её упругость, прочность на истирание и сопротивление разрыву. Ванадиевая сталь идёт на изготовление рессор, осей, моторов и др. Соли ванадия употребляются в качестве катализатора в производстве красок для фарфора, в фотографии для тонирования отпечатков, а также в медицине.

§ 6. Ниобий и тантал

Оба эти элемента близки по свойствам и поэтому встречаются совместно, изоморфно замещая друг друга в сложных по составу природных соединениях: *ниоботанталатах* и *титанониоботанталатах*, которыми так богат наш Кольский полуостров.

Выделение этих элементов в чистом виде представляет большие трудности, и рациональных методов ещё не найдено. В чистом виде ниобий и тантал — сероватые металлы, твёрдые и хорошо поддающиеся механической обработке, с высокими температурами плавления ($\text{Nb } 2500^\circ$, $\text{Ta } 3000^\circ$). Оба металла обладают исключительной химической стойкостью, не растворяются даже в царской водке, а лишь в плавиковой кислоте.

До недавнего времени оба эти металла не находили практического применения. Теперь установлено, что добавление ниобия к нержавеющей хромо-никелевым сплавам резко улучшает их свойства, сплав в этом случае делается более пластичным, значительно облегчается сварка и штамповка деталей. Их химическая стойкость делает их пригодными для изготовления специальной кислотоупорной аппаратуры. Поэтому сильно возрос интерес к этим металлам и их производство всё увеличивается.

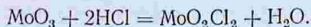
§ 7. Молибден

Главным минералом, в виде которого встречается этот элемент, является молибденит, или молибденовый блеск MoS_2 . Значительно менее распространены кислородсодержащие минералы *вульфенит* PbMoO_4 , *молибдит* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ и др. Молибден связан с кислыми изверженными породами, главным образом, гранитами. Является одним из очень рассеянных элементов.

В чистом состоянии молибден получается при восстановлении его окиси или сульфида в токе водорода, а также алюмотермическим путём. Молибден представляет собой металл серебристо-белого цвета с температурой плавления около 2625° . Он ковкий, может быть прокатан в тонкие листы и вытянут в проволоку, а также кислотоупорен.

Для молибдена известны соединения, отвечающие различным степеням валентности от II до VI. Наиболее характерны и хорошо изучены шестивалентные соединения молибдена. Молибденовый ангидрид MoO_3 плохо растворяется в воде, но хорошо растворяется в щелочах с образованием солей молибденовой кислоты H_2MoO_4 — *молибдатов*. Молибдаты щелочных металлов и аммония: Na_2MoO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ — хорошо растворимы. Другие соли, так же как и сама молибденовая кислота, плохо растворимы в воде. При взаимодействии молибдатов с перекисью водорода образуются перекисные соединения состава Na_2MoO_6 , Na_2MoO_8 .

Трёхокись молибдена с газообразным HCl взаимодействуют по реакции:



Получается *хлористый молибденил* MoO_2Cl_2 . Ион молибденила MoO_2^{++} входит в состав различных соединений $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$, MoO_2SO_4 и др. Известны, но мало изучены соединения молибдена низших степеней валентности:

MoCl_5 ; MoOBg_3 ; MoO_2 ; Mo_2O_3 ; Mo_2S_3 ; MoCl_3 и др.

Металлический молибден нашёл широкое и важное применение. Добавление молибдена к сталям резко улучшает их структуру, повышает механические свойства (сопротивление разрыву и удару, твёрдость), а также улучшает свариваемость. Стали с небольшим содержанием молибдена (0,2—2%) обладают большой прочностью и вязкостью, применяются в машино- и моторостроении, для изготовления пушек, ружей и т. п.

Сплав хрома с железом и 5% молибдена отличается кислотоупорностью, а сплав с вольфрамом может заменить даже платину. Молибденовая проволока и жёсть применяются в производстве ламп накаливания и электронных ламп.

Молибдат натрия применяется в керамике в качестве синей краски, а также в красильной промышленности при окраске шерсти и шёлка.

Молибден в качестве «микроэлемента» при внесении в почву способствует увеличению роста и плодоношения бобовых культур,

в частности клевера. Он концентрируется в клубеньках корней, где, повидимому, играет роль катализатора в процессе усвоения атмосферного азота клубеньковыми бактериями.

§ 8. Вольфрам

Важнейшими минералами, образующими вольфрамовые руды, являются: *вольфрамит* $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ и *шеелит* CaWO_4 ; они по большей части связаны с кислыми горными породами и являются обычными минералами месторождений оловянного камня. Вольфрам — тяжёлый металл (удельный вес 19,3) светлосерого цвета, с очень высокой температурой плавления (3370°). Он очень стоек по отношению к самым энергичным химическим агентам и растворяется лишь в смеси азотной и плавиковой кислот. Вольфрам может быть протянут в тончайшую проволоку и прокатан в тонкие листы. Вольфрамовая нить обладает чрезвычайно высокими механическими свойствами (сопротивление разрыву 427 кг на 1 кв. мм , в то время как лучшая углеродистая сталь имеет всего $80\text{—}90 \text{ кг}$). Благодаря своим ценным свойствам вольфрам нашёл очень широкое применение в разных областях техники. Все электролампы снабжены нитями накала из вольфрама. Из металлического вольфрама изготавливаются важнейшие детали рентгеновских трубок «антикатоды», детали электронных ламп и различных электроприборов. Из него же изготавливается различная аппаратура, стойкая к кислотам и щелочам. Но главное применение вольфрам находит при изготовлении специальных сталей. Быстрорежущая сталь, содержащая вольфрама до 6%, сохраняет свою твёрдость при температуре красного каления. Повышение содержания вольфрама в стали до 20% сохраняет без изменения её твёрдость даже при 1200° . Сверхтвёрдые сплавы «победит», «карболой» с большим содержанием вольфрама (80—85%), кобальта (7—13%), углерода (5—7%) применяются в качестве наконечников свёрл, резцов и других режущих инструментов. Такие сплавы по твёрдости не уступают алмазу.

Некоторые соли вольфрама применяются в керамике, как протрава при крашении, и для утяжеления и придания огнестойкости тканям.

§ 9. Рений

Рений, будучи одним из наиболее рассеянных химических элементов ($1 \cdot 10^{-6} \%$), самостоятельных минералов не образует.

Благодаря близким химическим свойствам с молибденом, а также тому, что радиусы четырёхвалентных ионов молибдена и рения одинаковы ($0,68 \text{ \AA}$), рений изоморфно входит в кристаллическую решётку минерала молибденита MoS_2 . Вследствие этого наблюдается повышенное содержание рения в молибденитах, промышленные отходы последних и служат источником его получения.

В чистом состоянии рений получается, так же как и молибден, при восстановлении его окислов, сульфидов и солей в токе водорода.

Получающийся чёрного цвета порошок поддаётся прессовке и спеканию. Рений, сплавленный в вольтовой дуге, обладает серебристо-белым металлическим блеском и очень твёрд, с точкой плавления около 3170° . В зависимости от термической обработки механические свойства металлического рения резко меняются. Сваренный рений на холоду хрупок и лишь немного поддаётся ковке и прокатке. Полученный из газовой фазы металлический рений легко можно гнуть, волочить в тонкую проволоку и прокатывать.

Наиболее важными химическими соединениями являются семиокись рения Re_2O_7 , рениевая кислота HReO_4 и её соли — *перренаты*. Из более низких степеней валентности характерны: менее устойчивая валентность, равная шести (ReO_3 , ReOCl_4 , $\text{ReO}(\text{CNS})_4$, ReF_6); более характерно четырёхвалентное состояние (ReO_2 , ReS_2 , ReF_4 , $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$). Существуют соединения и трёхвалентного рения ReCl_3 ; соединения других валентных состояний малоустойчивы.

Порошкообразный рений поглощает большое количество водорода и является хорошим катализатором. Металлический рений в качестве катализатора может быть использован при многих процессах гидрирования и дегидрирования, а также при окислении двуокиси серы до серного ангидрида и других реакциях. Рений в сплаве с вольфрамом применяется в производстве нитей для электроламп.

§ 10. Уран

В земной коре уран встречается в незначительных количествах в ряде редких минералов вторичного происхождения. Важнейшими из них являются: *аурунит* $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, встречающийся в гранитах и гнейсах в виде вкрапленных чешуек; *урановая смола*, сложная по составу, встречается в пегматитах и металлоносных жилах. Несколько повышенное содержание урана иногда наблюдается в золах углей и сланцев.

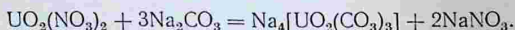
Из обогащённых руд уран извлекается растворением в азотной кислоте, а его отделение от других металлов, перешедших в раствор в виде примесей, происходит на основе последующей содовой обработки. В этом случае большинство металлов из азотнокислого раствора осаждается в виде карбонатов или гидроокисей, уран же остаётся в растворе в виде растворимой комплексной соли. Последующей обработкой концентрата, прокаливанием остатка получается окисел сложного состава U_3O_8 , из которого уран может быть получен в результате восстановления.

Уран радиоактивен, именно при изучении урана Беккерель в 1896 г. открыл явление радиоактивности. Благодаря радиоактивному распаду более распространённого изотопа урана с атомным весом 238 (99,28 %) образуются элементы уранового ряда (см. рис. 8). При распаде изотопа 235 (0,71 %) образуются элементы актинового ряда. Конечными продуктами распада этих изотопов урана является стабильный свинец, соответственно его изотопы с атомным весом 206 и 207.

Отделение изотопа U^{235} , содержащегося в количестве всего 0,71%, от основной массы U^{238} представляет собой чрезвычайные трудности. Оба эти изотопа урана в химическом отношении совершенно одинаковы. Небольшое различие в их массах используется для разделения обычно на основе термической или газовой диффузии некоторых их соединений.

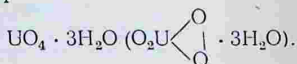
В чистом состоянии уран представляет собой серебристо-серый металл, быстро покрывающийся с поверхности темнотелотистой плёнкой, с температурой плавления 1070° . Он легко поддается механической обработке, легко растворим в кислотах. Уран является очень реакционно способным элементом и образует многие химические соединения в разном валентном состоянии от II до VI. Более характерным для урана является шестивалентное состояние. Трёхокись урана UO_3 при кипячении в воде переходит в нерастворимый гидрат жёлто-оранжевого цвета состава $UO_2(OH)_2$, который может также рассматриваться как урановая кислота H_2UO_4 .

Щёлочи также не растворяют UO_3 , так как в этом случае получаются нерастворимые в воде соли урановой кислоты — уранаты Na_2UO_4 . Зато кислоты легко растворяют UO_3 с образованием легко растворимых желтоватых солей уранила: $UO_2(NO_3)_2$, UO_2SO_4 , UO_2Cl_2 и др. Шестивалентный уран даёт устойчивые соединения преимущественно в форме уранил-иона UO_2^{++} . Кроме простых соединений, в которых уранил-ион является катионом, он входит и в состав многочисленных комплексных соединений. Так, взаимодействие нитрат уранила с содой протекает по реакции:



В составе комплексных соединений уранил-ион обладает координационным числом, равным шести, и может насыщаться различными остатками неорганических и органических кислот.

При сливании насыщенного раствора $UO_2(NO_3)_2$ с перекисью водорода образуется очень трудно растворимый кристаллический жёлтый осадок перекиси состава:



Если растворять металлический уран в кислотах, не являющихся окислителями, то он переходит в раствор в четырёхвалентной форме (U^{++}). Например, $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, легко растворимая в воде соль темнотелёного цвета, при действии на неё щёлочи переходит в трудно растворимый красно-коричневый гидрат $U(OH)_4$. Плавиновая кислота выделяет трудно растворимый четырёхфтористый уран (UF_4).

Химия урана в настоящее время подробно изучается.

До недавнего времени соединения урана находили ограниченное и второстепенное применение в стекольной промышленности для получения флуоресцирующих стёкол в керамике — для бархатисто-чёрной глазури, а уранилацетат в качестве аналитического препарата

употреблялся при определении натрия. С открытием внутриатомной энергии положение коренным образом изменилось. Весь уран теперь расходуется только как сырьё с целью выделения из него изотопа U^{235} и синтетического Pu^{239} , применяющихся при получении внутриатомной энергии.

Нами были рассмотрены далеко не все редкие металлы, а лишь те, которые в настоящее время уже нашли практическое применение в нашей мирной и оборонной технике. Действительно, трудно себе представить современную технику без возможности использования всех химических элементов. Взгляните на рисунок электронной лампы (рис. 123), этой важнейшей детали радиотехники (радио, телевидение, локация и др.), она немислима без использования всех помеченных на рисунке металлов, применённых для изготовления отдельных её частей.

Исключительное значение редких металлов для обороны очень ярко описал академик А. Е. Ферсман в 1941 г.: «Вот идёт бой между танковыми частями и бронированными машинами. Качество броневой стали в значительной степени определяет успех боя. Хром и никель, марганец и молибден вызывают устойчивость брони, ванадий и вольфрам, молибден и ниобий входят в состав наиболее ответственных частей машин — осей, передач, гусениц; хромовые краски со свинцом окрашивают машины в защитный цвет; особые стёкла с бором и поляроидные стёкла с соединениями йода позволяют водителю видеть противника, несмотря на ослепительный свет прожекторов и фар».

Наши прекрасные автомобили, мощные паровозы и шагающие экскаваторы и многие другие машины, моторы, станки, приборы построены на основе широкого применения многих редких металлов.

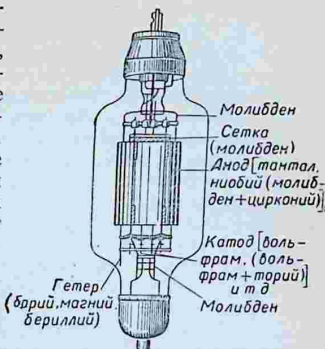


Рис. 123. Электронная лампа.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. На основе каких признаков отдельные металлы называют «редкими»?
2. Сопоставьте химические свойства отдельных «редких» металлов с их аналогами в группах периодической системы.
3. Какие важнейшие химические соединения характерны для отдельных элементов этой группы?
4. Какое практическое значение имеют отдельные «редкие» металлы?

ГЛАВА XIX

ЖЕЛЕЗО И ДРУГИЕ МЕТАЛЛЫ VIII ГРУППЫ

§ 1. Железо и важнейшие его соединения

Железо — один из самых распространённых элементов. В земной коре его содержится около 4,2%. Предполагается, что внутренняя масса земли состоит из огромных скоплений железа; на долю железа относят около 40% всей массы земли.

Если не считать метеоритов, то на земной поверхности железо находится только в связанном состоянии с другими элементами. На ранних этапах формирования земной коры железо вошло в состав многих минералов.

Железо с серой образует соединение состава FeS_2 , называемое *пиритом*. Значительные отложения такого минерала используются как сырьё в промышленности для получения серной кислоты.

Особенно большое практическое значение имеют кислородные соединения железа: *красная железная руда* Fe_2O_3 и *магнитный железняк* Fe_3O_4 , которые с примесью пустой породы образуют главнейшие железные руды.

Красная железная руда Fe_2O_3 содержит до 70% чистого железа. В Кривом Роге (в Донбассе) имеются значительные залежи такой руды. *Магнитный железняк* Fe_3O_4 достигает иногда ещё более высокого содержания железа. У нас в Союзе имеются огромные месторождения этой ценной руды. На Урале из магнитного железняка состоят целые горы (Благодать, Магнитная, Высокая). Громадные запасы такой руды находятся в области Курской магнитной аномалии. Более бедной железной рудой является *бурый железняк* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$. Громадные залежи такой руды находятся на Урале и на Керченском полуострове, вблизи г. Керчи.

Все железные руды содержат ряд других металлов в качестве примесей: хром, марганец, титан, медь и др. Содержание таких примесей часто достигает значительных количеств, поэтому получить химически чистое железо из его руд довольно трудно.

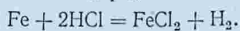
Обычно чистое железо получают электролизом сульфата двухвалентного железа FeSO_4 или хлорида железа FeCl_2 с добавками других солей. После прокаливания электролитически осаждённого железа последнее получается в виде мягкого тягучего металла серого цвета. Удельный вес железа 7,85. Плавится оно при температуре 1539°.

Подобно сере, углероду, кислороду и другим элементам, железо существует в виде нескольких аллотропических видоизменений. Главным из них является α -железо, называемое *феррит*. Это видоизменение устойчиво до 768° ; оно очень ковко и обладает весьма ценным качеством: быстро намагничивается и размагничивается. Из такого железа изготавливают детали электромоторов, трансформаторов, электромагниты и другие электротехнические приборы.

При нагревании выше 768° феррит (α -железо) переходит в β -железо; оно, так же как и феррит, не растворяет углерода; выше 906° β -железо переходит в γ -железо. Это видоизменение железа не обладает магнитными свойствами, но оно может растворять углерод, образуя с ним химическое соединение, называемое *карбидом* Fe_3C . При более высокой температуре (1401°) γ -железо переходит в δ -железо, которое немагнитно и не растворяет углерод.

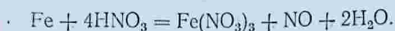
В химическом отношении железо является металлом средней активности. При отсутствии влаги оно почти не реагирует с кислородом, серой и хлором. Но при нагревании железо взаимодействует энергично с этими элементами. Выделенное из соединений в очень мелко раздробленном состоянии железо обладает пирофорными свойствами; оно настолько активно, что самопроизвольно воспламеняется на воздухе.

С разбавленными кислотами железо обычно довольно хорошо взаимодействует, вытесняя водород:



Из раствора при этом выделяется хлорид двухвалентного железа в форме сине-зелёных кристаллов состава $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Совершенно иначе железо взаимодействует с разбавленной азотной кислотой. При этом (в нагретом состоянии) происходит выделение не водорода, а окислов азота:



Весьма интересным является действие крепкой азотной кислоты на железо. Железо, погружённое в холодную крепкую азотную кислоту, теряет первоначальную способность взаимодействовать с разбавленными кислотами. Оно становится *пассивным*, что, по-видимому, связано с образованием тончайшей окисной плёнки на поверхности металла.

Железо образует много разнообразных химических соединений. Водная форма сульфата двухвалентного железа, светлозелёного цвета, называется *железным купоросом* $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

С сульфатом аммония железный купорос образует двойную соль состава $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Такое соединение называется солью Мора. Эта соль окисляется на воздухе значительно медленнее, чем кристаллы железного купороса.

При нагревании железных опилок с серой образуется чёрная масса сульфида железа FeS .

Роданистое железо $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ в растворённом состоянии имеет густое кроваво-красное окрашивание. Окраска заметна даже при самых незначительных концентрациях железа в растворе. Проба с роданистыми солями применяется для качественного и количественного обнаружения железа в растворах.

Железо — хороший комплексообразователь. С цианистыми солями образуются комплексные цианиды двух- и трёхвалентного железа. Соединение с двухвалентным железом имеет состав $\text{K}_4[(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$; оно называется железистосинеродистым калием (ферроцианидом калия). Комплексное соединение трёхвалентного железа состава $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ называется железосинеродистым калием (феррицианидом калия). Оба эти соединения являются реактивами на ионы двухвалентного (Fe^{++}) и трёхвалентного (Fe^{+++}) железа.

В таблице показан состав и качественная характеристика осадков, получающихся при взаимодействии ферро- и феррицианидов калия с солями железа разной валентности.

Таблица 46

Реактив	Характер образующихся продуктов	
	с Fe^{++}	с Fe^{+++}
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ жёлтая кровавая соль	$\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ бледноголубой осадок	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ берлинская лазурь (темносиний осадок)
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ красная кровавая соль	$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ турбуллевая синь (темно-синий осадок)	бурое окрашивание раствора без осадка

Исключительное значение имеет соединение железа с углеродом — карбид железа Fe_3C . Это соединение образуется в чугуне при быстром охлаждении. Наличие в белом чугуне карбида железа обуславливает его большую твёрдость.

§ 2. Metallургия железа

Железо и его сплавы (чугун и различные стали) являются основой современной техники. Первым продуктом, который получается от переработки руды, является чугун.

Современный процесс получения чугуна осуществляется в специальных мощных промышленных сооружениях — в доменных печах (домнах).

В домне в основном происходят два процесса: 1) восстановление руды углем или коксом и 2) отделение пустой породы в виде легкоплавких соединений (шлака).

В домну вместе с рудой и коксом загружают известняк (флюс). При высокой температуре силикаты (основная масса пустой породы) с окисью кальция, получающейся при разложении известняка,

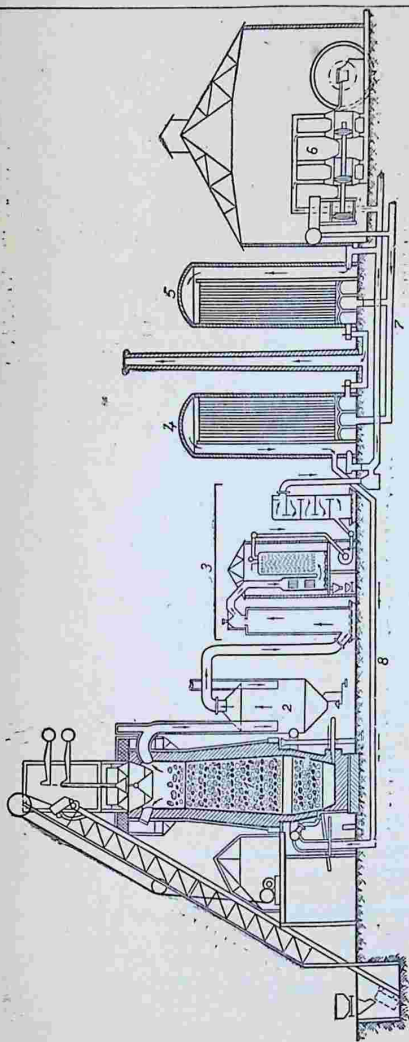


Рис. 124. Схема металлургического завода.

На рисунке 124 показана производственная схема металлургического завода. Домна (1) внутри выложена огнеупорным кирпичом, снаружи кладка затянута в стальной каркас. Смесь руды, кокса и известняка, так называемая шихта, в вагонетках подается на колосник, представляющий собой автоматически открывающийся верх домны. Внизу домна имеет два выводных отверстия — верхнее для шлака и нижнее для чугуна. Остальные сооружения предназначены для создания специального газообмена в домне. Доменные горючие газы, которых получается до 3 млн. куб. м в сутки, проходят через пылеуловитель (2), через систему сухого и мокрого очищения (3) и затем поступают в один из кауперов (4 и 5). Холодный воздух поступает в каупер по трубе (7) при помощи мощного насоса (6) и, будучи нагретым в одном из кауперов, отводится по трубе (8) через фурму в домну.

дают легкоплавкий силикат кальция CaSiO_3 — шлак. В жидком состоянии шлак выводится из нижней части домны.

Современная домна представляет собой конической формы печь высотой в несколько десятков метров. Суточная производительность домны средней величины достигает до 1000 т чугуна. Для

получения такого количества чугуна в домну загружают примерно 1500 т руды, 1000 т кокса и 500 т известняка. Перемещение таких больших масс различных продуктов, как правило, производится при помощи сложных механизмов.

Воздух подаётся в домну нагретым в специальных печах-кауперах. Каждая домна обслуживается не менее чем двумя кауперами, которые по очереди нагреваются сжиганием в них доменных газов, богатых окисью углерода. Через разогретый каупер прогоняется наружный холодный воздух. Нагретый воздух поступает через фурмы в нижнюю часть домны. Движение газов и воздуха во всех частях производственных установок достигается при помощи мощной силовой и насосной установки.

При высокой температуре с окисью углерода, рудой и флюсом происходит ряд сложных химических превращений, схематически показанных на рисунке 125.

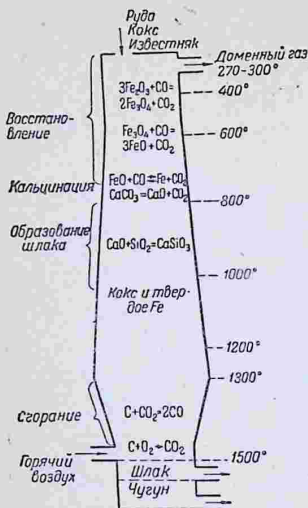
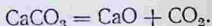


Рис. 125. Химические процессы в доменной печи.

Шихта движется в домне сверху вниз. В верхней части печи, где температура достигает всего лишь 300° , шихта только подсушивается. По мере дальнейшего продвижения руды вглубь домны (при 400 — 600°) происходит постепенное восстановление руды окисью углерода:

1. $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$.
2. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$.
3. $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$.

В этой зоне домны известняк разлагается на окись кальция и углекислый газ:



При более высокой температуре (600 — 1000°) происходит шлакообразование:



В состав шлака входят также и окислы алюминия Al_2O_3 , присутствующие, наряду с кремнезёмом, в пустой породе. Расплавленный шлак стекает в нижнюю часть доменной и, по мере накопления, время от времени удаляется.

Наиболее широкая часть доменной (распор) имеет температуру выше 1500° . В этом месте железо начинает плавиться. Несколько ниже того места, где происходит дутьё горячего воздуха (при температуре около 2000°), происходит полное плавление железа.

Получающийся в результате доменного процесса металл представляет собой сплав железа с углеродом (2—4%) и некоторыми другими веществами: серой (до 0,2%), фосфором (0,2—2,5%), кремнием (0,6—4%). Железо с таким высоким содержанием углерода и называют *чугуном*. Чугун накапливается в самой нижней части доменной (горне) и периодически выпускается в специальные песчаные каналы — формы, где он застывает. В случае, если чугун предназначен для переработки на ковкое железо или сталь, то его выпускают в огромные ковши, в которых по подвесным путям его отвозят к месту переделки.

Получающийся в домне чугун в зависимости от его дальнейшей термической обработки бывает двух сортов. При быстром охлаждении получается *белый чугун*, который характеризуется тем, что в нём углерод с железом образует соединение состава Fe_3C (карбид железа). Белый чугун очень твёрд, но хрупок. В том же случае, когда расплавленный чугун охлаждается медленно, большая часть углерода выделяется в виде тонких пластинок графита. Этот чугун на изломе имеет серый характерный для графита цвет, он более мягок и имеет мелкокристаллическое строение. Такой чугун называется *серым чугуном*.

На металлургических заводах получают несколько марок чугуна. В зависимости от назначения чугуна, ему придают тот или иной состав.

Чугун с высоким содержанием углерода не обладает ни ковкостью, ни тягучестью, поэтому он не пригоден для изготовления изделий путём прессовки,ковки и вытягивания. Изделия из чугуна можно приготовить только отливкой. Отливают чугун в формы, приготовленные из специальной массы (песка, глины и крепителя). После того как чугун затвердевает, изделия вынимают из формы и подвергают очистке, обточке и другим отделочным работам.

Из чугуна готовят различные изделия, от которых не требуется высокой прочности: части машин, водопроводные и канализационные трубы, колонны, художественные изделия, посуду и различные мелкие вещи. Недавно наши советские инженеры получили тонкий, гибкий чугунный лист, который применяется в качестве кровельного материала.

Главная масса чугуна предназначена для передела в ковкое железо и сталь. Процессы дальнейшей переработки чугуна связаны с уменьшением в нём количества углерода и вредных примесей

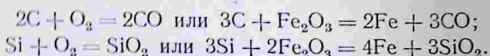
кремния, серы и фосфора). В зависимости от содержания углерода, различают железо (до 0,15%) и сталь (от 0,15% до 1,5%).

В таблице приводится примерный состав примесей к железу в основных материалах:

Таблица 47

Виды железа	П р и м е с и				
	C	Si	Mn	S	P
Чугун	3,50	1,85	1,50	0,04	0,04
Сталь	0,45	0,15	1,00	0,02	0,02
Ковкое железо	0,10	0,05	0,50	0,02	0,02

Уменьшение примесей к железу в процессе обработки достигается путём окисления их кислородом воздуха или кислородом окислов железа до соответствующих окислов (CO_2 , SiO_2 , MnO , SO_2 , P_2O_5):

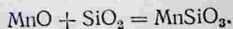


Переработка чугуна осуществляется в специальных печах. Продукты окисления удаляются. Окислы углерода и серы пузырьками поднимаются через расплавленное железо. Окислы марганца, фосфора и кремния переходят в шлак и удаляются в виде твёрдой массы.

Основными способами приготовления ковкого железа и стали являются способы: Бессемера и Сименса-Мартена, каждый из которых имеет несколько видоизменений. Сталь готовится также и по способу цементации (томления), посредством тигельной плавки.

Способ Бессемера стал применяться в 1860 г. Он обладает очень высокой производительностью. В одном бессемеровском приборе конверторе (рис. 126) в течение 15—20 минут можно из чугуна приготовить около 20 т ковкого железа.

Конвертор представляет собой металлическую грушевидной формы реторту, выложенную внутри кремнезёмистой набивкой. В конвертор в горизонтальном положении через отверстие 1 наливается 10—20 т расплавленного чугуна, имеющего температуру около 1250° . Затем конвертор поворачивают в вертикальное положение и через толщу жидкого металла продувают воздух. Последний подаётся под давлением в несколько атмосфер по трубе 2 и через отверстие в дне поступает в конвертор. Кислород воздуха прежде всего окисляет кремний и марганец, а затем отчасти и железо. Окислы же, соединяясь между собой, дают соответствующие силикаты:



Из силикатов образуется шлак, который всплывает поверх металла. По мере сгорания кремния, фосфора, марганца и других примесей температура металла поднимается до 1700° . Содержащийся в чугуне кремний, сгорая до SiO_2 , повышает температуру содержимого реторты почти на 200° . При этих условиях увеличивается способность углерода окисляться, и он начинает окисляться свободным кислородом и кислородом закиси железа до CO . Окись

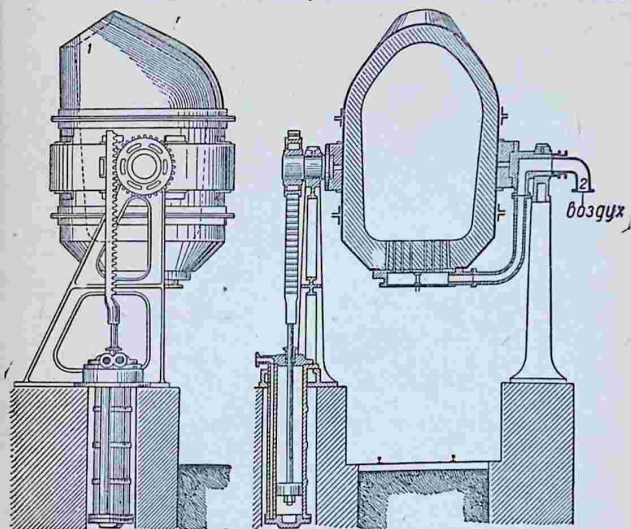


Рис. 126. Конвертор.

углерода постепенно сгорает. В реторте в это время слышится сильный шум и клокотанье кипящего металла. По мере выгорания углерода пламя уменьшается и шум в реторте стихает.

Если требуется получить ковкое железо, процесс в конверторе ведут до полного сгорания углерода. Для получения стали сохраняют содержание углерода в нужных пределах: инструментальная сталь 0,9—1,5%, строительная сталь 0,3—0,6% и мягкая сталь — меньше 0,3%

При изготовлении специальных сталей в конце процесса в конвертор вводят специальные добавки в виде ферромарганца, феррохрома и др. Когда металл или сплав считается готовым, дутьё воздуха прекращают, содержимое из конвертора, приведённого в наклонное состояние, выливают в ковш, а из последнего разливают металл в особые формы.

В том случае, если в составе чугуна содержится значительное количество фосфора, последний удаляют по методу Томаса. Для этого внутреннюю обкладку конвертора делают из доломита $\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$ и в процессе плавки добавляют ещё 15—20% извести CaO . Сгорание фосфора до P_2O_5 происходит после углерода. Шлаки, получаемые по методу Томаса, содержат до 25% P_2O_5 . В тонко размолотом состоянии этот так называемый «томасов шлак» употребляется в качестве фосфорного удобрения в сельском хозяйстве.

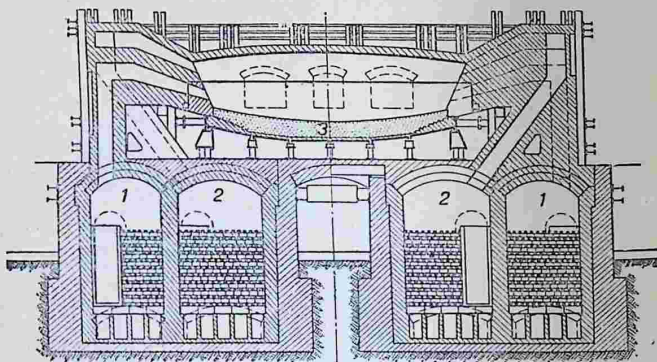


Рис. 127. Регенеративная печь.

Способ Сименса-Мартена. Называемый так способ получения стали путём передела чугуна переплавкой в присутствии флюса и окалины за 30 с лишним лет до братьев Мартен был открыт великим русским металлургом П. П. Аносовым. Получаемые по этому способу более высококачественные металл и сплавы содержат меньшее количество нежелательных примесей.

Самый процесс плавки ведётся в специальной регенеративной печи (рис. 127). Такая печь имеет особые камеры 1 и 2, называемые регенераторами. Внутреннее пространство камер выложено шамотными кирпичами, между которыми остаётся небольшое пространство для прохождения газов. Регенераторы служат для предварительного нагревания воздуха и генераторного газа, которые затем поступают в печь для сжигания. В результате сжигания этих газов на поду (нижней части) печи развивается очень высокая температура (около 1800°). Корытообразный под печи, в зависимости от состава чугуна, покрывается кремнезёмистой (кислой) или магнезитовой (основной) набивкой. На под печи загружают шихту определённой пропорции. Пускается в обработку чугун (от 20 до 80%) и различный железный лом, в том числе старое железо и сталь; в случае наличия в чугуне фосфора добавляют также известняк.

Расплавленную смесь подвергают окислительному процессу до тех пор, пока не удалят излишнее количество углерода и других элементов.

Выгорание отдельных примесей в чугунах происходит в определённом порядке, в зависимости от состава шихты. Одна плавка по этому способу продолжается обыкновенно около 8 часов и, в зависимости от размера печи, может дать 10—60 т металла.

В процессе плавки к мартеновской стали в печи прибавляют различные металлы: Mn, Ni, Cr, W, Mo и др. Таким образом получают разнообразные сплавы — специальные сорта стали.

Для получения высококачественных сталей, обладающих очень высокой температурой плавления, теперь применяют электрические печи. Высокая температура в таких печах достигается в результате образования вольтовой дуги между угольными электродами.

§ 3. Кобальт и его соединения

В глубокой древности в Китае и Египте синяя кобальтовая краска применялась в керамическом и стекольном деле, секрет изготовления которой был утерян и вновь открыт лишь в XVII в. Металлический кобальт был получен впервые в 1735 г.

В земной коре кобальта содержится около 0,004%, и по распространённости он занимает 27-е место. Кобальт всегда встречается в сопровождении близких своих аналогов — железа и никеля.

Обычно кобальт в земной коре встречается в виде разнообразных минералов: *винклерит* $2\text{CoO}_3 \cdot \text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *смальтит* CoAs_2 , *кобальтин* CoAsS , *глаукодит* Co_2FeAsS и др. У нас в Союзе имеются богатые месторождения руд, в которых наряду с медью и никелем содержится также и кобальт. В результате сложной химической и металлургической переработки таких руд получается чистый кобальт. В процессе получения кобальта большую трудность представляет отделение его от никеля.

Кобальт похож на железо и представляет собой блестящий металл с удельным весом 8,9 и температурой плавления 1490° (несколько более низкой, чем у железа). Этот металл обладает большой прочностью и твёрдостью, при этом очень тягуч.

Металлический кобальт существует в двух аллотропических модификациях: α -форма гексагональной, а β -форма кубической кристаллической структуры. Превращение α в β -форму протекает медленно и начинается при 470° . Так же как и железо, кобальт ферромагнитен и только при нагревании выше 1100° он переходит в немагнитную модификацию. Атомный и ионный радиусы кобальта соответственно равны $1,24\text{\AA}$ и $0,82\text{\AA}$.

В мелкораздроблённом состоянии кобальт, как и железо, обладает пирроформными свойствами. Окисляется кобальт значительно труднее, чем железо, но легче никеля. В разбавленных кислотах (HCl , H_2SO_4) кобальт, например, растворяется значительно труднее, чем железо. Крепкая серная кислота кобальт, как и железо, пассивирует.

Главная масса кобальта теперь применяется для изготовления твёрдых быстрорежущих сталей. Установлено, что режущие свойства сталей увеличиваются почти пропорционально с увеличением содержания в них кобальта. В быстрорежущей стали содержание кобальта достигает 13%. А некоторые марки специальных сплавов (стеллит, якрит, седит) содержат кобальта до 30—50%. Такие сплавы обладают высокой жаростойкостью и идут на изготовление ответственных деталей в моторостроении. Для нерастворимых анодов готовится кислотоупорный сплав с содержанием 75% кобальта, 13% кремния, 7% хрома и 5% марганца. Этот сплав по отношению действия кислот (соляной, азотной и серной) более устойчив, чем платина.

Различные химические соединения кобальта применяются в качестве красок для стекла, керамических изделий и эмалей. Двойная соль силиката кобальта и калия, получающаяся сплавлением окиси кобальта с кварцевым песком и поташем, обладает очень красивым синим цветом.

Соли кобальта в очень малых дозах применяются для подкормки скота при его лечении от злокачественного заболевания — анемии.

Кобальт образует очень много химических соединений простых и комплексных.

Окислы двух- и трёхвалентного кобальта (CoO и Co_2O_3) носят характер основных ангидридов и образуют соли общей формулы: CoX_2 и CoX_3 , где X — одновалентный кислотный остаток. Почти все простые соли являются производными двухвалентного кобальта: *хлорид* $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *нитрат* $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *сульфат* $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *ацетат* $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и др. Все эти соли хорошо растворимы в воде. При обыкновенной температуре водные растворы солей двухвалентного кобальта окрашены в розовый или красный цвет, но при нагревании они становятся темносиними. Из простых солей трёхвалентного кобальта более известен сульфат $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, получающийся при электролизе из крепкой серной кислоты в виде мелких синих игол. Это соединение сохраняется лишь в серной кислоте, в воде оно неустойчиво, так как немедленно разлагается с выделением кислорода.

Большинство солей кобальта применяется, главным образом, в качестве химических препаратов.

Кобальт двухвалентный, а особенно трёхвалентный, является исключительно хорошим комплексообразователем. Обладая координационным числом, равным шести, кобальт (III) с аммиаком, многими аминами и кислотными остатками образует разнообразные комплексные соединения.

Разница в окраске водного раствора хлорида кобальта с нагреванием объясняется наличием в растворе различного состава ионов кобальта. При растворении $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде при обыкновенной температуре в раствор переходят аква-ионы состава $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$, представляющие собой типичное координационное соединение, окрашенное в красный цвет. В результате нагревания раствора

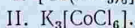
аквоформа делается неустойчивой, и кобальт в этих условиях окисляется в виде простого иона Co^{++} , окрашенного в синий цвет. Для двухвалентного кобальта получены комплексные сульфаты $(\text{NH}_4)_4[(\text{Co}(\text{SO}_4)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, сульфиты $\text{K}_6[\text{Co}(\text{SO}_3)_4]$, аммиакаты $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ и др.

В трёхвалентном состоянии кобальт известен, главным образом, в виде своих комплексных соединений. При смешении растворов солей нитрата кобальта и нитрита натрия образуется *гексанитритокобальтат* натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Натриевая комплексная соль хорошо растворима в воде. Наоборот, калийная форма, образующаяся в результате реакции обмена:

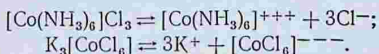


в воде очень плохо растворима. Эта особенность натриевой комплексной соли кобальта используется в аналитической химии для количественного определения калия. Калийная соль кобальта жёлтого цвета, она практически нерастворима в воде, спирте и эфире и употребляется в живописи под названием кобальтовой жёлтой краски.

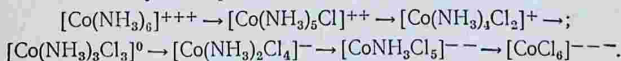
Если через раствор хлорида кобальта (II), насыщенного аммиаком, пропускают ток воздуха, то происходит окисление двухвалентного кобальта до трёхвалентного, и последний оказывается в виде комплексного соединения состава: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. При этих же условиях в растворе хлорида калия и хлорида кобальта образуется комплексное соединение состава: $\text{K}_3[\text{CoCl}_6]$. В этих двух последних комплексных соединениях кобальт, как центральный атом комплекса, входит в состав комплексного катиона (I) и в состав комплексного аниона (II).



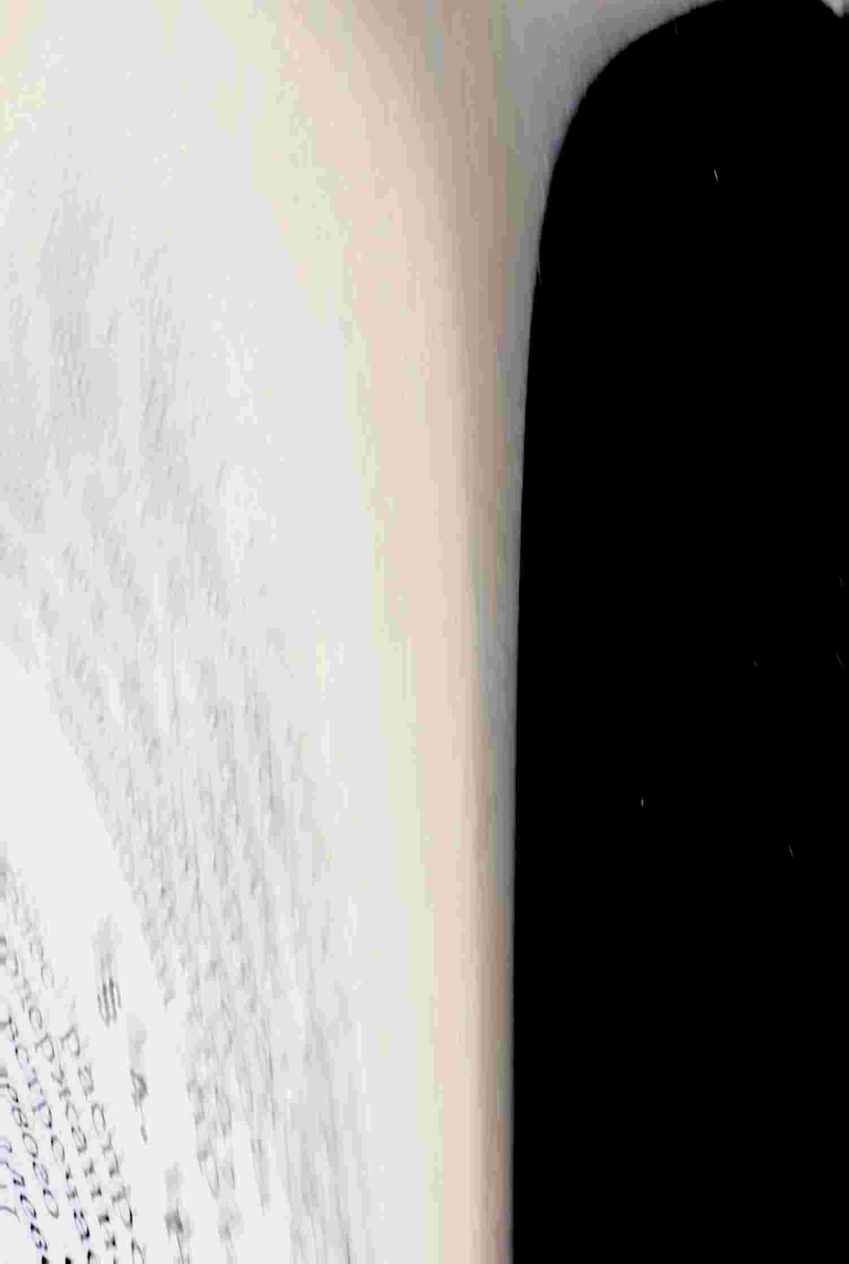
Продуктами диссоциации этих комплексных соединений будут такие ионы:



Оба эти комплексные соединения являются крайними членами ряда промежуточных образований, которые могут быть получены при соответствующих условиях. В этих соединениях можно постепенно производить замещение молекул аммиака на ионы хлора или, наоборот, замещать последние аммиаком. В результате такого замещения получится ряд комплексных ионов:



В качестве координационных заместителей в комплексных соединениях кобальта могут быть различные кислотные остатки: Br^- , J^- , NO_2^- , CN^- , SO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ и др., и нейтральные молекулы: H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, NH_3 и др. С многими органическими реактивами

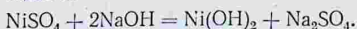


ческим сопротивлением и жаростойкостью, поэтому он применяется для обмоток в электрических печах. Для этих же целей применяются сплавы *константан* и *никелин*. *Нейзильбер* — сплавы, содержащие 10—20% Ni, 40—70% Cu и 5—40% Zn; они имеют серебристо-белый цвет, хорошо полируются и устойчивы в химическом отношении. Такие сплавы идут при изготовлении различных предметов широкого обихода. Разменная монета готовится также на основе никелевого сплава. Тонкораздроблённый никель, получаемый восстановлением соли никеля водородом, и окись никеля применяются в качестве катализаторов при многих процессах, в частности при *гидрогенизации* жиров.

Соли никеля и, главным образом, двойная соль состава $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ применяются в ваннах для гальванического покрытия. Процесс покрытия тонким слоем никеля металлических изделий, с целью предохранения их от коррозии, называется *никелированием*. Соли никеля и особенно его окись NiO используются также для окраски стёкол и керамических изделий.

Никель, так же как железо и кобальт, образует многие химические соединения простого и комплексного типа. Однако в отличие от своих аналогов соединения никеля устойчивы только в двухвалентном состоянии.

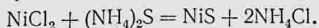
Окись никеля NiO получается при прокаливании гидроокиси $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Последняя образуется при добавлении к растворимым солям никеля щёлочи:



Гидроокись никеля — трудно растворимый в воде объёмистый осадок зелёного цвета, растворяется в кислотах и водном растворе аммиака. В последнем случае это происходит вследствие образования комплексного соединения, окрашенного в интенсивно синий цвет:



Сернистый аммоний осаждает из растворов солей никеля чёрный осадок сульфида никеля NiS:

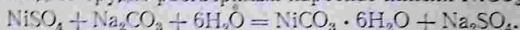


С мышьяком, сурьмой никель образует соединения различного состава: NiAs , NiAs_2 и NiSAs_2 ; NiSb и NiSSb_2 . При пропускании над мелкоизмельчённым никелем окиси углерода получается *тетракарбонил* никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$; это бесцветная жидкость, её пары очень ядовиты.

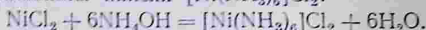
При растворении металлического никеля в кислотах получаются соли: *хлориды* $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *нитраты* $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *сульфаты* $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.

Из растворов, содержащих сульфат никеля и сульфаты щелочных металлов, выделяется двойная соль общего состава $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Все эти соли имеют зелёную окраску и хорошо растворимы в воде.

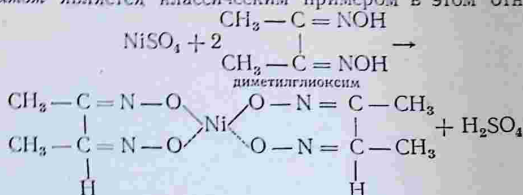
При добавлении к растворам солей никеля щелочных карбонатов выпадает трудно растворимый карбонат никеля $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



Большинство солей никеля при взаимодействии с аммиаком образуют аммиакаты никеля $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$:



С многими органическими реактивами никель способен образовывать соединения сложного состава. Реакция Чугаева с *диметилглиоксимом* является классическим примером в этом отношении:



В результате взаимодействия получается красного цвета очень трудно растворимый осадок никельдиметил глиоксима. Соли, в которых металл замещает не только водород, но и координационно связан также с группой, функционирующей в качестве кислотного остатка, называются *внутрикомплексными* солями. В большинстве случаев внутрикомплексные соли очень трудно растворимы и часто имеют характерную для данного элемента окраску, вследствие этого они нашли большое применение в аналитической химии. Реакция Чугаева является самой чувствительной на никель при его обнаружении и количественном определении. Эта же реакция используется при окончательной очистке кобальта от никеля.

§ 5. Металлы платиновой группы

В состав этой группы элементов входят две триады VIII группы периодической системы: I триада — рутений Ru, родий Rh, палладий Pd и II триада — осмий Os, иридий Ir и платина Pt.

Платина и её спутники встречаются преимущественно в самородном состоянии, в виде природных сплавов, содержащих включения и некоторых других металлов. Металлы платиновой группы также содержатся как примесь в медных, никелевых и некоторых полиметаллических рудах, в которых эти металлы находятся чаще всего в виде сернистых, селенистых, теллуристых и мышьяковистых соединений. Подавляющая масса этих благородных металлов добывается у нас в Союзе — на Урале, Алтае, Казахстане; за годы Великой Отечественной войны были освоены новые мощные месторождения на севере.

В таблице приводится средний химический состав самородной платины уральских месторождений.

Состав	Pt	Ir	Rh	Pd	Os	Ru	Fe	Cu	Ni
В %	71,1	3,2	0,6	0,2	0,4	0,02	14,0	4,4	0,1

Отделение благородных металлов от неблагородных и выделение первых из них в чистом виде происходит на основе сложной химической переработки, называемой *аффинажем*.

Все металлы платиновой группы являются очень хорошими комплексообразователями и уже на первой стадии обработки сырья — растворении в царской водке — происходит превращение компонентов смеси в соединения разного типа. При этом растворение металлов происходит вследствие их взаимодействия с хлором, образующимся из смеси азотной и соляной кислот по реакции:



В первый момент реакции хлор находится в атомарном состоянии и поэтому так энергично действует на металлы, переводя их соответственно в хлориды: PtCl_4 , PdCl_4 , IrCl_4 , RhCl_3 , RuCl_3 . Хлориды этих металлов, взаимодействуя с избытком соляной кислоты, переходят в комплексного типа металло-хлористоводородные кислоты:

$\text{PtCl}_4 + 2\text{HCl} = \text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ — платинохлористоводородная кислота

$\text{PdCl}_4 + 2\text{HCl} = \text{H}_2[\text{PdCl}_6]$ — палладиевохлористоводородная кислота

$\text{IrCl}_4 + 2\text{HCl} = \text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ — иридиевохлористоводородная кислота

$\text{RhCl}_3 + 3\text{HCl} = \text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ — родиевохлористоводородная кислота

$\text{RuCl}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2[\text{RuCl}_5]$ — рутениевохлористоводородная кислота

Частично растворяющийся осмий превращается в четырёхокись OsO_4 , но главная масса осмия не растворяется в царской водке и остаётся в осадке в виде природного сплава с иридием (осмистого иридия).

В процессе растворения в царской водке так называемой *сырой платины* неблагородные металлы, присутствующие в ней, переходят в раствор все в виде простых хлоридов высшей валентности (FeCl_3 , CuCl_2 , NiCl_2 и др.).

Технология выделения всех элементов платиновой группы в чистом виде была разработана русскими учёными лишь в советское время. В общем процесс этот кропотлив и сложен, основывается он на фракционном разделении хлорометаллатов аммония металлов этой группы: $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$.

Разделение происходит вследствие различной растворимости таких солей в разновалентном состоянии, образующихся при действии различных восстановителей и окислителей.

Выделение отдельных металлов из их смеси возможно также по причине различного действия на них сероводорода. На холоду

в осадок выделяется в виде сульфидов платина и палладий, а при нагревании до 90° выделяется родий, иридий же остаётся при этом в растворе.

В чистом состоянии металлы платиновой группы имеют высокую температуру плавления и довольно близки по удельному весу в пределах каждой из триад, причём металлы второй триады наиболее тяжёлые из всех элементов периодической системы.

Основные физические свойства металлов этой группы сопоставлены в таблице.

Таблица 49

Свойства	Элементы платиновой группы					
	лёгкие металлы			тяжёлые металлы		
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Удельный вес .	18,6	12,5	11,97	22,48	22,42	21,45
t плавления . .	1950°	1966°	1555°	2700°	2450°	$1773,5^\circ$
t кипения . . .	2700°	2500°	2200°	5300°	4400°	4300°
Твёрдость . . .	6,5	5,5	4,8	7,0	6,5	4,3

Все металлы платиновой группы обладают исключительной устойчивостью по отношению к различным химическим реагентам. Из них в чистом состоянии только платина и палладий растворяются в царской водке. Большинство металлов этой группы способны адсорбировать и растворять в себе большие количества различных газов.

Платина, палладий и родий хорошо поддаются механической обработке: ковке, протяжке, штамповке, тогда как иридий, осмий и рутений хрупки и могут быть размельчены в порошок.

Металлы платиновой группы друг с другом и со многими другими металлами образуют разнообразные сплавы.

Все металлы этой группы способны проявлять валентность от I до VIII. Однако характерными валентными состояниями платины и палладия являются II и IV, родия III, иридия — III и IV, осмия — IV, VI и VIII. В связи с этим их химические соединения весьма разнообразны по составу.

Подробное изучение химии металлов платиновой группы является заслугой русских учёных — К. К. Клауса, Н. С. Курнакова, Н. Н. Барабошкина, Л. А. Чугаева, И. И. Черняева и их учеников. Различные свойства полученных ими многочисленных комплексных соединений платины и её спутников легли в основу применяющейся у нас в Союзе технологии их выделения и разделения на аффинажных заводах.

Соединений простого типа металлы этой группы образуют немного. Так, при нагревании в кислороде в мелкораздроблённом состоянии большинство из них образует окислы: PtO , PdO , Rh_2O_3 ,

Ir_2O_3 , RuO_4 , OsO_4 . В четырёх окисях рутения и осмия проявляется максимальная валентность (8), соответствующая элементам восьмой группы периодической системы. Осмиевый ангидрид OsO_4 является летучим соединением и обладает специфическим запахом. Пары этого вещества вызывают резкие болевые ощущения глаз вследствие разъедания слизистых оболочек. Четырёхокись рутения RuO_4 обладает теми же свойствами. В состоянии окислов металлы этой группы способны взаимодействовать с кислотами и щелочами, а иридий только в виде окисла может быть переведён в раствор.

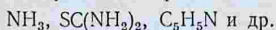
Из других соединений простого типа, кроме отмеченных выше хлоридов и окисей, металлы платиновой группы образуют сульфиды, цианиды, гидраты и некоторые другие.

Соединений же комплексного типа металлы этой группы, а особенно платина, образуют очень много.

При взаимодействии платинохлористоводородной кислоты с хлоридами калия или аммония выделяются трудно растворимые соли по реакции:

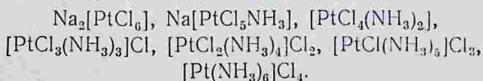


Аналогичным образом получающийся *хлороплатинат аммония* $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ после его прокаливании даёт губчатую платину, имеющую огромную поверхность и вследствие этого чрезвычайно активную. В платинохлористоводородной кислоте и хлорплатинатах калия и аммония платина четырёхвалентна и обладает координационным числом, равным шести. Все шесть внутрисферных мест вокруг иона платины, являющегося ядром комплекса (комплексобразователем), заполнены ионами хлора, располагающимися в вершинах октаэдра. Методом различных обменных реакций, например легко растворимой натриевой соли хлороплатината натрия $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, можно внутрисферные заместители (адденды) при соответствующих условиях заменить на другие кислотные остатки: Br^- , J^- , CN^- , NO_2^- , NO_3^- , SCN^- и др. или нейтральные молекулы:

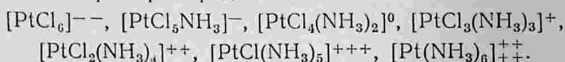


В первом случае получают соответствующие платинаты: *бромоплатинат натрия* $\text{Na}_2[\text{PtBr}_6]$, *йодоплатинат натрия* $\text{Na}_2[\text{PtJ}_6]$, *цианоплатинат натрия* $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ и др. Во внешней сфере таких комплексных соединений могут быть размещены, исходя из заряда комплексного аниона $[\text{PtCl}_6]^{--}$, по два различных одновалентных катиона: $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$, $\text{Rb}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Cs}_2[\text{PtBr}_6]$ и др. или по одному двухвалентному катиону.

В хлорплатинате натрия при действии на него раствором аммиака внутрисферные атомы хлора могут быть замещены на молекулы аммиака, причём в зависимости от условий опыта могут быть получены продукты различной степени замещения:



В ряду этих соединений происходит постепенное изменение величины и характера заряда комплексных ионов:

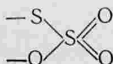


Это легко понять, если вспомнить правило: заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов образующих его частей. В нашем случае ион платины четырёхзаряден положительно, каждый ион хлора однозаряден отрицательно, а молекула аммиака электро-нейтральна.

Ряды аналогично рассмотренному могли бы быть выделены на основе любого платината при взаимодействии с тем или другим эммином. В действительности очень многие из таких соединений получены и подробно охарактеризованы в специальной литературе.

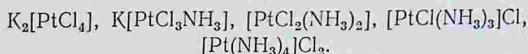
Многое из сказанного выше о соединениях четырёхвалентной платины в одинаковой мере относится и к соединениям платины, находящимся в двухвалентном состоянии.

Соединения двухвалентной платины легко могут быть получены из четырёхвалентных восстановлением последних различными восстановителями, например сернистым газом, муравьиной или щавелевой кислотой или другими восстановителями. При восстановлении хлороплатината калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ получится *хлороплатинит калия* $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. Эти два похожие по составу соединения платины, находящейся в четырёх- и двухвалентном состоянии, существенно отличаются по своим свойствам: первое $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ очень трудно растворимое соединение жёлтого цвета, второе $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ очень легко растворимое соединение темнокрасного цвета. Внутренняя сфера соединений двухвалентной платины образована только четырьмя аддендами, так как координационное число её равно четырём. От характера координационных заместителей хлороплатиниты могут быть также различного состава: $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$, $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ и др., причём в случае двухвалентной платины возможности ещё большие, так как кроме указанных выше кислотных остатков в качестве координационных заместителей возможны ионы-восстановители: $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$, SO_3^{--} , $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ и др. Последние заместители интересны ещё тем, что каждый из них во внутренней сфере комплекса способен занимать по два координационных места. Соответствующие платиниты калия могут быть выражены такими формулами: $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2]$, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Комплексные соединения двухвалентной платины с тиосульфатом, подробно изученные автором учебника, очень разнообразны по составу и свойствам. Это вытекает, в частности, из того, что ион $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ координационную связь с атомом платины может осуществлять двояким образом: через оба активных атома тиосульфатного иона



или только через активный атом серы. В последнем случае каждый тиосульфатный остаток будет занимать только одно координационное место, а во внутренней сфере комплекса их разместятся четыре. При этих условиях образуется *тетратиосульфатоплатинит калия* $K_6[Pt(S_2O_3)_4]$. У этого соединения комплексный анион максимальной для платины зарядности $[Pt(S_2O_3)_4]^{6-}$, вследствие чего у него во внешней сфере разместятся шесть одновалентных катионов или три двухвалентных.

Так же как и для соединений четырёхвалентной платины, в платинитах внутрисферные группы могут быть замещены различными нейтральными молекулами. При действии на хлороплатинит калия водным раствором аммиака могут быть получены продукты постепенного замещения:



Соединения первого и последнего членов этого ряда в своём составе соответственно содержат комплексные анион и катион, вследствие чего они могут взаимодействовать между собой по реакции:



Образующееся сложнокомплексное соединение зелёного цвета очень трудно растворимо в воде, является димером по отношению к среднему члену ряда. Аналитически оба эти соединения $[PtCl_4][Pt(NH_3)_4]$ и $[PtCl_2(NH_3)_2]$ — одинаковы; в них на каждый атом платины приходится по одинаковому количеству атомов хлора и молекул аммиака.

Соединение *дихлордиаммин платины* $[PtCl_2(NH_3)_2]$, как указывалось уже раньше (см. гл. X, § 4), существует в двух изомерных формах.

На примере платины была сделана попытка показать исключительные возможности в отношении комплексообразования у этого металла. Это же в той или иной степени относится и к другим металлам этой группы.

В зависимости от состава тех или иных соединений платины и её спутников они существенно отличаются по своим химическим свойствам: характеру окраски, форме кристаллов, растворимости, термической устойчивости и ряду других свойств. Этим широко пользуются в практике аффинажа и анализа платиновых металлов.

Из металлов платиновой группы сама платина имеет исключительно важное практическое значение. Широко используются также иридий, родий и палладий.

П л а т и н а представляет собой довольно мягкий металл, по цвету напоминающий олово. После золота и серебра платина является наиболее ковким металлом; она легко прокатывается до очень тонких листов и вытягивается в тонкую проволоку. Присутствие в составе платины даже небольших примесей других:

элементов (кремния, углерода и др.) сильно понижает её ковкость и тягучесть; при этом металл делается твёрдым и хрупким. Платина находит широкое применение в качестве катализатора при очень многих химических реакциях, в частности она является катализатором при контактном способе производства серной кислоты. Сплав платины с 7% родия служит катализатором при окислении аммиака в производстве азотной кислоты. В качестве катализатора платина применяется при разнообразных синтезах органических веществ и т. д.

Из платины изготавливается специальная химическая посуда (тигли, чашки, лодочки и др.) и различные детали к приборам (нити, электроды, контакты, обмотка в высокотемпературных электропечах и др.); она также употребляется в ювелирном, зубопротезном деле.

Иридий — чрезвычайно твёрдый, тугоплавкий, блестящий металл, по цвету напоминающий серебро. Так как иридий очень трудно поддаётся обработке, то он применяется преимущественно в виде сплавов. Сплавы иридия с платиной применяются при изготовлении физических приборов.

Сплав с осмием характерен своей необычайной твёрдостью и поэтому применяется при изготовлении особо точных компасов и часов и др.

Родий — белый металл с фиолетовым оттенком. Он недостаточно хорошо поддаётся механической обработке.

В сплаве с платиной идёт на изготовление контактной сетки, применяется при изготовлении термодпар и зеркал для прожекторов и др.

Палладий — блестящий белый металл, близкий по твёрдости с платиной, но менее тягучий.

Палладий находит применение в ювелирном и зубопротезном деле, а также часто применяется в качестве материала, частично заменяющего платину.

Рутений и осмий применяются для усиления платиновых катализаторов. Четырёхокись рутения RuO_4 и четырёхокись осмия OsO_4 служат при микроскопических работах в гистологии для окраски разрезов тканей.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. В форме каких минералов железо находится в земной коре?
2. Какими физическими и химическими свойствами обладает чистое железо?
3. Укажите основные химические соединения железа.
4. Как в растворе можно обнаружить ионы железа?
5. Опишите схему доменного процесса.
6. Какие химические превращения претерпевают в домене составные части шихты?
7. При каких условиях образуется белый и серый чугун?
8. Чем железо отличается от чугуна и стали по составу?
9. В чём сущность, преимущества и недостатки способа Бессемера?
10. Дайте схему мартеновского процесса.
11. Какое практическое применение находят никель и кобальт?
12. Какими основными свойствами обладают металлы платиновой группы?

ЯДЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ИСКУССТВЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И АТОМНАЯ ЭНЕРГИЯ

§ 1. Ядерные превращения

Впервые наука подошла к изучению атомного ядра и внутри-ядерных процессов только после открытия явлений радиоактивности. Как было установлено, в процессе радиоактивного распада при потере одной α -частицы ядро атома теряет 2 единицы положительного заряда и 4 единицы массы, получается новый элемент с атомным номером на 2 единицы и атомным весом на 4 единицы меньшими, чем атомный номер и атомный вес исходного элемента. При потере β -частицы происходит, наоборот, увеличение на единицу атомного номера, тогда как атомный вес практически не меняется.

В результате естественного радиоактивного распада осуществляется процесс превращения элементов.

Первые попытки искусственного превращения элементов, сделанные всего несколько десятков лет назад при помощи α -излучения природных радиоактивных элементов, показали принципиальную возможность осуществления старинной идеи алхимиков — превращения неблагородных металлов в золото. Однако тогда ещё было очень далеко до практического решения вопроса искусственного получения элементов. При технике того сравнительно недавнего времени для искусственного получения одного миллиграмма вещества потребовалось бы облучение исходного препарата одним граммом радия в течение нескольких тысяч лет. В последнее, особенно в послевоенное время положение резко изменилось. Современная техника исследования атомного ядра обладает арсеналом грандиозной высоковольтной техники: созданы мощные генераторы высокого напряжения и новые методы ускорения быстрых частиц (циклотроны, бетатроны и синхротроны). При помощи, например, циклотрона можно получить частицы с энергиями порядка 10 миллионов и более электрон-вольт (м. э. в.) Для сравнения следует иметь в виду, что энергия электронов, применяемых для получения рентгеновских лучей, достигает только 100—200 тысяч электрон-вольт. Энергия быстрых частиц, получающихся при помощи циклотрона, больше энергии частиц, испускаемых веществом при естественном

радиоактивном распаде. Один циклотрон может дать такой мощный пучок быстрых частиц, который получился бы в процессе естественного радиоактивного распада многих килограммов радия.

Самые мощные из существующих в настоящее время циклотронов способны дать частицы с энергией от 100 до 400 миллионов электрон-вольт. Такой прибор имеет электромагнит диаметром около 5 м и весом до 5000 т.

Схематически устройство основной части циклотрона показано на рисунке 128. Из специального аппарата через *P* в усилительную камеру циклотрона (в вакууме) направляется пучок заряженных

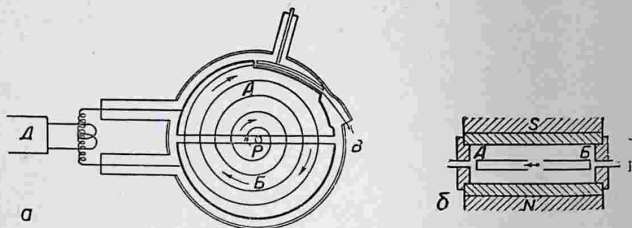


Рис. 128. Схема циклотрона.

частиц: α -частиц, дейтронов или протонов. Ионы движутся по спирали под влиянием магнитного поля, перпендикулярного к плоскости чертежа б, в результате быстрой смены зарядов положительно заряженная частица попеременно вытягивается то в одну А, то в другую В половину камеры. Происходит как бы подталкивание частицы каждый раз, когда она переходит из А в В. За весь свой спиральный путь частицы сотни раз получают ускорение от генератора высокой частоты Д по 100 тысяч вольт и в результате разгоняются с энергией, соответствующей десяткам миллионов вольт, и выходят из циклотрона в В. У места выхода размещается подвергающийся превращению материал. При помощи другого прибора — бетатрона — можно ускорять отрицательно заряженные частицы (β -частицы) — электроны до громадных энергий. Оказалось, что кроме α -частиц, протоны, нейтроны и дейтроны, а также β -частицы могут вызывать расщепление атомных ядер, если только они разогнаны электрическим током так, чтобы достигали скоростей нескольких десятков тысяч километров в секунду, а для электронов 100 тысяч км в секунду, т. е. обладали очень большим запасом энергии.

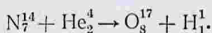
Такая большая энергия бомбардирующих частиц необходима потому, что им приходится преодолевать отталкивающее действие положительно заряженного ядра атома, подвергающегося облучению, и, проникнув внутрь ядра, произвести там перестройку, приводящую к образованию новых ядер других элементов. На рисунке 129 показано, какое противодействие встречает частица,

оказавшись в непосредственной близости к атому: β -лучи встречают сопротивление со стороны электронов оболочки атома, протон отталкивается ядром атома, и лишь нейтрон свободно сталкивается с ядром бомбардируемого атома, так как он не испытывает кулоновского отталкивания.

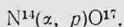
При помощи циклотрона самые различные элементы периодической системы подвергают воздействию быстрых частиц: α -частиц (He^{++}), протонов (H^+), дейтронов (D^+) и нейтронов (n), причём в зависимости от энергии этих частиц и условий воздействия получаются в качестве продуктов ядерного превращения изотопы самых разнообразных элементов.

Ниже весьма кратко будут описаны различного типа превращения.

Ознакомимся несколько более подробно с записью ядерных реакций. Из предыдущего (гл. II, § 3) уже известно, что исторически первая реакция превращения азота при взаимодействии с α -частицами записывается так:



Теперь, особенно в специальной литературе, запись ядерных реакций производится более кратко. Например, эта же реакция записывается:



У символа элемента ставится только значение массового числа, что важно для характеристики данного изотопа элемента. Подвергающийся бомбардировке элемент ставится перед скобками, бомбардирующая частичка рядом — сейчас же после скобки, затем — испускаемая частица и, наконец, после скобок, — элемент, получающийся в результате ядерной реакции. Частицы в этой записи обозначаются: альфа-частица через символ α ; протон — p ; дейтон — d ; нейтрон — n . Если имеет место при ядерной реакции простой захват частицы, как, например, в случае нейтронного или протонного захвата, то реакции запишутся так:

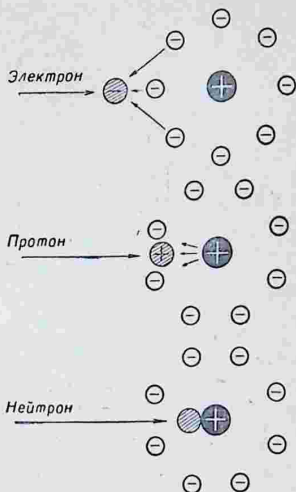
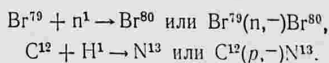


Рис. 129. Взаимодействие бомбардирующей частицы с атомом.

В результате каждой из рассмотренных реакций захвата не происходит испускания другой частицы, что при краткой записи соответственно отмечается знаком —.

В зависимости от характера бомбардируемых и испускаемых частиц ядерные реакции существенно между собой различаются. В таблице 50 приводятся лишь отдельные примеры различных типов ядерных реакций.

Превращения, вызываемые нейтронами, чрезвычайно распространены. Известно, что только один элемент — гелий — не вступает в реакцию с этими частицами. Все же остальные элементы подвергаются их воздействию и претерпевают те или иные превращения. Для этого типа превращений характерны реакции захвата нейтрона, которые используются для получения радиоактивных галогенидов, серебра и других элементов.

Реакции, вызванные протонами, тоже очень многочисленны, и они также в отдельных случаях могут идти с захватом протона.

Превращения, вызываемые действием дейтронов, представляющих собой уже сложные образования (протон + нейтрон), не так многочисленны и происходят не с такой лёгкостью, как в обоих рассмотренных случаях. Проникновение в ядро дейтронов, обладающих положительным зарядом, происходит с значительно большей трудностью, чем нейтронов.

Превращения, вызываемые α -частицами, интересны тем, что результатом их является значительное изменение массы бомбардируемого элемента. В результате воздействия α -частицы получается новый элемент, по массе часто большей на три единицы. Из положительно-заряженных частиц α -частицы отличаются двойной величиной своего заряда, а это даёт возможность в циклотроне увеличить вдвое величину их энергии по сравнению с дейтронами.

Таблица 50

Различные типы ядерных реакций

Типы реакции	Частицы		Характер радиоактивности элемента, полу- ченного при данной реакции	Пример реакции
	бомбарди- руемая	испуска- емая		
(n, —) захват	n	—	электронная	$\text{Ag}^{107} + n^1 \rightarrow \text{Ag}^{108}$
(n, α)	n	He ⁺⁺	»	$\text{Al}^{27} + n^1 \rightarrow \text{Na}^{24} + \text{He}^1$
(n, 2n)	n	2n	позитронная	$\text{P}^{31} + n^1 \rightarrow \text{P}^{30} + 2n^1$
(p, —) захват	H ⁺	—	»	$\text{F}^{19} + \text{H}^1 \rightarrow \text{Ne}^{20}$
(p, n)	H ⁺	n	»	$\text{B}^{11} + \text{H}^1 \rightarrow \text{C}^{11} + n^1$
(p, α)	H ⁺	He ⁺⁺	устойчивы	$\text{F}^{19} + \text{H}^1 \rightarrow \text{O}^{16} + \text{He}^4$
(p, d)	H ⁺	D ⁺	»	$\text{Be}^9 + \text{H}^1 \rightarrow \text{Be}^8 + \text{H}^2$
(α , n)	He ⁺⁺	n	позитронная	$\text{B}^{10} + \text{He}^4 \rightarrow \text{N}^{13} + n^1$
(α , p)	He ⁺⁺	H ⁺	устойчивы	$\text{N}^{14} + \text{He}^4 \rightarrow \text{O}^{17} + \text{H}^1$
(d, p)	D ⁺	H ⁺	электронная	$\text{Na}^{23} + \text{H}^2 \rightarrow \text{Na}^{24} + \text{H}^1$
(d, n)	D ⁺	n	позитронная	$\text{C}^{12} + \text{H}^2 \rightarrow \text{N}^{13} + n^1$
(d, α)	D ⁺	He ⁺⁺	устойчивы	$\text{Al}^{27} + \text{H}^2 \rightarrow \text{Mg}^{25} + \text{He}^4$

В отдельных случаях в области очень высоких энергий перегруппировка составных частей ядер атомов приводит к большому разнообразию продуктов ядерных превращений. Так, при бомбардировке мышьяка α -частицами с энергией в 400 м. э. в. образуется изотоп хлора Cl^{38} , с 37-минутным периодом полураспада. Следовательно, продукт превращения от исходного отличается уменьшением атомного номера на 16 единиц и уменьшением массы на 37 единиц.

При облучении сурьмы дейтронами с энергией в 200 м. э. в. получают радиоактивные изотопы элементов от молибдена до теллура включительно, и в этом случае наблюдается резкое отличие продуктов превращения по массе.

В рассмотренных и многих подобных случаях пока не удалось установить истинный характер превращения. Так, например, при

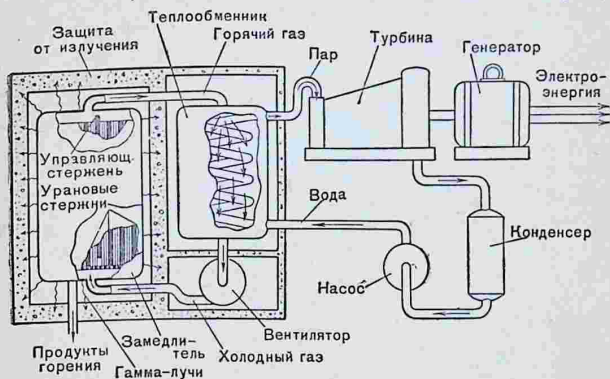
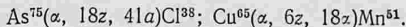


Рис. 130. Схема уранового котла.

получении Mn^{51} из меди действием α -частиц неизвестно, идёт ли реакция путём прямого испускания 6 протонов и 12 нейтронов или же испускаются 3 α -частицы и 6 нейтронов. Обычно при ядерных реакциях наряду с ядром нового элемента выделяется одна или две элементарные частицы. В отличие от таких реакций ядерные процессы, при которых выделяется наряду с ядром нового элемента значительное число различных частиц, называются *реакциями откалывания*. Их можно для мышьяка и меди записать так:



z обозначает потерю единицы заряда; a — единицы массы.

Вторым мощным средством превращения элементов является так называемый *урановый котёл*. Это специальная установка из графита, в массу которого вставлены блоки металлического урана (рис. 130). Блоки урана и графитовый замедлитель нейтронов окру-

жены отражающей оболочкой и наружной защитой. Однако урановая установка производит несколько менее разнообразный ассортимент изотопов различных элементов по сравнению с циклотроном. В последнем для бомбардировки атомов возможно использовать различные частицы с большим диапазоном энергий, тогда как урановый котёл является источником очень большого числа нейтронов с малой энергией. Зато в таких аппаратах возможно превращение элементов в количествах, определяемых килограммами.



Рис. 131. Цепная реакция в Уране-235.

ну — критическую энергию, которая для различных ядер будет иметь различное значение.

В процессе атомного деления U^{235} образуются два неодинаковых осколка с отношением их масс примерно 3:2, являющихся ядрами новых элементов. Атомные номера таких новых элементов обычно лежат в пределах от 34 до 58. Обязательно соблюдается правило: сумма атомных номеров «осколков» равна атомному номеру превращаемого элемента ($z_1 + z_2 = z$). Образуются, например, такие пары изотопов: Cs и Rb, Ba и Kr, Xe и Sr и др.

При делении ядер U^{235} под действием нейтронов одновременно с их раскалыванием на части выделяется γ -излучение и несколько (два или три) новых свободных нейтронов, обеспечивающих дальнейшее развитие цепной реакции, а также при этом выделяется громадное количество энергии (около 22 млн. ккал на каждый грамм U^{235}).

В котле осуществляется самораспространяющаяся цепная ядерная реакция в массе металлического урана, состоящего, как уже указывалось, из трёх изотопов: U^{238} (99,28%); U^{235} (0,71%) и U^{234} (0,0051%).

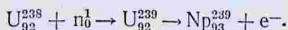
Нейтроны, могущие начать цепную реакцию, возникают в результате самопроизвольного деления ядра урана, открытого советскими физиками Флёровым и Петржаком.

Отношение к нейтронам, обладающим различными скоростями, у обоих основных изотопов урана резко различно. Возникающие в массе U^{235} быстрые нейтроны приводят к делению его ядра (см. рис. 131). Ядро атома тяжёлого элемента сможет подвергнуться делению в том случае, если энергия сталкивающегося с ним нейтрона превышает некоторую предельную величину

Изотоп U^{238} ведёт себя резко отлично. Быстрые нейтроны при соударении с ядрами U^{238} понижают свою скорость, а вследствие этого их энергия делается меньше критической и они неспособны вызвать деления ядер. Замедленные до 25 э. в. нейтроны способны захватываться ядрами U^{238} . Таким образом, в массе металлического урана цепная реакция не происходит. Выделяющиеся из сравнительно небольшого количества U^{235} быстрые нейтроны сейчас же поглощаются U^{238} , преобладающим по массе.

Положение резко меняется, когда штабель из стержней металлического урана переложён графитом. В этом случае быстрые нейтроны изотопа U^{235} с поверхности уранового блока, прежде чем попадут в массу другого уранового блока, пройдут через слой графита и в нём вследствие столкновения с лёгкими ядрами углерода замедлят своё движение (углерод не поглощает нейтронов). Образовавшиеся в результате этого медленные нейтроны (в отличие от быстрых) изотопом U^{238} не поглощаются и поэтому не мешают течению цепной реакции деления U^{235} .

Однако сильно замедленные (до 25 э. в.) нейтроны всё же частично поглощаются тяжёлым изотопом U^{238} . В результате это приводит к образованию продуктов превращения по схеме:



Образующийся изотоп *нептуния* (Np_{93}^{239}) радиоактивен (период полураспада 2, 3 дня). В результате этого Np^{239} переходит в довольно устойчивый плутоний (Pu^{239}):



Все эти ядерные реакции, протекающие в урановом котле, сопровождаются выделением громадных количеств энергии. Работу котла регулируют введением в графитовую массу поглощающих нейтроны материалов, например, стержней из кадмия.

Срок работы уранового котла определяется его мощностью и накоплением в урановых стержнях плутония (0,5%). Затем котёл разбирается, и урановые блоки, содержащие в своей массе все образовавшиеся новые элементы, после их растворения подвергаются сложной химической переработке. В результате отделяется главная масса урана, которая после превращения в металлический уран снова идёт в котёл. Выделяется получившийся плутоний, который и является основной целью работы котла. В качестве отходов остаётся сложная смесь различных радиоактивных изотопов (осколков). В их числе изотопы элемента № 43, названного *технецием*, и элемента № 61 — *прометием*. Из смеси путём различной довольно сложной химической обработки извлекаются в чистом виде отдельные радиоактивные изотопы.

Радиоактивные изотопы в урановом котле могут быть получены и другим способом, если котлом воспользоваться лишь как источником нейтронов. В этом случае помещают превращаемое вещество в подходящей упаковке в массу графита урановой установки.

При этом чаще всего идёт реакция типа (п, —), т. е. происходит простое поглощение нейтрона с образованием радиоактивного изотопа. Но может процесс пойти по реакции (α , p), приводящей к радиоактивному загрязнению. В последнем случае реакция превращения приводит к радиоактивным изотопам, химически отличным от их родоначальников.

В результате превращения элементов, осуществляемого при помощи циклотрона и уранового котла, получены многие радиоактивные изотопы почти всех элементов периодической системы. Кроме того, только таким путём были выделены элементы, до сих пор не найденные в природе: № 43, № 61, № 85, № 87 и так называемые *зуртеновые элементы*: № 93, № 94, № 95, № 96, № 97, № 98, № 99 и № 100. Число искусственно полученных различных радиоизотопов уже сейчас превышает 500, и, несомненно, это число будет всё больше увеличиваться.

Изучение свойств искусственных элементов, и в частности *зуртеновых элементов*, крайне необходимо в связи с общей проблемой строения вещества. Эта проблема, имеющая первостепенное научное значение, имеет также и огромное практическое значение. Радиоактивные изотопы, полученные искусственным способом, уже сейчас находят разнообразное применение, а ближайшие перспективы в этом отношении чрезвычайно многообещающи.

Как бы расширились наши знания и практические возможности, если бы мы точно знали о том, как и по каким путям перемещаются в организме человека, животного или растения химические вещества, вводимые с пищей или случайно попадающие в организм; если бы можно было проследить, как различные питательные вещества, вносимые в почву, в зависимости от её характера, способа обработки и др. распределяются в ней; как и куда перемещаются интересующие нас элементы в процессе доменной плавки и варки сталей или при различных методах химической переработки разнообразного сырья и материалов.

При помощи радиоактивных изотопов, приготовляемых, главным образом, искусственным путём, так называемых *меченых атомов*, такие вопросы в нашей стране уже начали решаться. В ближайшие годы можно ожидать исключительного успеха в этом отношении. Учёные уже давно для решения разнообразных вопросов применяют в своих исследованиях метод *пометок* или метод *индикации*. При помощи кольцевания (пометок отдельных экземпляров) биологами прослеживаются сложные жизненные пути различных пород рыб и птиц. Движения подземных вод геологи узнают при помощи сильно красящего вещества флуоресцеина. При прослеживании путей химических веществ теперь пользуются этими мечеными атомами или изотопами различных элементов (стабильными и радиоактивными).

Как известно, изотопы данного элемента одинаковы по своим химическим свойствам, но отличаются своими массами. Радиоактивные изотопы этого же элемента, кроме того, отличаются различным характером распада их атомов. Таким образом, «метками»

у стабильных изотопов, например водорода H^1 , H^2 , H^3 или кислорода O^{16} , O^{17} , O^{18} и др., служит их масса. При помощи специального прибора масс-спектрографа тот или другой из стабильных изотопов может быть обнаружен и количественно определён.

У радиоактивных изотопов значительно более заметные «метки» — их способность испускать различного рода частицы. Это даёт возможность с меньшей трудностью при помощи специальных приборов не только обнаружить наличие в том или другом месте радиоактивного изотопа, но и примерно подсчитать число его атомов.

Современный метод наблюдения быстрых частиц основывается на том, что такая частица, обладающая большой энергией, проходя через газ, взаимодействует с электронной оболочкой его атомов, попадающих ей на пути пробега. Из части встреченных

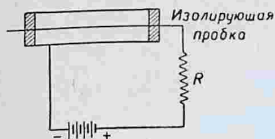


Рис. 132. Схема счётчика Гейгера - Мюллера.

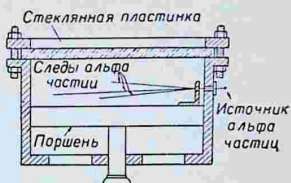


Рис. 133. Камера Вильсона.

быстрой частицей атомов она отрывает один или несколько электронов, и эти атомы превращаются в положительно заряженные ионы и отрицательные электроны.

Таким образом, при прохождении быстрой частицы через газ она оставляет за собой электрический след из ионов. Направляя при помощи электрического поля положительные ионы и отрицательные частицы на соответствующие электроды, усиливая с помощью радиоламп величину возникающего на электродах тока, можно при применении специальных механизмов зарегистрировать число попавших в камеру частиц. Такой прибор называется счётчиком Гайгера-Мюллера (рис. 132).

Электрический след быстрой частицы можно наблюдать в другом приборе — в камере Вильсона (рис. 133). В камере такая частица попадает в газ, содержащий пересыщенные пары воды, и если смесь охладить резким увеличением объёма, то водяные пары будут конденсироваться на образующихся ионах в виде маленьких капелек воды, хорошо видимых при ярком освещении в виде белых линий (штреков). Фотоаппаратом полёт частиц можно сфотографировать. При помощи этих двух несложных приборов наблюдают пути быстрых частиц и все явления, происходящие при ударе их о встречающиеся атомы. Можно также сосчитать число быстрых частиц и определить их энергию.

Применение меченых атомов, вводимых с пищей, позволяет проследить их путь в организме, определить время их пребывания

в отдельных органах в форме различных соединений, а также способ их выделения из организма.

При помощи радиоактивного фосфора P^{32} удалось показать, что кости животного — это не только механический остов, поддерживающий тело, а живая ткань. Кости живут, в них непрерывно происходит обмен веществ. Через полчаса после введения

в кровь животного активного фосфора он в большом количестве обнаруживается в составе костей. Переход фосфора в зубы происходит очень быстро, но зато в мозговую ткань медленно.

Фосфор усваивается кровяными шариками, отчего они становятся «мечеными», при их помощи можно проследить движение крови в организме. Этим же способом можно определить, сколько времени живёт кровь донора в организме нового хозяина.

Если радиоактивный фосфор ввести в состав молекул удобрения и затем такие меченые молекулы смешать с обычной питательной смесью, то можно обнаружить, какие части растений концентрируют фосфор. Распределение радиоактивного элемента в ткани животного и растений прослеживается на основе их *радиоавтографа*, который получается, если приложить такую



Рис 134. Контактная радиография распределения активного фосфора в листьях помидора. Листья были отделены от растения через 36 часов после прибавления в питательный раствор активного фосфата.

ткань (лист, срез, мелкие экземпляры насекомых и др.) к фотографической пластинке. На рисунке 134 белые места соответствуют концентрации фосфора в различных частях растения.

Радиоактивный йод J^{128} даёт возможность убедиться, что в животном организме йод концентрируется в щитовидной железе. На основе «радиоавтографа» можно точно выяснить локализацию йода в частях этого органа.

Введение радиоактивного железа Fe^{59} в кровь собакам показало, что собаки, страдающие малокровием, поглощают много железа и, наоборот, здоровые собаки поглощают железа мало. При помощи радиоактивного натрия Na^{24} был показан очень быстрый обмен $NaCl$ в организме. После введения с пищей меченой поваренной соли радиоактивность на руке пациента появилась через пять минут.

Широкое применение радиоэлементы стали находить в практике аналитической химии и технологии при контроле процессов осаждения и фильтрования.

Долго живущие радиоактивные элементы начали применяться в рентгентехнике. Стеклянная трубка, наполненная раствором, содержащим активный элемент с большим сроком жизни, может заменить сложный и дорого стоящий рентгеновский аппарат.

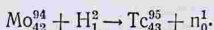
Радиоактивные индикаторы уже сейчас применяются в очень многих случаях для решения самых разнообразных задач.

Ниже рассмотрим условия получения и краткую химическую характеристику искусственно полученных элементов.

§ 2. Искусственные элементы

Технеций (Tc — элемент № 43) является первым элементом, открытым искусственным способом. Под этим атомным номером раньше считался «мазурий», факт открытия которого из природного материала не подтвердился.

Один из изотопов этого элемента получается при бомбардировке при помощи циклотрона природного молибдена ядрами тяжёлого водорода — дейтонами. Реакция протекает по такой схеме:



Позднее было установлено, что при делении урана в «котле» получаются другие изотопы технеция. Получено уже свыше десяти изотопов с массами: 95, 96, 97, 98, 99 и др. Установлено, что все изотопы этого элемента радиоактивны с малым периодом полураспада: от 6,6 часа до 40 с лишним лет, и именно этим можно объяснить отсутствие элемента № 43 в составе земной коры.

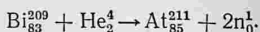
Из уранового котла представляется возможным выделить весомые количества технеция. Его химические свойства подробно были изучены с 1 мг вещества современными микрохимическими методами. В результате было установлено, что технеций по своим свойствам, как это и следовало из местонахождения его в периодической системе, занимает промежуточное положение между марганцем и рением, будучи несколько более похож на последний.

Технеций способен проявлять несколько степеней валентности: IV, VI и VII. Высшая валентность VII проявляется в соединениях с анионом TcO_4^- , являющимся остатком *технециевой* кислоты. Анион TcO_4^- , так же как и MnO_4^- и ReO_4^- , окрашивает воду в розовый цвет. Получены химические соединения с технецием в различном валентном состоянии. По своим свойствам они напоминают соответствующие соединения марганца или рения. Металлический технеций получается восстановлением его сульфида водородом при 1100°.

Прометий (Pm — элемент № 61). Этот элемент был выделен из «осколков», получающихся при расщеплении ядер U^{235} в урановом котле.

Все полученные до сих пор изотопы элемента № 61 радиоактивны с малым периодом полураспада: от 12 минут до нескольких лет. Поэтому в естественном состоянии в природе этот элемент находиться не может. Ранее произведённое «открытие» так называемого *иллина* должно считаться ошибочным. Прометий относится к редкоземельным элементам и, как это установлено на основании исследования хлоридов и нитратов его, очень напоминает соседний с ним неодим. Занимая одно из средних мест в группе лантанидов, этот элемент безусловно проявляет в химическом отношении все свойства, присущие этой группе элементов.

Астатий (At — элемент № 85). Получен был этот элемент при помощи циклотрона действием α -частиц на висмут по реакции:



Получены также и другие изотопы этого элемента, все они радиоактивны. Изотоп At_{85}^{211} имеет период полураспада 7,5 часа.

Астатий является последним членом группы галогенидов. Установлено, как это и вытекает из периодической системы элементов, что в нём уже заметно выявляются металлические свойства. В частности, он осаждается сероводородом, образуя сульфид состава At_2S , восстанавливаясь при этом до At^+ . При взаимодействии с азотной кислотой образуются окисленные формы в виде AtO^- и AtO_3^- . Получены и соответствующие соли с этими анионами. Есть указания, что некоторые изотопы этого элемента встречаются в природе вместе с продуктами распада естественных радиоактивных элементов.

Франций (Fr — элемент № 87). Ещё в 1939 г. было установлено, что радиоактивный элемент актиний (№ 89) при своём естественном распаде, наряду с преобладающим β -превращением, приводящим к образованию радиоактиния RaAc , претерпевает также и α -превращение. В результате этого последнего образуется новый радиоактивный элемент, названный францием.

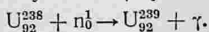
Несколько полученных изотопов этого элемента обладают очень малыми периодами полураспада и больший из них не превышает 21 минуты. Поэтому в земной коре в свободном состоянии франций существовать не может.

Франций является последним членом группы щелочных металлов и так же, как в предыдущих случаях, его местоположение в периодической системе даёт возможность отчётливо представить его химические свойства. Проведённые исследования показали, что он в этом отношении очень сходен со своим соседом по группе — цезием.

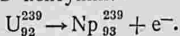
В изучении явлений искусственной радиоактивности, а также в вскрытии механизма деления ядер урана под действием нейтронов выдающаяся роль принадлежит французскому физiku Ф. Жолио-Кюри.

Нептуний (Np — элемент № 93). Это первый из *трансурановых* элементов (расположенных за ураном), был получен ещё в 1940 г.

При облучении урана медленными нейтронами происходит захват им нейтронов и излучаются γ -лучи:



Образовавшийся изотоп U^{239} β -радиоактивен, с периодом полураспада 23 минуты и в результате радиоактивного распада превращается в нептуний:



ФРЕДЕРИК ЖОЛИО-КЮРИ

Фредерик Жолио-Кюри замечательный химик и физик нашего времени, борец за передовую науку и мир.

Исследования Фредерика Жолио-Кюри, ведущиеся в творческом содружестве с его женой Иреной Кюри (дочерью Марии Кюри) — такой же пламенной антифашисткой, как и он сам, являются узловыми звеньями в длинной цепи исследований учёных многих стран, результатом коллективных усилий которых оказались современные успехи в вопросе строения атомного ядра и его превращений.

Ещё в 1932 г. ими была открыта новая элементарная частица атомного ядра — нейтрон, оказавшийся впоследствии наиболее могущественным орудием расщепления ядер атомов. В 1934—1935 гг. при изучении превращений Al, В и Mg супругами Кюри была открыта возможность получения радиоактивных элементов искусственным путём, так называемая «искусственная радиоактивность», за что им была присуждена Нобелевская премия. По этому методу теперь получены сотни радиоактивных изотопов различных элементов.

Ф. Жолио-Кюри было открыто деление ядер урана под влиянием поглощения нейтрона и выделения дополнительных вторичных нейтронов, что предопределило пути получения атомной энергии. Война и гитлеровская оккупация Франции прервали эти замечательные исследования. Все последующие его усилия были направлены на использование атомной энергии для мирных целей.

В мрачную пору гитлеровской оккупации его родины он становится одним из основателей и председателем Национального фронта — крупнейшей организации движения сопротивления. В условиях подполья, рискуя жизнью, создаёт склад оружия и организует производство мин и гранат, которыми снабжает борцов сопротивления. В подполье вступает в коммунистическую партию Франции.

В условиях бешеной подготовки империалистами новой войны Ф. Жолио-Кюри поставил перед собой благородную цель объединить всех честных людей в борьбе за мир. С 1949 г. он председатель высшего представительного органа народов земного шара — Всемирного Совета Мира.

За свою прогрессивную деятельность Ф. Жолио-Кюри подвергается всеческим гонениям со стороны империалистических правительств, в том числе французского. Наоборот, прогрессивная общественность всех стран высоко ценит благородную деятельность замечательного учёного.

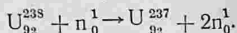
В 1951 г. Фредерик Жолио-Кюри был удостоен величайшей награды — звания лауреата Международной Сталинской премии Мира.



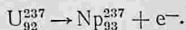
Фредерик Жолио-Кюри
(род. в 1900 г.).

Изотоп Np^{239} радиоактивен с периодом полураспада 2,3 дня. Несколько позже (в 1942 г.) при бомбардировке урана при помощи циклотрона быстрыми нейтронами был получен другой изотоп

нептуния: Np^{237} . Сначала при этом получается изотоп U^{237} с периодом полураспада в 6,8 дня по реакции:



Образовавшийся изотоп U^{237} β -радиоактивен, и он распадается:



Полученный таким образом изотоп Np^{237} интересен тем, что он обладает очень большой продолжительностью жизни. Его период полураспада составляет $2,20 \cdot 10^6$ лет. Это почти единственный из трансурановых элементов, с которыми возможно работать с малыми средствами защиты без риска для здоровья: Np^{237} по активности только в тысячу раз превосходит уран. Один миллиграмм Np^{237} в одну минуту излучает около полутора миллионов α -частиц.

Другие изотопы нептуния, как равно и всех остальных трансуранидов, чрезвычайно сильно радиоактивны и очень опасны для здоровья человека. Поэтому при работе с ними прибегают к специальной защите, применяя различного рода поглощающие излучение экраны, а процессы ведут на расстоянии при помощи дистанционного управления.

Обе рассмотренные реакции по получению изотопов нептуния: Np^{239} и Np^{237} — могут также осуществляться и в урановом котле, причём первая из них для U^{239} является промежуточной при получении плутония. По своим химическим свойствам нептуний, так же как и остальные члены зауранового ряда, очень сходен со свойствами урана. Для всех них, в том числе и для нептуния, возможны все четыре валентных состояния: III, IV, V и VI. Однако устойчивость химических соединений в ряду уранидов увеличивается в сторону низших степеней окисления при переходе от урана к центурию. Например, для урана более характерна валентность VI, а для америция и кюрия, наоборот, устойчивыми являются трёхвалентные соединения.

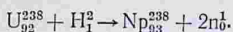
Нептуний, будучи сходен с ураном, совершенно отличен по свойствам от рения, стоящего в периодической системе непосредственно под этим элементом. Это же самое наблюдается и с остальными заурановыми элементами, над которыми выше их стоят соответственно: осмий, иридий и платина. Все эти обстоятельства заставляют думать об особом положении группы заурановых элементов в периодической системе.

Есть основания допустить в последнем (7-м) периоде периодической системы образование второй очень сходной по свойствам группы элементов, как это имеет место в группе «лантанидов». Эта новая группа, начинающаяся с актиния, куда входят затем: торий, протактиний, уран и все заурановые элементы, получила теперь название по её первому члену — группа «актинидов». Уже отчасти установлено, что близкая аналогия в свойствах у элементов группы актинидов объясняется, так же как и у лантанидов, особенностью строения их электронных оболочек. Как известно,

в группе лантанидов электронная постройка происходит в глубоколежащем третьем снаружи слое (N) на орбите 4f. У элементов группы актинидов подобное положение, по всей видимости, имеет место также в третьем снаружи слое (O) на орбите 5f. В приложении 4 это можно проследить в интервалах атомных номеров для лантанидов от 57 до 71, а для актинидов — от 89 до 100. Так же как и лантаниды, группа актинидов, особенно в части заурановых элементов, не находит себе аналогов в пределах групп периодической системы, поэтому она выносится отдельно за таблицу (см. низ периодической системы элементов).

Плутоний (Pu — элемент № 94). Впервые, так же как нептуний, этот элемент был получен в 1940 г. при помощи циклотрона.

При облучении урана дейтонами по реакции ($d, 2n$) происходит образование нового изотопа нептуния Np_{93}^{238} с периодом полураспада в 2 дня:



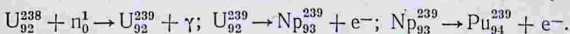
Будучи β -радиоактивным, Np^{238} распадается:



Получается один из изотопов плутония Pu^{238} , испускающий α -частицы с периодом полураспада около 92 лет.

Другой изотоп плутония Pu^{239} , как уже указывалось выше, образуется в урановом котле при распаде изотопа нептуния Np^{239} .

Для лучшего уяснения процессов, идущих в урановом котле в массе урана, состоящего в основном из изотопов U^{238} и U^{235} , сопоставим реакции, возникающие при действии на оба изотопа нейтронов:



Образующийся в урановом котле изотоп плутония Pu^{239} α -радиоактивен с периодом полураспада примерно в 24 000 лет. Один миллиграмм Pu^{239} в одну минуту излучает 140 000 000 α -частиц. Этот изотоп имеет исключительное значение, так как он, так же как и изотоп урана U^{235} , способен к распаду с выделением громадных количеств внутриатомной энергии.

Химия плутония в настоящее время изучена гораздо лучше многих других элементов периодической системы. Она сложна вследствие того, что плутоний, так же как и нептуний, существует в четырёх различных валентных состояниях. Для разных валентных состояний плутония получены и подробно охарактеризованы многие химические соединения с неорганическими и органическими веществами.

Рядом восстановителей плутоний может быть легко переведён в четырёх- и трёхвалентное состояние. Соединения Pu (III) очень похожи по свойствам на соединения редкоземельных элементов: $PuCl_3$, $Pu(NO_3)_3$, $Pu_2(SO_4)_3$ и др., их водные растворы окрашены

и бесцветный цвет. Нерастворимыми в воде соединениями являются $\text{Pu}(\text{OH})_4$, PuF_4 , Pu_2SiO_7 .

Растворы солей четырехвалентного плутония окрашены в бледно-розовый цвет, за исключением нитрата, который даёт зелёные растворы. Растворимыми солями плутония (IV) являются: PuCl_4 , $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$, нерастворимыми $\text{Pu}(\text{OH})_4$, PuF_4 , $\text{Pu}(\text{IO}_3)_4$. Соединения плутония (V) мало устойчивы.

Шестивалентные соединения плутония бывают двух типов: плутонаты — соли плутониевой кислоты: $(\text{NH}_4)_4\text{PuO}_6$, BaPuO_6 и др. и более устойчивые плутонины, например плутонил нитрат — $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$, в котором плутонил ион — PuO_2^{2+} играет роль двухвалентного катиона. Растворы плутонилос окрашены в розовые и оранжевые цвета. В отличие от растворимого нитрата плутонил азидат натрия трудно растворим. В отличие от трудно растворимых PuF_2 и PuF_4 , плутонил фторид хорошо растворим, повидимому, это происходит вследствие образования комплексного соединения системы: $(\text{HF}_2)_2[\text{PuO}_2\text{F}_4]$. Плутоний в состоянии высшей валентности весьма склонен к комплексообразованию.

Америций (Am — элемент № 95) был получен в 1945 г. при помощи циклотрона при бомбардировке U^{238} α -частицами с очень большой энергией (44 м. э. в.). Сначала получается β -радиоактивный изотоп плутония Pu^{242} по реакции (α, n), с периодом полураспада около 370 лет.



Затем в результате распада плутония образуется изотоп америция Am^{241} :



Изотоп Am^{241} обладает периодом полураспада в 490 лет, его α -активность превышает даже плутоний. Одна миллиграмма америция выбрасывает в минуту около 70 миллиардов α -частиц. Известно несколько изотопов америция.

Химические свойства америция были изучены ультрамикрхимическими методами. Оказалось, что в водном растворе америций может существовать исключительно в трёхвалентном состоянии, очень напоминая по свойствам редкоземельные элементы. Растворимыми в воде являются: AmCl_3 , $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$, не растворимыми: $\text{Am}(\text{OH})_3$, AmF_3 , $\text{Am}_2(\text{SO}_4)_3$. Водный раствор солями америция окрашивается в розовый цвет.

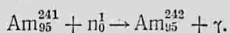
Керий (Cm — элемент № 96) был получен раньше америция (в 1944 г.), при помощи мощного циклотрона.

При бомбардировке α -частицами изотопа Pu^{239} происходит образование керия по реакции (α, n):



Изотоп Cm^{242} образуется также из изотопа америция Am^{241} в результате сильного облучения последнего нейтронами, причём

сначала по реакции захвата получается изотоп америция Am^{242} с периодом полураспада 16 часов:



Затем последний в результате β -распада превращается в изотоп кюрия Cm^{242} :

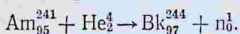


Изотоп кюрия Cm^{240} получается бомбардировкой плутония α -частицами с очень большой энергией (44 м. э. в.). При этом идёт реакция (α , 3n):



Химические свойства кюрия недостаточно изучены, повидимому, они напоминают также редкоземельные элементы.

Берклий (Bk — элемент № 97) получается при облучении α -частицами изотопа америция Am^{241} . Вероятно, процесс в этом случае протекает по такой реакции:



Bk^{244} β -радиоактивен с периодом полураспада 4,8 часа.

Калифорний (Cf — элемент № 98). О нём сведений нет, кроме сообщения о его получении при помощи циклотрона. Повидимому, в ближайшее время свойства последних заурановых элементов будут исследованы. Проводя некоторую аналогию в свойствах актинидов с лантанидами, можно предположить, что кюрий, берклий и калифорний будут походить по свойствам на редкоземельные элементы. Можно ожидать, что и для этой группы элементов характерно также закономерное уменьшение ионных радиусов с повышением атомных номеров элементов, которое можно бы было назвать «актинидным сжатием». Принимая это во внимание, можно предположить для уранидов в трёхвалентном состоянии нарастание комплексобразующих свойств. Так, если сульфаты и оксалаты плутония (№ 94) не растворимы, то у элемента № 98 и тем более элемента № 99 и № 100¹) возможно ожидать образования растворимых комплексных оксалатов и сульфатов.

Поразительные открытия последнего времени по получению многих искусственных элементов ещё раз показали величие периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Свойства искусственных элементов предсказывались заранее на основе их местонахождения в периодической системе, и с их открытием исследователи в значительной мере их лишь подтверждали.

§ 3. Атомная энергия

Обычными источниками энергии, кроме солнца и воды, являются, главным образом, топливо и взрывчатые вещества.

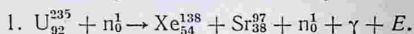
¹ Элементы № 99 афиний и № 100 центурий были получены недавно.

Химические процессы освобождают энергию в результате перегруппировок атомов химических элементов: атомы либо вступают в более сложные соединения, либо, наоборот, сложные соединения атомов распадаются на более простые. При всех подобных процессах изменения касаются только самого внешнего слоя атома — его электронной оболочки, атомы же в целом сохраняют свою химическую индивидуальность, так как их ядра остаются неизменными. Выделяющаяся в результате химических реакций энергия сравнительно невелика. Так, при сжигании 1 кг угля получается всего около 7000 ккал.

Теперь вскрыты другие несоизмеримо большие источники энергии, образующейся в результате внутриядерных превращений, — это *атомная энергия*.

Материалом для получения атомной энергии, называемым также ядерным горючим, в настоящее время служат, как уже отмечалось, изотопы элементов урана и плутония (U^{235} и Pu^{239}), способные к процессам распада под влиянием нейтронов, а также U^{233} , получающийся при облучении элемента тория нейтронами.

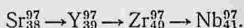
Более полная химическая сторона превращений для обоих этих элементов может быть представлена такими процессами (1 и 2):



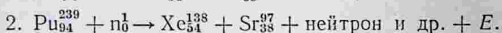
Радиоактивный изотоп Xe^{138} в результате двух β -излучений превращается в стабильный изотоп бария:



Подобно ксенону, радиоактивный изотоп Sr^{97} переходит в устойчивый изотоп ниобия:



Возможна и иная схема превращения радиоактивных продуктов распада урана: Xe_{54}^{138} и Sr_{38}^{97} — с выбрасыванием нейтронов.

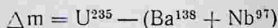


Радиоактивные изотопы Xe^{138} и Sr^{97} , испуская нейтроны, переходят в стабильные формы.

Подойти к пониманию выделяющейся громадной энергии при рассмотренных реакциях возможно на основе такого предварительного подсчёта.

Согласно рассмотренному ранее уравнению, выражающему связь между массой и энергией: $E = \Delta m \cdot c^2$, при полном превращении 1 г вещества в электромагнитное излучение должно выделиться $9 \cdot 10^{20}$ эргов, или 21,5 млрд. ккал.

Однако в процессе ядерного деления одного грамм-атома U^{235} (235 г) превращение претерпевает только сравнительно небольшая его часть, что можно вычислить из уравнения:



или $\Delta m = 235,1293 - (137,9476 + 96,9437) = 0,2380$ г. Энергия (ΔE) полного превращения 0,238 г массы будет соответствовать:

$$E = 0,2380 \times 21,5 = 5,1 \text{ млрд. ккал.}$$

Это количество энергии выделится при распаде 1 грамм-атома урана (235 г). Тогда для 1 г U^{235} энергия соответственно составит:

$$5,1 : 235 = 22 \text{ млн. ккал.}$$

Теплота взрыва тринитротолуола около 900 калорий на каждый грамм, или 0,9 млн. ккал на тонну.

Из этого можно заключить, что при распаде 1 г урана-235 выделится энергии столько же, как при взрыве 25 т тринитротолуола или при сгорании примерно такого же количества бензина.

В массе урана-235 или плутония-239 самопроизвольный цепной процесс может развиваться лишь в кусках определённой величины при достижении так называемой *критической массы*.

В случае куска металла меньшего размера в нём процесс деления ядер обрывается вследствие выхода нейтронов из такого куска. На рисунке 135 показано достижение критической массы при совмещении частей, образующих куб.



Рис. 135. Схема образования критической массы.

В отдельных частях процесс идёт замедленно и может вообще прекратиться. При совмещении всех частей, что приведёт к созданию критической массы, процесс распада лавинообразно нарастает.

Собственно, эта идея и положена в основу так называемых *атомных бомб*. Атомная бомба состоит из определённого количества

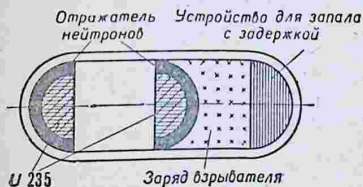


Рис. 136. Схема изображения атомной бомбы.

разделённого на части ядерного горючего и автоматического устройства, обеспечивающего быстрое соединение этих частей в одну массу, что и приводит к взрыву (рис. 136). Все части атомной бомбы заключены в оболочку из сплава с очень высокой температурой плавления.

Сила взрыва ядерного горючего в миллионы раз превосходит силу взрыва других взрывчатых веществ. При взрыве атомной бомбы образуется космическая температура, достигающая нескольких десятков миллионов градусов, а давление нескольких миллионов атмосфер. Ослепительная вспышка, образующаяся при этом, видна за 250 км, а воздушная волна из раскалённых газов достигает высоты 15 км. Вредоносное действие атомной бомбы обуславливается

также появлением сильнейшей радиации нейтронов и γ -лучей, возникающих при взрыве, и образующейся радиоактивности от превращения природных элементов.

В августе (6 и 9) 1945 г. две такие бомбы без всякой военной надобности были сброшены американцами на города Японии Хиросима и Нагасаки и привели к исключительным разрушениям и огромному числу жертв среди мирного населения.

В силу того, что Советский Союз нёс основное бремя материальных и людских расходов в прошедшей войне, американцы имели возможность первыми осуществить получение атомной энергии. Оказавшись в первый момент монополистами, они обратили её в средство военной угрозы в целях давления на другие страны и подчинения их политике США, направленной к установлению мирового господства.

Благодаря работам советских учёных и инженеров атомная энергия перестала быть американской империалистической монополией.

Советский Союз и подавляющая масса населения всех стран сейчас энергично выступают против использования атомной энергии в военных целях и требуют её использования в мирных целях на благо человечества.

В мирных целях атомная энергия в ближайшее время найдёт широкое и разнообразное применение в двигателях самолётов и морских судов, тепловых и силовых установках.

Широкое её использование в мирных целях создаст исключительные возможности в развитии науки и новой техники, при помощи её человек сможет ещё более энергично покорять природу.

ГЛАВА XXI

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА СОЮЗА ССР И ИХ ПРИРОДНАЯ СЫРЬЕВАЯ БАЗА

§ 1. Metallургия

Металлургия является основой современной техники. Дореволюционная Россия была чрезвычайно технически отсталой страной. Немногочисленные металлургические заводы принадлежали в основном иностранным капиталистам и отличались устарелым оборудованием и преимущественно ручным трудом. Вся металлургическая промышленность России перед прошлой мировой войной давала всего около 5% мирового производства чугуна и стали. В. И. Ленин по этому поводу писал: «Относительно железа — одного из главных продуктов современной промышленности, одного из фундаментов, можно сказать, цивилизации — отсталость и дикость России особенно велики»¹.

Лишь после Великой Октябрьской социалистической революции стало возможно широко использовать неиссякаемые источники разнообразного сырья для развития различных отраслей промышленности. В первую очередь был взят курс на освоение самой передовой металлургической и машиностроительной промышленности. Особенных достижений страна в этом отношении добилась за годы сталинских пятилеток. Ещё в 1928 г. ЦК ВКП(б) наметил план коренной реконструкции южной металлургии на основе Криворожского железорудного района и донбасских углей. В 1930 г. аналогичное решение было вынесено в отношении второй металлургической базы страны — Урала, где практически заново строилась мощная на основе всех современных достижений техники металлургическая промышленность, на основе железорудных месторождений Урала и углей Кузнецкого бассейна. В результате героических усилий советского народа под руководством нашей партии во главе с товарищем Сталиным уже в 1934 г. выплавка чугуна достигла 10,5 млн. т, а стали 9,6 млн. т. К концу второй пятилетки выплавка чугуна составила 14,7 млн. т, а стали 18 млн. т, и Советский Союз по размерам выплавки чугуна и стали занял одно из первых мест в мировой металлургии.

¹ В. И. Ленин, Соч., т. XVI, стр. 557.

В результате за такой короткий сравнительно срок наша страна превратилась из отсталой аграрной в страну высоко индустриальную.

Подавляющая масса выплавляемого чугуна и железа нашей новой металлургической промышленностью перерабатывалась в качественные стали. Наличие в нашей стране богатейших месторождений хрома (Урал), марганца (Чиатуры, Южный Урал, Никополь), никеля (Южный Урал, Кольский полуостров, Норильск) создавало исключительные возможности в этом отношении. Созданные советскими учёными и техниками многочисленные новые образцы качественных сталей с самыми разнообразными свойствами дали возможность создать лучшие образцы современной техники. Паровозы и автомобили, турбины и станки, шагающие экскаваторы и каркасы высотных зданий Москвы, танки и орудия и многое другое сделаны из качественных сталей отечественной промышленности.

Особенно приходится подчеркнуть выдающуюся роль угольно-металлургической базы на Востоке (Урал, Сибирь) в годы Великой Отечественной войны. Мощный Урало-Кузнецкий металлургический комбинат оказался главным арсеналом военной техники. Наша Советская Армия, разгромившая сильного и коварного врага — империалистическую Германию, была вооружена лучшими образцами военной техники, изготовленной в основном из уральской высококачественной стали.

За годы Великой Отечественной войны происходило развитие новых металлургических районов в республиках Средней Азии и Казахстане: месторождения руд и угля.

В годы послевоенной пятилетки была восстановлена и значительно расширена металлургическая промышленность Юга страны, действующая в период временной оккупации этих районов.

Такие же разительные достижения имеют место и в области цветной металлургии. Алюминий, магний, никель, свинец, медь и другие цветные и так называемые редкие металлы являются необходимейшими добавками при получении качественных сталей. Сплавы алюминия являются основным материалом авиационной промышленности. Медь необходима прежде всего электротехнической промышленности.

Богатейшие источники сырья в ряде мест Союза обеспечивают всё увеличивающуюся выработку чёрных и цветных металлов.

В качестве источника сырья прежде всего необходимо назвать Урал, сокровищницу Советского Союза. Ему нет равного в мире по богатству различных минералов. Железорудные богатства Урала представлены самые разнообразные типы железных руд исключительной чистоты. Но кроме того, и что чрезвычайно важно, встречаются руды с добавками легирующих веществ (хрома, никеля, титана и ванадия), из которых непосредственно выплавляются высококачественные сорта специальных сталей. По хрому Урал

занимает первое место в мире. Весьма распространённые на Урале темнозелёные породы (дуниты) содержат в своём составе: магний, хром, никель, титан, ванадий, а также благородные металлы. Сернистые соединения цветных металлов: свинца, цинка, меди и более редких висмута, кобальта, кадмия — не только сырьё для получения этих металлов. Отходящие сернистые газы, получающиеся при переработке природных сульфидов, служат сырьём сернокислотной промышленности. В пегматитовых жилах находятся руды, содержащие вольфрам, ниобий, цирконий и др.

Остатками ранее существовавшего Пермского моря теперь являются разнообразные соли (калийные, магниевые, натриевые) Соликамска.

Кроме того, Урал богат ценнейшими неметаллическими ископаемыми, из которых готовится цемент, огнеупоры, керамика, стекло и разнообразные каменные строительные материалы.

Здесь же находятся богатейшие запасы топлива — нефть («Второе Баку») и уголь (Печорский).

На четыре тысячи километров протянулась цепь Уральских хребтов от островов Новой Земли на севере почти до Средней Азии на юге. Обычно с названием «Урал» связывают лишь незначительную территорию в районах Златоуста и Свердловска. Здесь-то и находятся все известные сейчас нам колоссальные богатства. А остальная, несравненно большая часть Урала, ещё неизвестная нам, единая в своём геологическом прошлом, также ведь таит в своих недрах разнообразные богатства. Урал здесь взят в качестве примера. Во многих других местах нашей необъятной страны имеются крупнейшие сырьевые районы. Горнорудный Алтай богат полиметаллическими рудами цветных металлов, Кольский полуостров по разнообразию своих богатств не имеет равного в мире. Здесь медь, никель, фосфор, алюминий, титан, ниобий и многие другие редкие элементы. Многие районы Средней Азии и Кавказа богаты ценнейшим сырьём. Большая часть мировых запасов марганца находится на Кавказе (в ЧИАТУРАХ). Необъятные просторы нашей Сибири и Дальнего Востока ещё только изучаются. В Сибири теперь добывается не только золото, но и олово, вольфрам и многие редкие и редчайшие элементы.

Наша необъятная страна в своих недрах таит все элементы и в таком количестве, что их добыча и переработка могут быть организованы в любых размерах, обеспечивающих развитие всё возрастающей потребности нашего народа и его обороны.

§ 2. Химическая промышленность

Химическая промышленность является источником плодородия и сырьевой базой различных отраслей промышленности. Законы о послевоенных пятилетках проникнуты сталинской заботой о дальнейшем росте благосостояния трудящихся нашей страны. Промышленность должна вырабатывать всё больше продуктов питания

и товаров широкого потребления. Сельское хозяйство должно производить больше зерна, технических культур и сырья для текстильной промышленности. Повышение же урожаев требует возврата почве израсходованных ею питательных веществ — азота, фосфора и калия. По данным академика Д. Н. Прянишникова, при урожае в Союзе в 8 млрд. пудов зерна ежегодный вынос из почвы калия составит 6,4 млн. *т* в пересчёте на K_2O . Примерно только половина этого количества покрывается за счёт навоза и различных промышленных отходов. Около 3 млн. *т* необходимо внести в почву в виде калийных солей, чтобы восстановить плодородие почвы.

В таблице 51 показано, какое количество основных питательных элементов выносят растения из почвы с 1 *т* зерна, хлопка-волокна или сена или 10 *т* картофеля или свёклы.

Таблица 51

Продукт	Калий	Азот	Фосфор
	в килограммах		
Рожь	26,0	23,0	13,7
Картофель	81,2	39,5	18,0
Свёкла	60,3	29,0	9,7
Хлопок (волокно)	120,0	200,0	75,0
Сено луговое	18,0	17,0	7,0

Чтобы почва не истощалась и могла давать хороший урожай, помимо всех прочих условий, как, например, обработка, чистосортные семена, полив и др., почве нужно возвращать все эти питательные вещества в виде азотных, фосфорных и калийных солей (минеральных удобрений).

При правильном внесении в почву 1 *т* азота в виде минерального удобрения можно получить увеличение урожая хлопка-сырца на 20—25 *т*.

От увеличения вносимых в почву удобрений непосредственно зависит урожай. В качестве примера приводятся в таблице 52 данные по динамике урожая сахарной свёклы в одном нашем южном районе.

Таблица 52

В ц/га	1932	1935	1938	1940
Средний урожай . . .	82	192	349	471
Количество удобрений .	3,4	4	11,9	14,5

За годы сталинских пятилеток была заложена основа нашей химической промышленности. Уже в 1940 г. производство супер-

фосфата было увеличено по сравнению с 1913 г. в 66 раз. Заново была создана мощная азотная и калийная промышленность. В годы Великой Отечественной войны промышленность минеральных удобрений сильно пострадала. Для восстановления и строительства новых туковых заводов капиталовложения за одну послевоенную пятилетку превышают вложения трёх предыдущих пятилеток. Это дало возможность увеличить производство в 1950 г. всех видов удобрений по сравнению с довоенным 1940 г. почти в два раза. Строительство новых туковых заводов осуществлено непосредственно в районах потребления удобрений. Так, в Средней Азии, являющейся крупнейшим районом технических культур и прежде всего хлопка, построены новые суперфосфатные заводы, перерабатывающие местные фосфориты Кара-Тау. Освоение этого богатейшего месторождения было начато ещё в годы Великой Отечественной войны колхозным крестьянством методом народных строек. В этом же районе на базе сильно возросшей за время войны мощности гидростанций построены новые заводы синтетических азотных удобрений.

Новые земледельческие районы Сибири, созданные в основном после Октябрьской революции и сильно расширенные в годы Великой Отечественной войны, теперь получают минеральные удобрения с вновь построенных там заводов.

На Украине и в Белоруссии наряду с восстановлением действовавших до войны построены новые заводы, удовлетворяющие потребности зернового и свеклосахарного хозяйства этих районов.

На вновь выстроенных в годы послевоенной пятилетки комбинатах теперь выпускаются более высокого качества минеральные удобрения с большим содержанием полезного вещества (двойной суперфосфат). Минеральные удобрения (селитры, суперфосфат) на этих заводах выпускаются в гранулированном виде, что предохраняет их от слеживания и повышает эффективность действия в почве. Выпуск нового вида кальциевой селитры обеспечивает не только внесение в почву связанного азота, но и кальция, что также важно в связи с улучшением структуры почв. Промышленность связанного азота вырабатывает разнообразный ассортимент различных минеральных солей, употребляющихся в качестве азотных удобрений в сельском хозяйстве, в зависимости от характера культуры и почвы:

1. Аммиачные азотные удобрения — сульфат и хлорид аммония: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4Cl .

2. Аммиачнонитратные удобрения: аммиачная селитра NH_4NO_3 и нитратсульфат аммония $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

3. Амидные удобрения, главным образом в виде мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и меньше цианмида кальция CaCN_2 .

4. Нитратные удобрения в виде синтетических селитр: натронной NaNO_3 , калийной KNO_3 , кальциевой $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Азотная промышленность, работающая на основе синтеза аммиака из азота воздуха и водорода воды, естественно, обеспечена

геограниченными возможностями сырья. Однако для неё требуется большое количество электроэнергии. Большое число действующих мощных гидроэлектростанций Союза в ближайшее время пополнится ещё более мощными, строящимися на наших больших реках. Поэтому в ближайшей перспективе эта отрасль промышленности будет ещё больше развиваться (рис. 137).

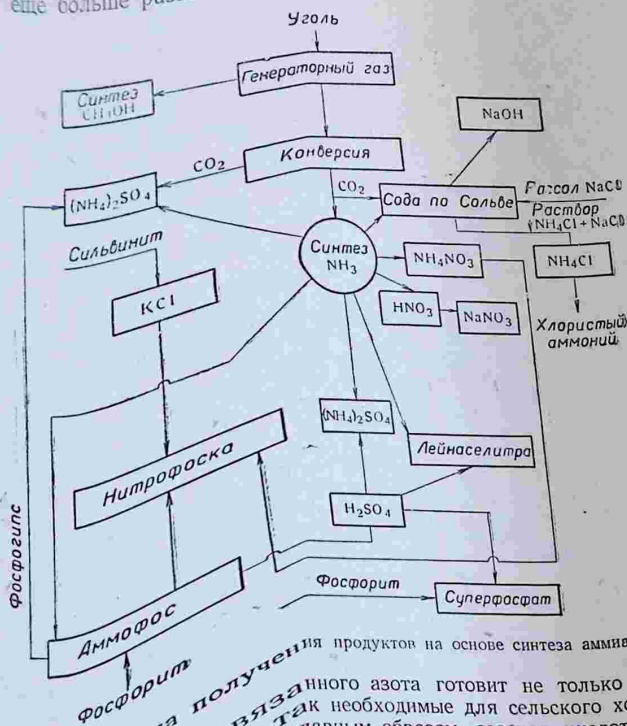


Рис. 137. Схема получения продуктов на основе синтеза аммиака.

Промышленность связанного азота готовит не только азотные минеральные вещества, а главным образом, азотная кислота, Аммиачная селитра, а также необходимые для сельского хозяйства. Аммиачная селитра, а также необходимые для сельского хозяйства, батывающаяся на этих заводах в качестве полупродукта, являющегося необходимым при изготовлении всех видов минеральных веществ. Поэтому этот вид производства в одинаково необходим как в мирное, так и военное время. В годы Великой Отечественной войны разгром многочисленных вражеских дивизий советских армий, а для этого требовалось огромное количество бомб и снарядов, снаряжённых взрывчатыми веществами, приготавливаемыми с применением азотной кислоты.

Промышленность фосфорных удобрений ежегодно увеличивает производство фосфорсодержащих удобрений: суперфосфата (простого и двойного), термофосфатов, аммофосов, а также кормового преципитата. В разных местах Союза имеются месторождения фосфорсодержащего сырья в виде фосфоритов. Наиболее мощное из них на юге Казахстана месторождение Кара-Тау, как указывалось, было освоено в годы Великой Отечественной войны. После Великой Октябрьской социалистической революции в центральной части Кольского полуострова было открыто самое крупное в мире Хибинское месторождение. За годы сталинских пятилеток по инициативе и при непосредственном руководстве С. М. Кирова было создано производство апатита за полярным кругом и построен город, носящий имя С. М. Кирова — Кировск.

В теле Хибинского массива залегает Кукиевумчорр — Юкспорское апатитовое месторождение. Апатит, называемый «минералом плодородия», входит в состав породы, в которой наряду с главной массой апатита (70—75%) содержится также нефелин (15—20%), а также другие минералы, включающие титан, цирконий, торий и редкоземельные элементы.

Мощность пластов апатитовой породы на месторождении достигает очень больших размеров и колеблется от 60 до 160 м при длине в несколько километров. Содержание в руде P_2O_5 очень высокое и достигает 25—30%, а в процессе обогащения происходит выделение так называемого апатитового концентрата, состоящего в основном из апатита $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$. Этот продукт является сырьём для производства фосфорных удобрений, в нём содержание P_2O_5 ещё более высокое и достигает 40—45%.

Апатитовый концентрат перерабатывается на многих заводах Союза; он также в большом количестве вывозится за границу через незамерзающий Мурманский порт. При обогащении апатитовой руды в виде «хвостов» получается нефелиновый концентрат, в котором содержится до 75% нефелина — $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 25H_2O$. В состав нефелина, кроме 44% кремнезёма, входит 34% окиси алюминия и 22% щелочей. Кроме того, в состав нефелинового концентрата входит около 2,5% окисей титана и циркония.

Из нефелинового концентрата в результате химической переработки выделяют окись алюминия, из которой электрохимически получают металлический алюминий.

Из отходов готовят натриево-калийные шлоны для стекольной промышленности и портландцемент.

Нефелин также применяется в резиновой промышленности в качестве наполнителя взамен угольной сажи.

Казивийная промышленность заново создана за годы сталинских пятилеток. Границы этих природных месторождений казивийной солей в одном из районов юго-восточной части Мурманской области достигают 100 км в длину и 10 км в ширину. При содержании казивийной соли в руде до 45%, а наиболее высокое содержание казивийной соли в руде достигает 60%.

При общей мощности карналлитовой зоны в среднем 60—70 м на долю карналлитовой породы приходится 45—50%, остальное составляет каменная соль, которая в процессе переработки отделяется. Карналлит является двойной солью хлоридов калия и магния ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Из него не только выделяется хлорид калия, который употребляется в качестве калийного удобрения, но карналлит является также сырьём для получения металлического магния. Хлорид калия получается и при переработке сильвинита, являющегося природной смесью хлоридов калия и натрия.

Месторождение сильвинитового типа находится в Прикарпатье. Сильвинит этого месторождения перерабатывается на Колушском и Стебниковском комбинатах.

Ещё в 1930 г. на стыке двух среднеазиатских республик, юго-восточнее Гузара, на огромной площади обнаружены калийные соли сильвинитового типа. В Окуз-Булакском месторождении мощность пластов достигает нескольких метров толщины, а содержание KCl в отдельных случаях достигает 50%.

Заслуживают исключительного внимания калийные месторождения Западного Казахстана. Проводившиеся в 1936—1938 гг. исследования под руководством автора настоящего учебника установили наличие здесь калийных солей сульфатного типа.

Месторождения сульфатных калийных солей представляют большой интерес для сельского хозяйства. В качестве калийных удобрений сульфаты предпочтительнее хлоридов. Под многие ценные технические культуры нельзя вносить хлорид калия как удобрение, так как последний снижает их качество. Самое же главное — длительное внесение в почву хлоридов в качестве удобрения влечёт к ухудшению её структуры в связи с вымыванием почвенного кальция. Внесение калия в виде сульфатов, наоборот, способствует сохранению кальция в почве.

Другие природные соли, в частности сульфат и хлорид натрия, являются также сырьём для химической промышленности. Поваренная соль является одним из распространённых продуктов. Её валовое потребление для пищевых и хозяйственных целей в год на душу населения составляет около 20 кг (в том числе 8—10 кг для пищевых целей). Промышленность щелочей (каустика, соды) в качестве источника натрия применяет хлорид натрия.

Огромные количества поваренной соли (в виде каменной и самосадочной) добываются в различных местах Союза: в Донбассе, озёрах Индер и Баскунчак, Илецкой Защите (Чкаловская обл.), в Прикарпатье, в Приаралье, Крыму, озёрах Кулундинской степи и других местах.

Сульфат натрия — необходимейший продукт для многих отраслей промышленности, в частности для получения соды, в качестве заменителя соды в стекольной промышленности, при производстве бумаги и целлюлозы и др. Кроме того, использование природного сульфата возможно по комплексному методу, при котором сульфат натрия разлагается аммиаком и углекислотой.

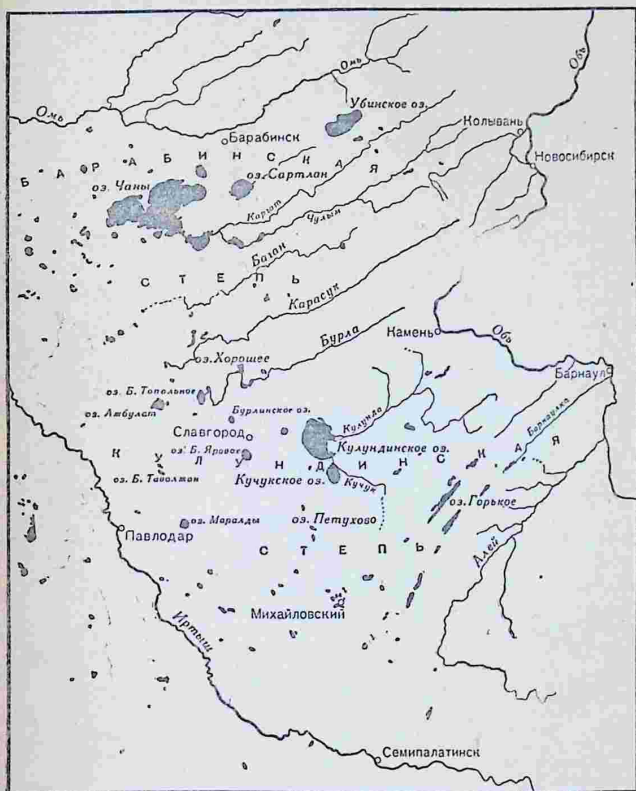


Рис. 138. Карта Барабинской и Кулундинской степей.

В результате такой переработки будет получаться сода и азотные удобрения в виде сульфата аммония.

Месторождением природного сульфата является залив Каспийского моря Кара-Богаз-Гол. Насыщенные солями воды (рапа) этого залива при понижении осенью температуры ниже 5° выделяют кристаллогидрат состава $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, называемый мирабилитом. На дне залива в это время накапливается мирабилит в виде рыхлого пласта кристаллов. Их сбор возможен при помощи специальных плавающих засасывающих механизмов. В ветреное время след-

ствие прибоа на берегах оказываются большие выбросы мирабилита, который остаётся только собрать. Обезвоженный мирабилит в виде сульфата Na_2SO_4 направляется к местам переработки.

Большие скопления сульфата натрия находятся в Сибири и на севере Казахстана. На территории Кулундинской и Барабинской степей находится много минерализованных озёр (сульфатных, хлоридных, натрия и магния, а также содовых) (рис. 138).

Значительные количества сульфата содержатся также в озёрах Семипалатинской, Красноярской, Бийской и других областей.

Природные месторождения сульфата натрия служили основной базой щелочей в период Великой Отечественной войны. При временной оккупации Донбасса, где была сосредоточена основная содовая промышленность, пришлось построить сеть небольших содовых заводов на основе способа Леблана. Ещё Д. И. Менделеев писал: «Там, где есть природная глауберова соль, Леблановский способ по своей простоте едва ли заменим другим».

Большое значение для получения щелочей имели природные месторождения соды на востоке Кулундинской степи. В период Великой Отечественной войны здесь была организована добыча природной соды в большом масштабе.

Этим кратким перечнем даны лишь отдельные примеры того, как богат наш Союз разнообразными ископаемыми: топливом, рудами, минералами, солями.

Созданная преимущественно за годы сталинских пятилеток, химическая и металлургическая промышленность в настоящее время способна полностью удовлетворить разнообразные запросы народного хозяйства и обеспечить обороноспособность нашей родины.

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Русское название	Символ	Порядковый номер системы Менделеева	Атомный вес	Латинское название	Значение слова
Азот	N	7	14,008	Нитрогениум	Порождающий се- литру (с греч.)
Актиний . . .	Ac	89	227,05	Актиниум	Лучистый (с греч.)
Алюминий . .	Al	13	26,97	Алюминиум	Квасцы (с лат.)
Америций . .	Am	95	241	Америциум	От слова Америка
Аргон	Ar	18	39,944	Аргонум	Ленивый (с греч.)
Астатин . . .	At	85	211	Астатум	Астатос (с греч.) неустойчивый
Афиний . . .	Ap	99	248	Афиниум	В честь богини Афины
Барий	Ba	56	137,36	Барииум	Тяжелый (с греч.)
Бериллий . .	Be	4	9,02	Бериллиум	Сладкий (с греч.)
Берклий . . .	Bk	97	243	Берклиум	От названия города в США
Бор	B	5	10,82	Борум	Бура (с араб.)
Бром	Br	35	79,916	Бромум	Удушливый (с греч.)
Ванадий . . .	V	23	50,95	Ванадиум	Ванадис — богиня счастья (сканд.)
Висмут	Bi	83	209,00	Висмутум	Белое вещество (с нем.)
Водород . . .	H	1	1,008	Гидрогениум	Рождающий воду (с греч.)
Вольфрам . .	W	74	183,92	Вольфрамум	Волчья пена (с нем.)
Гадолиний . .	Gd	64	156,9	Гадолиниум	Назван в честь Гадолина
Галлий	Ga	31	69,72	Галлиум	От Галлия — древ- нее название Франции
Гафний	Hf	72	178,6	Гафниум	Гафнияль — древ- нее название Копенгагена
Гелий	He	2	4,003	Гелиум	Солнце (греч.)
Германий . . .	Ge	32	72,60	Германиум	От слова Германия
Гольмий . . .	Ho	67	164,94	Гольмиум	От Гольмия — лат. название Сток- гольма
Диспрозий . .	Dy	65	162,46	Диспрозиум	Труднодоступный (с греч.)
Европий	Eu	63	152,00	Европиум	От слова Европа
Железо	Fe	26	55,85	Феррум	Крепость (с лат.)
Золото	Au	79	197,2	Аурум	Утренняя заря (с лат.)
Индий	In	49	114,76	Индиум	Назван от индиго- синей линии в его спектре
Йод	J	53	126,92	Йодум	Фиалка (с греч.)

Русское название	Символ	Порядковый номер системы Менделеева	Атомные веса	Латинское название	Значение слова
Иридий . . .	Ir	77	193,10	Иридий	Радужный (с лат.)
Иттербий . .	Yb	70	173,04	Иттербий	От местечка Иттерби в Швейцарии
Иттрий . . .	Yt	39	88,92	Иттрий	От первой половины слова Иттербий
Кадмий . . .	Cd	48	112,41	Кадмий	От Кадмея (с греч.), окисъ цинка, из которой был выделен
Калий . . .	K	19	39,096	Калий	Щёлочь — алкали (с араб.)
Калифорний .	Cf	98	244	Калифорний	От названия штата в США
Кальций . .	Ca	20	40,08	Кальций	Известь (с лат.)
Лютеций . .	Lu	71	174,99	Лютеций	От древнего названия Парижа
Кислород . .	O	8	16,000	Оксиген	Порождающий кислоте
Кобальт . . .	Co	17	58,94	Кобальт	От Кобальд — злой горный дух (сканд.)
Кремний . .	Si	14	28,06	Силиций	Кремень (с лат.)
Криптон . .	Kr	36	83,70	Криптон	Скрытый (с греч.)
Ксенон . . .	Xe	54	131,30	Ксенон	Чужестранец (с греч.)
Кюрий . . .	Cm	96	242	Кюрий	Назван в честь Кюри
Лантан . . .	La	57	198,92	Лантан	Спрятанный (с греч.)
Литий . . .	Li	3	6,94	Литий	Выделенный из камня (с греч.)
Магний . . .	Mg	12	24,32	Магний	От Магнезия (название области в древней Греции)
Марганец . .	Mn	25	54,93	Манган	От лат. магнес — магнит, по внешн. сходству с магнитным железняком
Медь	Cu	29	63,54	Купрум	От острова Кипр, богатого медью
Молибден . .	Mo	42	95,95	Молибден	Чёрные минералы (с греч.)
Мышьяк . . .	As	33	74,91	Арсеник	Сильный (с греч.)
Натрий . . .	Na	11	22,997	Натрий	Сода (с лат.)
Неодимий . .	Nd	60	144,27	Неодим	Новый близнец
Неон	Ne	10	20,183	Неон	Новый (с греч.)
Нептуний . .	Np	93	237	Нептуний	По названию планеты Нептун

Русское название	Сим- вол	Порядко- вый номер системы Менделеева	Атом- ные веса	Латинское название	Значение слова
Никель	Ni	28	58,69	Никколум	Негодный (с нем.)
Ниобий	Nb	41	92,91	Ниобиум	От Ниобеи — до- чери Тантала (встречается сов- местно с танта- лом)
Олово	Sn	50	118,70	Станнум	Стойкий (с лат.)
Осмий	Os	76	190,2	Осмиум	Запах (с греч.)
Палладий . . .	Pd	46	106,7	Палладиум	От Паллады — бо- гиня мудрости
Платина	Pt	78	195,23	Платиниум	Похожая на се- ребро (с испанск.)
Плутоний . . .	Pu	94	239	Плутониум	По названию пла- неты Плутон
Полоний	Po	84	210	Полониум	От Полония — Польша
Празеодимий .	Pr	59	140,92	Празеодимиум	Зелёный двойник (с греч.)
Прометий . . .	Pm	61	147	Прометиум	От Прометей (с греч.)
Протактиний .	Pa	91	231	Протактиниум	Более лучистый (с греч.)
Радий	Ra	88	226,05	Радium	Лучистый (с лат.)
Радон	Rn	86	222	Радоннум	От слова радий
Рений	Re	75	186,31	Рениум	Лат. назв. р. Рейн
Родий	Rh	45	102,91	Родиум	Красновато-розо- вый (по цвету солей, с греч.)
Ртуть	Hg	80	200,61	Гидраргирум	Жидкое серебро (с греч.)
Рубидий	Rb	37	85,48	Рубидиум	Назван от темно- красных линий в его спектре (с греч.)
Рутений	Ru	44	101,70	Рутениум	От латинизирован- ного названия России — «Рутения»
Самарий	Sm	62	150,43	Самариум	Выделен из мине- рала самарскита, назв. в честь рус- ского горного инж. В. Е. Са- марского
Свинец	Pb	82	207,21	Плюмбум	Свинец (с лат.)
Селен	Se	34	78,96	Селенум	Луна — спутник Теллура (земля) (с греч.), так как всегда встре- чается вместе с теллуrom

Русское название	Символ	Порядковый номер системы Менделеева	Атомные веса	Латинское название	Значение слова
Сера	S	16	32,066	Сульфур	Светложёлтый (с лат.)
Серебро	Ag	47	107,88	Аргентум	Белый, светлый (с лат.)
Скандий	Sc	21	45,10	Скандиум	От слова Скандинавия
Стронций . . .	Sr	38	87,63	Стронциум	От местности Стронция в Шотландии
Сурьма	Sb	51	121,76	Стибиум	Сурьмяный блеск (с греч.)
Таллий	Tl	81	204,39	Таллиум	«Зелёная ветвь» (с греч.) в его спектре
Тантал	Ta	73	180,88	Танталум	Назван по имени Тантала из греч. мифологии
Технеций . . .	Tc	43	99	Технециум	Технетос (с греч.) — искусственный
Теллур	Te	52	127,61	Теллуриум	Земля (с лат.)
Тербий	Tb	65	159,2	Тербиум	От местечка Иттерби в Швейцарии
Титан	Ti	22	47,90	Титаниум	В честь греч. мифологического героя Титана
Торий	Th	90	232,12	Ториум	Тор — высшее божество из скандинавской мифологии
Тулий	Tu	69	169,40	Туллиум	От Туле (с греч.) — в древности название земли Норвегии
Углерод	C	6	12,010	Карбониум	Уголь (с лат.)
Уран	U	92	238,07	Ураниум	Назван по имени планеты Уран
Франций	Fr	87	223	Франциум	В честь Франции
Фосфор	P	15	30,98	Фосфорус	Светоносный (с греч.)
Фтор	F	9	19,00	Флюор	Разрушающий (с греч.)
Хлор	Cl	17	35,457	Хлорум	Жёлто-зелёный (с греч.)
Хром	Cr	24	52,01	Хромium	Краска (с греч.)
Центурий . . .	Ct	100	248	Центуриум	Сотый

Русское название	Символ	Порядковый номер системы Менделеева	Атомные веса	Латинское название	Значение слова
Цезий	Cs	55	132,91	Цезиум	Назван за голубые линии в его спектре
Церий . . .	Ce	58	140,13	Цериум	Назван по имени планеты Цереры
Цинк	Zn	30	65,38	Цинкум	Цинк (с нем.)
Цирконий . .	Zr	40	91,22	Цирконий	Золотистый (с араб.)
Эрбий	Er	68	167,2	Эрбиум	Так же, как и тербий

СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Декады по распространению	Проценты (по весу)	
I	O (49,13); Si (26)	
II	Al (7,45); Fe (4,2); Ca (3,25); Na (2,4); Mg (2,35); K (2,35); H (1)	
III	Ti (6,1); C (3,5)	10 ⁻¹
IV	Mn (9); P (8); S (5); Cl (4,8); N (4); Sr (4); Ba (3,9); Rb (3,1); F (2,7); Cr (2); Zr (2); V (1,5); Ni (1); Cu (1)	10 ⁻²
V	W (6,9); Li (6,5); Zn (5); Co (4); Sn (4); Ir (3); Pb (1,6); Mo (1,5); Th (1,3)	10 ⁻³
VI	Ge (7); Cs (7); Be (6); Sc (6); As (5); U (4); Ar (4); Hf (3,2); Ce (3,1); B (3); Nd (1,8); Br (1,5); Ga (1)	10 ⁻⁴
VII	La (7); Yb (7); Dy (7); Gd (7); Sm (7); Er (6); Se (6); Sb (5); Cd (5); Pr (5); Nb (3,2); J (3); Ta (2,4); Lu (1,5); Ho (1,2); Tu (1); Tb (1); In (1); Bi (1); Tl (1); Ag (1)	10 ⁻⁵
VIII	Hg (7); Ru (5); Os (5); Po (5); Eu (2); Pd (1); Te (1); He (1)	10 ⁻⁶
IX	Pt (5); Au (5); Ne (5); Rh (1); Ir (1); Re (1)	10 ⁻⁷
X—XIII	Kr (2·10 ⁻⁸); Xe (3·10 ⁻⁹); Ra (2·10 ⁻¹⁰); Pa (7·10 ⁻¹¹)	

ИЗОТОПЫ УСТОЙЧИВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Атомный номер z	Химический символ	Массовое число A	Относитель- ное содер- жание, %	Атомный номер z	Химический символ	Массовое число A	Относитель- ное содер- жание, %
1	H	1	99,98	22	Ti	46	7,95
1	D	2	0,02	22	Ti	47	7,75
2	He	3	0,0001	22	Ti	48	73,45
2	He	4	100	22	Ti	49	5,51
3	Li	6	7,5	22	Ti	50	5,34
3	Li	7	92,5	23	V	51	100
4	Be	9	100	24	Cr	50	4,49
5	B	10	18,83	24	Cr	52	83,77
5	B	11	81,17	24	Cr	53	9,43
6	C	12	98,9	24	Cr	54	2,31
6	C	13	1,1	25	Mn	55	100
7	N	14	99,62	26	Fe	54	5,84
7	N	15	0,38	26	Fe	56	91,68
8	O	16	99,76	26	Fe	57	2,17
8	O	17	0,04	26	Fe	58	0,31
8	O	18	0,20	27	Co	59	100
9	F	19	100	28	Ni	58	69,18
10	Ne	20	90,00	28	Ni	60	25,82
10	Ne	21	0,27	28	Ni	61	0,97
10	Ne	22	9,73	28	Ni	62	3,28
11	Na	23	100	28	Ni	64	0,75
12	Mg	24	77,4	29	Cu	63	69,48
12	Mg	25	11,5	29	Cu	65	30,52
12	Mg	26	11,1	30	Zn	64	48,89
13	Al	27	100	30	Zn	66	27,81
14	Si	28	92,28	30	Zn	67	4,07
14	Si	29	4,67	30	Zn	68	18,61
14	Si	30	3,05	30	Zn	70	0,5
15	P	31	100	31	Ga	69	61,2
16	S	32	95,06	31	Ga	71	38,8
16	S	33	0,74	32	Ge	70	21,2
16	S	34	4,18	32	Ge	72	27,3
16	S	36	0,014	32	Ge	73	7,9
17	Cl	35	75,43	32	Ge	74	37,1
17	Cl	37	24,57	32	Ge	76	6,5
18	A	36	0,307	33	As	75	100
18	A	38	0,061	34	Se	74	0,9
18	A	40	99,632	34	Se	76	9,5
19	K	39	93,38	34	Se	77	8,3
19	K (⁴⁰)	40	0,012	34	Se	78	24,0
19	K	41	6,61	34	Se	80	48,0
20	Ca	40	96,961	34	Se	82	9,3
20	Ca	42	0,64	35	Br	79	50,53
20	Ca	43	0,146	35	Br	81	49,47
20	Ca	44	2,065	36	Kr	78	0,35
20	Ca	46	0,003	36	Kr	80	2,01
20	Ca	48	0,185	36	Kr	82	11,534
21	Sc	45	100	36	Kr	83	11,531

Атомный номер z	Химический символ	Массовое число A	Относитель- ное содер- жание, %	Атомный номер z	Химический символ	Массовое число A	Относитель- ное содер- жание, %
36	Kr	84	57,100	50	Sn	114	0,8
36	Kr	86	17,472	50	Sn	115	0,4
37	Rb	85	72,8	50	Sn	116	15,5
37	Rb (β)	87	27,2	50	Sn	117	9,1
38	Sr	84	0,56	50	Sn	118	22,5
38	Sr	86	9,86	50	Sn	119	9,8
38	Sr	87	7,02	50	Sn	120	28,5
38	Sr	88	82,56	50	Sn	122	5,5
39	Y	89	100	50	Sn	124	6,8
40	Zr	90	48	51	Sb	121	56
40	Zr	91	11,5	51	Sb	123	44
40	Zr	92	22	52	Te	120	0,09
40	Zr	94	17	52	Te	122	2,43
40	Zr	96	1,5	52	Te	123	0,85
41	Nb	93	100	52	Te	124	4,59
42	Mo	92	15,8	52	Te	125	6,98
42	Mo	94	9,0	52	Te	126	18,70
42	Mo	95	15,7	52	Te	128	31,85
42	Mo	96	16,6	52	Te	130	34,51
42	Mo	97	9,5	53	I	127	100
42	Mo	98	23,8	54	Xe	124	0,093
42	Mo	100	9,6	54	Xe	126	0,088
44	Ru	95	5,68	54	Xe	128	1,90
44	Ru	98	2,22	54	Xe	129	26,23
44	Ru	99	12,81	54	Xe	130	4,07
44	Ru	100	12,70	54	Xe	131	21,17
44	Ru	101	16,98	54	Xe	132	26,96
44	Ru	102	31,34	54	Xe	134	10,54
44	Ru	104	18,27	54	Xe	136	8,95
45	Rh	103	100	55	Cs	133	100
46	Pd	102	0,8	56	Ba	130	0,101
46	Pd	104	9,3	56	Ba	132	0,097
46	Pd	105	22,6	56	Ba	134	2,42
46	Pd	106	27,2	56	Ba	135	6,59
46	Pd	108	26,8	56	Ba	136	7,81
46	Pd	110	13,5	56	Ba	137	11,32
47	Ag	107	51,9	56	Ba	138	71,66
47	Ag	109	48,1	57	La	139	100
48	Cd	106	1,215	58	Ce	136	0,193
48	Cd	108	0,875	58	Ce	138	0,250
48	Cd	110	12,39	58	Ce	140	88,48
48	Cd	111	12,75	58	Ce	142	11,07
48	Cd	112	24,07	59	Pr	141	100
48	Cd	113	12,26	60	Nd	142	25,95
48	Cd	114	28,86	60	Nd	143	13,9
48	Cd	116	7,58	60	Nd	144	22,6
49	In	113	4,5	60	Nd	145	9,2
49	In	115	95,5	60	Nd	146	16,5
50	Sn	112	1,1	60	Nd	148	6,8

Атомный номер z	Химический символ	Массовое число A	Относитель- ное содер- жание, %	Атомный номер z	Химический символ	Массовое число A	Относитель- ное содер- жание, %
60	Nd	150	5,95	72	Hf	178	27,13
62	Sm	144	3,16	72	Hf	179	13,85
62	Sm	147	15,07	72	Hf	180	35,14
62	Sm	148	11,27	73	Ta	181	100
62	Sm	149	13,87	74	W	180	0,13
62	Sm	150	7,47	74	W	182	26,41
62	Sm (α)	152	26,63	74	W	183	14,40
62	Sm	154	22,53	74	W	184	30,64
63	Eu	151	49,06	74	W	186	28,41
63	Eu	153	50,94	75	Re	185	38,2
64	Gd	152	0,2	75	Re	187	61,8
64	Gd	154	2,86	76	Os	184	0,018
64	Gd	155	15,61	76	Os	186	1,59
64	Gd	156	20,59	76	Os	187	1,64
64	Gd	157	16,42	76	Os	188	13,27
64	Gd	158	23,45	76	Os	189	16,14
64	Gd	160	20,87	76	Os	190	26,38
65	Tb	159	100	76	Os	192	40,96
66	Dy	158	0,1	77	Ir	191	38,5
66	Dy	160	0,1	77	Ir	193	61,5
66	Dy	161	21,1	78	Pt	192	0,8
66	Dy	162	26,6	78	Pt	194	30,2
66	Dy	163	24,8	78	Pt	195	35,3
66	Dy	164	27,3	78	Pt	196	26,6
67	Ho	165	100	78	Pt	198	7,2
68	Er	162	0,1	79	Au	197	100
68	Er	164	1,5	80	Hg	196	0,16
68	Er	166	32,9	80	Hg	198	10,12
68	Er	167	24,4	80	Hg	199	17,01
68	Er	168	26,9	80	Hg	200	23,21
68	Er	170	14,2	80	Hg	201	13,15
69	Tu	169	100	80	Hg	202	29,66
70	Yb	168	0,06	80	Hg	204	6,69
70	Yb	170	4,21	81	Tl	203	29,08
70	Yb	171	14,26	81	Tl	205	70,92
70	Yb	172	21,49	82	Pb	204	1,37
70	Yb	173	17,02	82	Pb	206	25,3
70	Yb	174	29,58	82	Pb	207	21,1
70	Yb	176	13,38	82	Pb	208	52,3
71	Lu	175	97,45	83	Bi	209	100
71	Lu (β)	176	2,55	90	Th (α)	232	100
72	Hf	174	0,18	92	U (α)	234	0,006
72	Hf	176	5,30	92	U (α)	235	0,72
72	Hf	177	18,47	92	U (α)	238	99,274

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМАХ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Слой		K	L		M		N		O
Главное квантовое число n		1	2		3		4		5
Орбиты		s	s	p	s	p	d	f	g
1	H	1							
2	He	2							
3	Li	2	1						
4	Be	2	2						
5	B	2	2	1					
6	C	2	2	2					
7	N	2	2	2					
8	O	2	2	2					
9	F	2	2	2					
10	Ne	2	2	2					
11	Na	2	2	2	1				
12	Mg	2	2	2	2				
13	Al	2	2	2	2	1			
14	Si	2	2	2	2	2			
15	P	2	2	2	2	2	1		
16	S	2	2	2	2	2	2		
17	Cl	2	2	2	2	2	2	1	
18	Ar	2	2	2	2	2	2	2	
19	K	2	2	2	2	2	2	2	1
20	Ca	2	2	2	2	2	2	2	2
21	Sc	2	2	2	2	2	2	2	2
22	Ti	2	2	2	2	2	2	2	2
23	V	2	2	2	2	2	2	2	2

Слой		K	L		M		N		O
Главное квантовое число n		1	2		3		4		5
Орбиты		s	s	p	s	p	d	f	g
24	Cr	2	2	6	2	2	2	2	2
25	Mn	2	2	6	2	2	2	2	2
26	Fe	2	2	6	2	2	2	2	2
27	Co	2	2	6	2	2	2	2	2
28	Ni	2	2	6	2	2	2	2	2
29	Cu	2	2	6	2	2	2	2	2
30	Zn	2	2	6	2	2	2	2	2

Слои		K		L		M			N			O
Главное квантовое число n		1		2		3			4			5
Орбиты		s		s	p	s	p	d	s	p	d	s
31	Ga	2		2	6	2	6	10	2	1		
32	Ge	2		2	6	2	6	10	2	2		
33	As	2		2	6	2	6	10	2	3		
34	Se	2		2	6	2	6	10	2	4		
35	Br	2		2	6	2	6	10	2	5		
36	Kr	2		2	6	2	6	10	2	6		
37	Rb	2		2	6	2	6	10	2	6		1
38	Sr	2		2	6	2	6	10	2	6		2
39	Y	2		2	6	2	6	10	2	6	1	2
40	Zr	2		2	6	2	6	10	2	6	2	2
41	Nb	2		2	6	2	6	10	2	6	4	1
42	Mo	2		2	6	2	6	10	2	6	5	1
43	Tc	2		2	6	2	6	10	2	6	6	1
44	Ru	2		2	6	2	6	10	2	6	7	1
45	Rh	2		2	6	2	6	10	2	6	8	1
46	Pd	2		2	6	2	6	10	2	6	10	
47	Ag	2		2	6	2	6	10	2	6	10	1

Слои		K		L		M			N				O			P
Главное квантовое число n		1		2		3			4				5			6
Орбиты		s		s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	s
48	Cd	2		2	6	2	6	10	2	6	10		2			
49	In	2		2	6	2	6	10	2	6	10		2	1		
50	Sn	2		2	6	2	6	10	2	6	10		2	2		
51	Sb	2		2	6	2	6	10	2	6	10		2	3		
52	Te	2		2	6	2	6	10	2	6	10		2	4		
53	J	2		2	6	2	6	10	2	6	10		2	5		
54	Xe	2		2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		
55	Cs	2		2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		1
56	Ba	2		2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		2
57	La	2		2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		2
58	Ce	2		2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2
59	Pr	2		2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	1	2
60	Nd	2		2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	1	2
61	Pm	2		2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	1	2
62	Sm	2		2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	1	2
63	Eu	2		2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	1	2

Продолжение

Слон		K		L			M			N				O				P
Главное квантовое число n		1		2			3			4				5				6
Орбиты		s		s	p		s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	g
64	Gd	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18
65	Tb	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18
66	Dy	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18
67	Ho	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18
68	Er	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18
69	Tu	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18
70	Yb	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18
71	Lu	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18
72	Hf	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18

Слон		K		L			M			N				O				P	Q
Главное квантовое число n		1		2			3			4				5				6	7
Орбиты		s		s	p		s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	g	h
73	Ta	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
74	W	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
75	Re	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
76	Os	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
77	Ir	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
78	Pt	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
79	Au	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
80	Hg	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
81	Tl	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
82	Pb	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
83	Bi	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
84	Po	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
85	At	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
86	Rn	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22

Слон		K		L			M			N				O				P	Q
Главное квантовое число n		1		2			3			4				5				6	7
Орбиты		s		s	p		s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	g	h
87	Fr	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
88	Ra	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
89	Ac	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
90	Th	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
91	Pa	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
92	U	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
93	Np	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
94	Pu	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
95	Am	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
96	Cm	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
97	Bk	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
98	Cf	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
99	Al	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22
100	Cl	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	22

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА I.

Введение. Атомно-молекулярное учение

	<i>Стр.</i>
§ 1. Вещество и энергия	3
§ 2. Явления физические и химические	4
§ 3. Химические реакции	5
§ 4. Основные законы химии	6
§ 5. Химические элементы	10
§ 6. Молекулярно-кинетическая теория строения вещества	14
§ 7. Атомы и молекулы	18
§ 8. Молекулярные и атомные веса	19
§ 9. Грамм-молекула, грамм-эквивалент, грамм-атом	23
§ 10. Химические обозначения и валентность элементов	24
§ 11. Вывод химических формул и расчёты по ним	27
§ 12. Химические уравнения	30

ГЛАВА II.

Строение вещества

§ 1. Открытие электронов	33
§ 2. Радиоактивность	35
§ 3. Открытие протонов, нейтронов и позитронов	40
§ 4. Изотопы	44
§ 5. Атом, его ядро и электронные оболочки	46
§ 6. Атомные модели	55
§ 7. Химическая связь	58
§ 8. Ковалентная связь	60
§ 9. Дипольные молекулы	62

ГЛАВА III.

Воздух. Кислород. Основные классы химических соединений

§ 1. Воздух	66
§ 2. Физические свойства воздуха	68
§ 3. Инертные газы	69
§ 4. Кислород	71
§ 5. Озон	75
§ 6. Основные классы неорганических соединений	76

ГЛАВА IV.

Водород. Химическая кинетика. Вода

§ 1. Водород, его получение и свойства	85
§ 2. Скорость химических процессов	88
§ 3. Вода, её свойства и применение	92
§ 4. Вода в природе	98
§ 5. Перекись водорода	102

ГЛАВА V.

Растворы

	<i>Стр.</i>
§ 1. Дисперсные системы	106
§ 2. Водные растворы	108
§ 3. Кристаллическое состояние вещества	112
§ 4. Коллоиды	118
§ 5. Свойства разбавленных растворов	121
§ 6. Определение молекулярного веса по понижению температуры замерзания	126

ГЛАВА VI.

Теория электролитической диссоциации

§ 1. Электролитическая диссоциация веществ	129
§ 2. Ионные реакции в растворах	135
§ 3. Диссоциация воды и водородный показатель	140
§ 4. Гидролиз солей	144
§ 5. Химические реакции и электрический ток	146

ГЛАВА VII.

Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева

§ 1. Попытки классификации элементов до Менделеева	153
§ 2. Периодический закон Д. И. Менделеева	155
§ 3. Периодическая система элементов	158
§ 4. Значение периодической системы элементов	160
§ 5. Дальнейшее развитие периодической системы элементов	163
§ 6. Рентгеновские спектры и атомный номер элемента	164
§ 7. Периодический закон в свете современных представлений	169

ГЛАВА VIII.

Галогены

§ 1. Общая характеристика галогенов	173
§ 2. Нахождение галогенов в природе	175
§ 3. Хлор	176
§ 4. Фтор, бром и йод	178
§ 5. Водородные и кислородные соединения хлора	182
§ 6. Окислительно-восстановительные реакции	186

ГЛАВА IX.

Элементы VI группы

§ 1. Общая характеристика	191
§ 2. Сера	—
§ 3. Сероводород	195
§ 4. Кислородные соединения серы	198
§ 5. Катализ	203

ГЛАВА X.

Элементы группы азота

§ 1. Общая характеристика	206
§ 2. Азот и его нахождение в природе	—
§ 3. Соединения азота	209
§ 4. Комплексные соединения	216
§ 5. Фосфор в природе. Минеральные удобрения	224
§ 6. Фосфор и его соединения	226
§ 7. Мышьяк, сурьма и висмут	229

ГЛАВА XI. Углерод и его соединения

§ 1. Углерод в природе	1
§ 2. Неорганические соединения углерода	2
§ 3. Органические соединения углерода	3
§ 4. Углеводороды	4
§ 5. Спирты	5
§ 6. Углеводы	6
§ 7. Ароматические углеводороды	7
§ 8. Амины, аминокислоты и амиды кислот	8
§ 9. Белковые вещества	9
§ 10. Промышленность органического синтеза	10

ГЛАВА XII.

Кремний. Бор

§ 1. Кремний и его соединения	1
§ 2. Применение силикатов	2
§ 3. Бор	3

ГЛАВА XIII.

Металлы, их общие свойства. Сплавы

§ 1. Нахождение металлов в природе	1
§ 2. Основные способы получения металлов	2
§ 3. Физические свойства металлов	3
§ 4. Химические свойства металлов. Коррозия	4
§ 5. Сплавы и их свойства	5

ГЛАВА XIV.

Щелочные металлы

§ 1. Нахождение в природе и общая характеристика	1
§ 2. Получение щелочных металлов и их свойства	2
§ 3. Химические соединения щелочных металлов	3

ГЛАВА XV.

Щелочно-земельные металлы. Магний

§ 1. Общая характеристика	1
§ 2. Получение металлов и их свойства	2
§ 3. Химические соединения магния и кальция	3

ГЛАВА XVI.

Элементы III группы. Алюминий и редкоземельные металлы

§ 1. Алюминий	1
§ 2. Редкоземельные металлы	2

ГЛАВА XVII.

Важнейшие металлы побочных подгрупп

§ 1. Медь, серебро и золото	1
§ 2. Цинк, кадмий и ртуть	2
§ 3. Олово и свинец	3
§ 4. Хром и марганец	4

ГЛАВА XVIII.

Редкие металлы

	Стр.
§ 1. Рубидий и цезий	350
§ 2. Бериллий	351
§ 3. Титан и цирконий	352
§ 4. Торий	353
§ 5. Ванадий	355
§ 6. Ниобий и тантал	356
§ 7. Молибден	357
§ 8. Вольфрам	358
§ 9. Рений	—
§ 10. Уран	359

ГЛАВА XIX.

Железо и другие металлы VIII группы

§ 1. Железо и важнейшие его соединения	362
§ 2. Металлургия железа	364
§ 3. Кобальт и его соединения	371
§ 4. Никель и его соединения	374
§ 5. Металлы платиновой группы	376

ГЛАВА XX.

Ядерные превращения, искусственные элементы и атомная энергия

§ 1. Ядерные превращения	383
§ 2. Искусственные элементы	393
§ 3. Атомная энергия	399

ГЛАВА XXI.

Металлургические и химические производства Союза ССР и их природная сырьевая база

§ 1. Metallургия	403
§ 2. Химическая промышленность	405
Приложения	413—424

Редактор *Г. В. Дмитриенко*

Техн. редактор *Н. Н. Махова*

Подписано к печати 5/II 1953 г. А-00605. Бумага 60×92¹/₂. Бумажных листов 13,375. Печатных листов 26,75. Учётно-издат. листов 27,2. Тираж 25 тыс. экз. Цена без переплёта 8 р. 15 к. Переплёт бумажный 80 к., коленкоровый 1 р. 50 к.

Отпечатано с матриц Книжной фабрики им. Фрунзе экрполиграфиздата при Совете Министров УССР в 4-й типографии Углетехиздата МУП СССР, Харьков, ул. Энгельса, 11, Зак. 300.

Цена 8 р. 95 к.